

## 안산지역 대기 중 다이옥신 및 dl-PCBs의 오염특성 조사 Concentration and Gas-particle Partition of PCDDs/Fs and dl-PCBs in the Ambient Air of Ansan Area

허종원\* · 김동기 · 송일석 · 이강웅<sup>1)</sup>

경기도보건환경연구원, <sup>1)</sup>한국외국어대학교 환경학과

(2010년 4월 16일 접수, 2010년 7월 15일 수정, 2010년 8월 30일 채택)

Jong-Won Heo\*, Dong-Gi Kim, Il-Seok Song and Gangwoong Lee<sup>1)</sup>

*Gyeonggi-do Institute of Health and Environment,*

<sup>1)</sup>*Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies*

(Received 16 April 2010, revised 15 July 2010, accepted 30 August 2010)

### Abstract

After establishment of Banwol industrial complex in 1987, Ansan city becomes the largest industrial sector development in Gyeonggi-do, Korea. As the population and industrial activity grow over this region, toxic air pollutants, particularly POPs (Persistent Organic Pollutants) from various emission sources have been major public concerns. Air samples for POPs monitoring were collected at the industrial sites (A<sub>2</sub>), residential sites (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>), commercial site (C), and rural/remote site (D) of the area of Ansan during 2008 with a prolonged industrial sampling site A<sub>1</sub> from 2001 to 2008. All samples were analysed for 2,3,7,8 substituted-polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans (PCDD/Fs) and dioxin like polychlorinated diphenyls (dl-PCBs).

In site A<sub>1</sub>, a steady decline of their concentrations from 2003 to 2008 was observed due to the reinforced emission guideline from waste incinerators. The average concentration of the PCDD/Fs and dl-PCBs ranged between 0.118 pg-TEQ/m<sup>3</sup> (rural/remote site D) and 0.532 pg-TEQ/m<sup>3</sup> (industrial area A<sub>2</sub>). These level were generally consistent with previous studies in Gyeonggi-do, while higher than other places. Most of PCDD/Fs congener were partitioned into particle phase, whereas dl-PCBs were partitioned into gas phase. The logarithm of gas-particle partition coefficient  $K_p$  of dl-PCBs and PCDD/Fs were well correlated with sub-cooled liquid vapor pressure  $P_L$ . The slope  $m_T$  of  $\log K_p$  versus  $\log P_L$  for PCDD/Fs (-1.22) and dl-PCBs (-1.02) in industrial area (A<sub>2</sub>) were high compared to other residential/commercial area. It suggests that this area was likely influenced by the direct emission source of PCDD/Fs and dl-PCBs. To simulate the partition of PCDD/Fs and dl-PCBs between gas and particle phase, Junge-Pankow model ( $P_L$ -base) and  $K_{oa}$  model were applied. It was found that J-P model was more suitable than the  $K_{oa}$  model in this study.

**Key words** : PCDD/Fs, dl-PCBs, Gas-particle partition, POPs, Ambient air

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-250-2645, E-mail : heo7777@gg.go.kr

## 1. 서 론

다이옥신 (Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans; PCDD/Fs)과 폴리염화비페닐 (Polychlorinated diphenyls; PCBs)은 잔류성, 생물농축성, 장거리이동성 등의 특성을 지닌 대표적인 잔류성유기오염물질 (Persistent Organic Pollutants; POPs)이다. 이들 물질에 의한 환경오염은 인간의 건강과 환경 생태계에 심각한 영향을 줄 수 있다 (Alcock and Jones, 1996).

PCDD/Fs 및 PCBs의 주요 발생원은 폐기물소각시설, 유해폐기물 소각, 시멘트소성로, 철강산업의 소결시설, 구리·알루미늄·아연 등을 재생하는 비금속 산업 시설, 발전 및 난방 시설 등 (US EPA, 2006)으로, 다양한 환경매체에서 검출되고 있다. 특히, 이들 화합물은 대부분 대기를 통하여 다른 환경매체 및 생물권으로 이동하기 때문에, 대기 중 거동특성을 파악하는 것은 중요하다.

현재 안산지역은 반월국가산업단지가 조성되어 있고 시화국가산업단지가 바로 인접하여 있으며, 반월 산업단지 내 대기배출사업장이 2,522개 소가 입주하고 주요 다이옥신 배출목록 시설들이 조업 중으로 다이옥신 등 잔류성유기오염물질의 오염이 우려된다 (안산시, 2006).

환경부는 환경 및 생태계 중 다이옥신을 포함한 잔류성유기오염물질의 오염실태를 파악하고자 1999년부터 환경매체에 대한 전국적인 모니터링을 시작으로, 2005년 대기 32개 지점(9개 물질), 수질·저질·토양 59개 지점(61개 물질)을 포함하고 있으나 안산지역은 원시동(공업)과 본오동(주거)에 대한 오염실태조사만 이루어졌고, 이후에는 이들 지역마저 주기적인 조사가 이루어지지 않고 있다 (NIER, 2009). 또한 국내의 대기 중 다이옥신을 대상으로 한 연구는 대부분 소각시설 등 발생원 중심의 주변의 대기 및 토양 모니터링 평가가 대부분이며 (Lee *et al.*, 2007; Oh *et al.*, 2006), 최근에 공단지역 및 주거지역을 포함한 대기질 평가가 이뤄지고 있으나, 연구 실적은 미흡한 실정이다 (Kim, 2009; Ok *et al.*, 2009).

대기 중 POPs는 가스상과 입자상으로 존재하며, 가스-입자분배는 이들 물질의 물리화학적 특성, 기온 및 지역 발생원의 영향을 받는다. 가스-입자 분배특성을 이해하는 것은 이들 화학물질의 대기 거동을 평

가 하는 데 기초가 되며 지역특성을 평가하는 데 유용한 자료가 된다.

본 연구는 안산시 일반 주거지역 공간적 범위를 추가하여 안산지역의 대기 중 다이옥신 및 dl-PCBs (dioxin-like PCB)의 오염도조사 및 입자/가스 분배특성을 평가하였으며, 이전에 수행한 공단지역의 모니터링 결과 자료 (GIHE, 2008) 비교를 통해 농도 추이 변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시료 채취

2001년부터 2008년까지 공단지역 (A<sub>1</sub>, 원시동) 모니터링 결과를 통해 이 지역의 오염도 변화를 파악하였다. 2007년 이전 연구는 산업단지내 배출원과 주변영향에 중점을 두고 실시하였고 2008년 연구에서는 안산지역의 대기를 종합적으로 평가하기 위해서 그림 1과 같이 비교 지역 대부분 측정소 (D)를 포함하여 총 5지점을 선정하였다. 또한, 공단지역 (A<sub>2</sub>), 주거지역 (B<sub>1</sub>~B<sub>2</sub>), 상업지역 (C)의 계절적 특성을 파악하기 위해 5월 (봄), 7월 (여름), 10월 (가을), 12월 (겨울)에 시료를 채취하였다.

대기 시료 채취는 고용량 공기 포집기 (SIBATA, 700F)를 사용하였으며, 본 시료채취는 EPA-Method To-9A에 준하여 수행하였다. 400~500 L/min의 흡인 유량으로 약 1,800 m<sup>3</sup> 이하로 시료를 포집하였으며 시료채취기간의 기상자료 및 기초오염물질 정보는 대기 측정소 데이터를 이용하였다 (표 1).

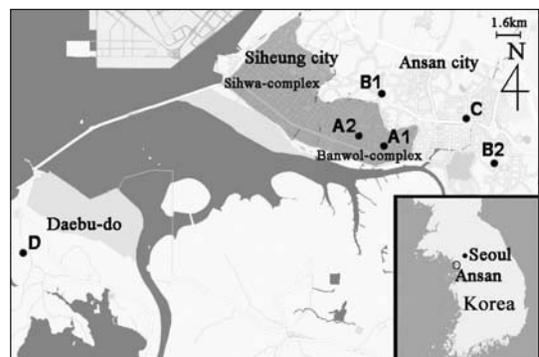


Fig. 1. Location of sampling sites.

**Table 1. Basic meteorological information and air pollutant concentration in the ambient during sampling period.**

Sampling site	A <sub>2</sub>				B <sub>1</sub>				B <sub>2</sub>				C				D			
Date	5.20	7.07	10.13	12.09	5.20	7.07	10.13	12.09	5.20	7.07	10.13	12.09	5.20	7.07	10.13	12.09	5.20	7.07	10.13	12.09
Sampling time (h)	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72
Volume (m <sup>3</sup> )	1719	1662	1710	1684	1728	1693	1632	1701	1728	1711	1714	1714	1728	1705	1714	1710	1711	1692	1718	1690
Wind speed (m/s)	2.0	NA	1.1	1.6	1.3	1.1	0.6	0.7	1.6	1.4	0.9	1.3	2.0	1.5	1.2	1.5	1.7	1.1	0.8	1.2
Main wind direction	SW	NA	S	SE	NE	NW	NE	E	SE	NW	SE	SE	SW	SW	NE	W	SE	NW	SE	NW
Mean temp. (°C)	19.2	26	16.7	7.0	18.8	26.3	16.2	6.0	19	26.1	16.3	6.8	19.2	26.5	16.5	7.3	20.8	25	18.1	7.0
TSP (µg/m <sup>3</sup> )	141	56	186	148	117	45	138	133	108	47	134	144	105	39	124	133	139	16	127	87
PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	100	NA	116	82	60	37	77	56	70	43	85	67	91	36	85	70	90	19	90	71
SO <sub>2</sub> (ppm)	0.012	NA	0.011	0.008	0.007	0.006	0.005	0.006	0.005	0.007	0.009	0.007	0.006	0.004	0.006	0.006	0.005	0.002	0.007	0.005
NO <sub>2</sub> (ppm)	0.022	NA	0.054	0.030	0.034	0.018	0.054	0.032	0.025	0.016	0.051	0.032	0.033	0.016	0.047	0.034	0.009	0.006	0.022	0.013
CO (ppm)	0.72	NA	0.9	0.5	0.47	0.4	0.9	0.6	0.55	0.3	0.8	0.7	0.66	0.6	0.7	0.8	0.5	0.2	0.5	0.5

NA: not available

### 2. 2 시료전처리 및 분석

본 연구의 다이옥신과 dl-PCBs 분석은 EPA Method 1613과 1668B에 근거하여 실시하였으며, 입자상과 가스상 농도를 확인하기 위해 여지시료 (glass filter)와 PUF (Polyurethane Foam) 시료를 나누어 분석하였다. 고분해능 가스크로마토그래피/질량분석계 (HRGC/HRMS: Autospec micromass, UK)를 이용하여 다이옥신은 2,3,7,8-치환이성체 17종을 정량하였으며 PCB는 209종 이성체 중 세계보건기구에서 독성이 있는 것으로 규정한 dl-PCBs 12종을 각각 정량했다. 다이옥신 분석을 위해 SP-2331 (Supelco) 컬럼을 사용하였으며, PCBs 분리를 위해서는 DB-5MS (Agilent Technologies) 컬럼을 사용하였다.

### 3. 결과 및 토의

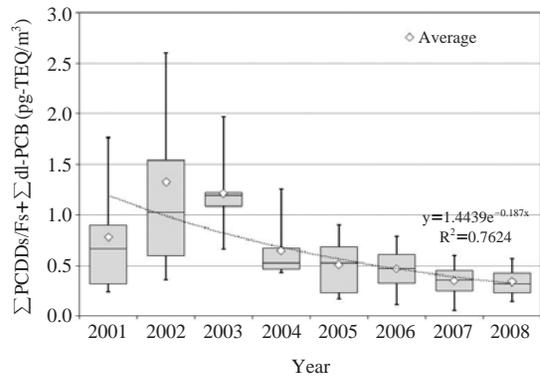
#### 3. 1 대기 중 다이옥신 및 dl-PCBs 농도

##### 3. 1. 1 2001~2008년 오염도 평가 (A<sub>1</sub>)

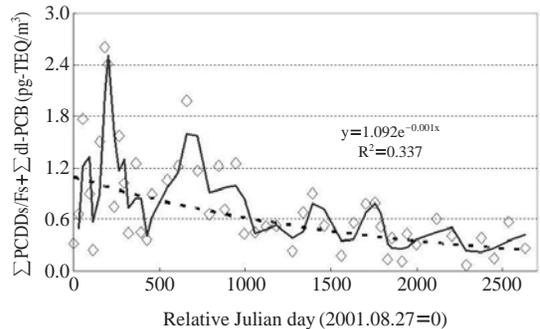
산단지역의 오염수준을 평가하기 위해서 경기도 산단지역 주요 모니터링 지점인 A<sub>1</sub>(원시동 측정소)의 과거 자료를 분석하였으며, A<sub>1</sub> 지점은 8년간(2001~2008) 총 49회 다이옥신 및 dl-PCBs 조사가 이뤄졌다.

A<sub>1</sub> 지점의 대기 다이옥신류<sup>1)</sup> 농도의 변화는 2004년을 기점으로 지속적으로 감소하고 있으며(그림 2), 이런 농도의 감소 현상은 산단지역뿐만 아니라 환경부가 수행하고 있는 「내분비계장애물질 조사연구사업」에서도 보고되고 있다(NIER, 2009). 우리나라는 1997년부터 본격적인 배출원 관리가 시작된 이후,

<sup>1)</sup>다이옥신류는 다이옥신과 dl-PCBs의 합을 칭함



**Fig. 2. Trend of the PCDDs/Fs and dl-PCBs concentration at the site A<sub>1</sub> over the period 2001~2008.**



**Fig. 3. Temporal trend of the sum of PCDDs/Fs and dl-PCBs concentration at the site A<sub>1</sub> (Relative Julian day 01.8.27=0 day).**

2001년과 2006년 단계적으로 배출허용기준 강화와 검사대상을 25 kg/hr 이상의 모든 소각시설로 확대하

Table 2. Comparison of this study PCDD/Fs concentration with worldwide locations.

Country	Location	Comment	Year	No.	I-TEQ (pg m <sup>-3</sup> )	∑ PCDD/Fs (pg m <sup>-3</sup> )	PCDD/Fs ratio	2,3,4,7,8-PeCDF (% I-TEQ)	Reference
Spain	Barcelona	Urban-industrial	05	3	0.024 (0.021~0.028)	NA	2.0	37	Mari <i>et al.</i> (2008)
		Indus.	94~04		0.140 (0.005~1.196)	NA	NA		
		Urban traffic	94~04		0.072 (0.010~0.357)	NA	NA		
	Catalonia <sup>a</sup>	Urban	94~04	175	0.112 (0.008~0.618)	NA	NA	30~35	Abad <i>et al.</i> (2007)
Greece		Suburban	94~04		0.124 (0.007~1.196)	NA	NA		
		Rural	94~04		0.028 (0.005~0.045)	NA	NA		
	Athens	Urban	00	2	0.073	0.702	0.8	36	Mandalakis <i>et al.</i> (2002)
		Urban	01	3	0.028 (0.013~0.06)	1.08 (0.42~2.07)	0.8 (0.7~0.9)	37 (29~46)	
Italy	Adige valley	Urban	97~00	3	0.032 (0.022~0.039)	1.38 (0.75~1.92)	0.5 (0.5~0.6)	34 (32~36)	Caserini <i>et al.</i> (2004)
	Po valley	Rural	00~01	3	0.234 (0.144~0.377)	5.87 (4.87~6.67)	0.5 (0.5~0.7)	49 (38~60)	
	Veneto	Indus.	00~01	3	0.015 (0.002~0.06)	1.00 (0.20~1.80)	0.6 (0.6~0.9)	26 (18~31)	
Portugal	Porto	Suburban	98~04	42	0.149 (0.010~0.817)	13.0 (13~14)	1.6 (1.5~1.7)	24 (24~25)	Coutinho <i>et al.</i> (2007)
	Lisbon	Suburban	99~04	50	0.034 (0.002~0.153)	3.70 (1.9~4.0)	1.3 (1.2~1.5)	24 (24~26)	
	Madeira	Rural	02~04	25	0.015 (0.002~0.06)	1.00 (0.20~1.80)	0.6 (0.6~0.9)	26 (18~31)	
US	Chicago	Urban	04~07	44	0.035 (±0.003)	1.3 (±0.11)	4.8	30	
	New York	Remote rural sp	04~07	49	0.013 (±0.002)	0.74 (±0.083)	8.5	20	Venier <i>et al.</i> (2009)
	Michigan	Remote rural Sb	04~07	46	0.007 (±0.0014)	0.40 (±0.093)	6.7	19	
	Michigan	Rural EH	04~07	46	0.0023 (±0.0002)	0.20 (±0.013)	7.2	20	
Brazil	Houston	Resi.-indus.	02~03	54	0.015 (0.008~0.030)	1.047 (0.0002~1.718)	5.2	20	Raun <i>et al.</i> (2005)
		Urban	00~01	4	0.100 (0.047~0.17)	2.028 (1.14~4.01)	1.1 (0.4~4.6)	37 (19~55)	
	Sao Paulo	Urban	00~01	4	0.112 (0.063~0.223)	2.303 (1.41~4.08)	0.8 (0.7~1.0)	43 (34~51)	Assuncao <i>et al.</i> (2005)
		Indus.	00~01	4	0.269 (0.047~0.751)	5.02 (1.58~13.8)	0.9 (0.6~1.1)	38 (24~53)	
Japan		All sites	03	913	0.068 (0.0066~0.72)	NA	NA	NA	
		All sites	04	892	0.059 (0.0083~0.55)	NA	NA	NA	Ministry of Environment, Japan (2009)
	National wide	All sites	05	825	0.052 (0.0039~0.61)	NA	NA	NA	
		All sites	06	763	0.050 (0.0053~0.40)	NA	NA	NA	
		All sites	07	740	0.041 (0.0042~0.58)	NA	NA	NA	
	Taiwan	Semirural	02	12	0.191 (0.141~0.210)	4.92 (3.95~5.68)	NA	38 (37~39)	Chao <i>et al.</i> (2004)
	Taiwan	Urban	NA	16	0.24	4.31	0.7	23 (21~26)	Lee <i>et al.</i> (2005)
China	Taiwan	NA	NA	8	0.106 (0.048~0.206)	1.88 (0.67~4.27)	NA	34 (28~41)	Shih <i>et al.</i> (2006)
	Taiwan	NA	NA	8	0.051 (0.018~0.099)	0.92 (0.25~1.77)	NA	34 (30~40)	
	Taiwan	NA	04~05	28	0.090 (0.038~0.136)	1.79 (0.56~3.54)	0.3 (0.2~0.4)	41	Wu <i>et al.</i> (2009)
	Taiwan	NA	04~05	28	0.097 (0.028~0.221)	2.00 (0.46~5.07)	0.2 (0.2~0.4)	41	
Hangzhou	Agri.-urban	07~08	24	0.495 (0.059~3.030)	31.9 (3.96~164)	0.4 (0.2~0.7)	42 (30~53)	Xu <i>et al.</i> (2009)	
Hsinchu	Seashore	00~01	21	0.091 (0.058~0.127)	NA	0.3 (0.2~0.6)	NA	Cheng <i>et al.</i> (2003)	
Kaohsiung	Indus.	05	24	0.117 (0.035~0.503)	1.33 (0.37~4.58)	0.6 (0.3~1.1)	NA	Wang <i>et al.</i> (2009)	
	Indus.	05	16	0.055 (0.029~0.093)	0.76 (0.31~1.12)	0.7 (0.2~1.9)	NA		

Table 2. Continued.

Country	Location	Comment	Year	No.	I-TEQ (pg m <sup>-3</sup> )	∑PCDD/Fs (pg m <sup>-3</sup> )	PCDD/Fs ratio	2,3,4,7,8-PeCDF (% I-TEQ)	Reference
China	Urban		06	5	0.143 (0.005 ~ 0.360)	3.448 (0.18 ~ 8.05)	0.7	43	Li <i>et al.</i> (2008)
	Urban		06	7	0.289 (0.068 ~ 1.155)	5.308 (1.64 ~ 20.1)	0.5	45	
	Indus.		06	7	0.497 (0.277 ~ 1.215)	8.031 (3.78 ~ 20.8)	0.5	43	
	Indus.		06	6	0.144 (0.002 ~ 0.384)	4.014 (0.099 ~ 13.25)	1.2	44	
China	Urban		06	5	0.195 (0.018 ~ 0.346)	3.504 (0.275 ~ 6.591)	0.4 (0.3 ~ 0.9)	44	Lia <i>et al.</i> (2008)
	Urban		06	5	0.156 (0.048 ~ 0.280)	2.751 (0.727 ~ 4.443)	0.4 (0.2 ~ 0.7)	44	
	Urban		06	14	0.336 (0.044 ~ 0.640)	5.233 (0.742 ~ 9.285)	0.3 (0.1 ~ 0.7)	46	
	Resi.-indus.		99 ~ 00	10	0.654 (0.230 ~ 1.16)	35.6 (13.4 ~ 75.2)	0.4 (0.3 ~ 0.6)	41 (26 ~ 58)	
Korea	Bucheon	Resi.-indus.	02	5	0.386 (0.137 ~ 0.841)	NA	NA	43 (40 ~ 46)	Lee <i>et al.</i> (2007)
	Bucheon	Resi.-indus.	05	4	0.075 (0.067 ~ 0.083)	NA	NA	47 (45 ~ 48)	
	Ansan <sup>b</sup>	Indus.	01 ~ 08	49	0.761 (0.062 ~ 2.599)	27.785 (2.958 ~ 102.867)	0.36 (0.14 ~ 0.62)	34.2 (23.2 ~ 38.7)	
	Ansan <sup>b</sup>	Indus.	08	4	0.531 (0.292 ~ 0.814)	18.815 (13.578 ~ 28.785)	0.21 (0.19 ~ 0.23)	33.7 (27.1 ~ 39.6)	
Korea	Ansan <sup>b</sup>	Resi.	08	8	0.188 (0.047 ~ 0.287)	6.301 (2.661 ~ 10.486)	0.19 (0.08 ~ 0.27)	37.2 (34.1 ~ 40.8)	This study
	Ansan <sup>b</sup>	Comm.	08	4	0.180 (0.124 ~ 0.265)	7.151 (5.965 ~ 9.522)	0.19 (0.14 ~ 0.23)	36.9 (35.5 ~ 39.2)	

NA: data no available, Indus.: Industrial, Resi.: Residential, Agri.: Agricultural, Comm.: Commercial. <sup>a</sup>A decline of about 70% was observed from 1997 ~ 1998 to 2003 ~ 2004, <sup>b</sup>Including the dl-PCBs data

였고 적정 방지시설이 설치되지 않은 소형소각시설의 폐쇄 및 개선 유도 등을 통해 농도 감소특성이 보인 것으로 판단된다.

다이옥신류 농도는 2003년 평균 1.223 pg-TEQ/m<sup>3</sup>로 최고점을 나타낸 이후 2008년 현재 0.338 pg-TEQ/m<sup>3</sup>로 지속적인 감소추세를 보여주고 있다. 원시동의 다이옥신 농도와 2001년부터 시작한 모니터링 기간 (julian date)에 대한 plot은  $y=1.092e^{-0.001 \text{ day}}$ ,  $r^2=0.34$ 로 나타났다(그림 3).

Lomann and Jones (1998)에 따르면, 대기 중 4염화물에서 8염화물의 다이옥신의 농도는 배출원이 없는 청정지역 (remote area)은 총 TEQ농도가 0.01 pg-TEQ m<sup>-3</sup> (< 0.5 pg m<sup>-3</sup>) 이하, 시골지역 (Rural)은 0.02 ~ 0.05 pg-TEQ m<sup>-3</sup> (0.5 ~ 4 pg m<sup>-3</sup>), 도시 및 산업지역 (urban/industrial)은 0.10 ~ 0.40 pg-TEQ m<sup>-3</sup> (10 ~ 100 pg m<sup>-3</sup>)의 범위로 조사되었다. 이는 2008년 A<sub>1</sub> 지점(산업지역)의 평균 농도와 비슷한 수준임을 알 수 있다.

2000년 이후의 각국의 대기 중 다이옥신 농도를 표 2에 정리하였으며, 안산시 다이옥신류 농도는 대부분의 유럽 및 북미 지역에 비해 상대적으로 높은 것을 알 수 있으며, 2001년 이후로 농도가 감소추세에 있으나 아시아(일본, 중국)에 비해서도 높은 농도를 보여주고 있어 다이옥신 배출저감을 위해서는 각 배출원의 기여율 평가 등을 통한 효율적인 관리가 이뤄져야 할 것으로 판단된다.

### 3.1.2 지역별/계절별 농도

2008년 안산시 대기 중 다이옥신류의 측정지점별 이성질체별 농도를 표 3에 나타내었다. 주거지역 (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>)의 다이옥신류 평균 농도는 0.188 pg-TEQ/m<sup>3</sup>, 상가지역 (C)의 평균 농도는 0.180 pg-TEQ/m<sup>3</sup>로 나타났으며, 본 연구의 비교지역 (D)은 0.118 pg-TEQ/m<sup>3</sup>, 산단지역 (A<sub>2</sub>)은 0.532 pg-TEQ/m<sup>3</sup>로 각각 조사되었다. 특히 원시동(A<sub>2</sub>)은 2차 기간 중 다이옥신류 농도가 대기환경기준 0.6 pg-TEQ/m<sup>3</sup>를 초과한 것으로 조사되었다.

경기도내 10개 시 대기 다이옥신 모니터링 결과 (GIHE, 2008)와 비교시, 안산시 대기 중 다이옥신류 농도는 주거지역 (2지역, n=8) 평균 0.188 (0.047 ~ 0.287) pg-TEQ/m<sup>3</sup>으로 경기도 주거지역 (6지역, n=24) 평균농도 0.144 (0.038 ~ 0.595) pg-TEQ/m<sup>3</sup>보다 다소 높게 조사되었다.

종합적으로 안산시 주거 및 상가지역의 대기 중 다

Table 3. The concentration of congener PCDDs/Fs and dl-PCB in each site.

	(Unit: pg/m <sup>3</sup> )																						
	A <sub>2</sub> (Industrial)				B <sub>1</sub> (Residential)				B <sub>2</sub> (Residential)				C (Commercial)				D (Rural)						
	1st	2nd	3rd	4th	Spring	Summ.	Fall	Winter	1st	2nd	3rd	4th	Spring	Summ.	Fall	Winter	1st	2nd	3rd	4th	Spring	Summ.	Fall
2,3,7,8-T4CDF	0.16	0.40	0.19	0.25	0.10	0.12	0.10	0.15	0.03	0.11	0.12	0.08	0.13	0.09	0.08	0.13	0.04	0.01	0.07	0.04	0.01	0.07	0.06
1,2,3,7,8-P5CDF	0.16	0.42	0.24	0.27	0.07	0.13	0.07	0.14	0.03	0.10	0.10	0.13	0.13	0.06	0.07	0.13	0.04	0.01	0.12	0.04	0.01	0.12	0.05
2,3,4,7,8-P5CDF	0.16	0.60	0.29	0.43	0.09	0.20	0.09	0.23	0.04	0.16	0.12	0.19	0.09	0.09	0.21	0.05	0.02	0.18	0.09	0.05	0.02	0.18	0.09
1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.26	0.47	0.45	0.35	0.08	0.16	0.08	0.17	0.03	0.14	0.11	0.17	0.08	0.13	0.09	0.16	0.04	0.01	0.12	0.04	0.01	0.12	0.08
1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.36	0.69	0.51	0.54	0.13	0.25	0.12	0.30	0.05	0.23	0.14	0.30	0.13	0.20	0.12	0.29	0.07	0.02	0.18	0.07	0.02	0.18	0.15
1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.07	0.17	0.14	0.15	0.02	0.06	0.03	0.06	0.01	0.06	0.05	0.06	0.06	0.02	0.05	0.03	0.06	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00	0.04
2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.23	0.63	0.38	0.49	0.10	0.23	0.11	0.25	0.05	0.22	0.14	0.24	0.10	0.19	0.11	0.24	0.06	0.02	0.23	0.06	0.02	0.23	0.14
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	1.94	2.72	2.92	1.97	0.48	0.86	0.45	0.98	0.21	0.94	0.64	1.01	0.43	0.79	0.47	0.97	0.26	0.06	0.74	0.26	0.06	0.74	0.61
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0.28	0.37	0.41	0.27	0.06	0.10	0.07	0.12	0.03	0.11	0.09	0.13	0.06	0.09	0.06	0.11	0.03	0.00	0.08	0.03	0.00	0.08	0.08
O8CDF	1.69	2.65	3.95	2.65	0.38	0.70	0.60	1.31	0.13	0.72	0.68	1.03	0.29	0.58	0.46	1.23	0.13	0.04	0.57	0.13	0.04	0.57	0.64
2,3,7,8-T4CDD	0.01	0.03	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
1,2,3,7,8-P5CDD	0.04	0.12	0.06	0.08	0.02	0.04	0.02	0.03	0.00	0.02	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	0.04	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.07	0.02
1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.04	0.08	0.06	0.05	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00	0.04	0.01
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.07	0.12	0.11	0.10	0.03	0.05	0.03	0.05	0.01	0.04	0.04	0.05	0.02	0.04	0.03	0.05	0.02	0.00	0.09	0.02	0.00	0.09	0.03
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.06	0.07	0.08	0.08	0.02	0.03	0.02	0.04	0.01	0.03	0.03	0.04	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.00	0.07	0.02	0.00	0.07	0.02
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.50	0.68	0.75	0.59	0.14	0.28	0.23	0.30	0.08	0.30	0.24	0.34	0.13	0.26	0.18	0.30	0.09	0.04	0.42	0.13	0.09	0.42	0.18
O8CDD	1.08	1.35	2.12	1.48	0.26	0.73	0.65	0.72	0.16	0.82	0.59	0.75	0.22	0.84	0.41	0.78	0.13	0.09	0.49	0.13	0.09	0.49	0.41
3,4,4',5'-TeCB	0.14	0.83	0.14	0.15	0.12	0.27	0.08	0.10	0.03	0.17	0.02	0.05	0.11	0.15	0.07	0.07	0.04	0.01	0.12	0.04	0.01	0.12	0.04
3,3',4,4'-TeCB	0.97	1.88	1.03	0.66	0.31	0.79	0.45	0.30	0.20	0.64	0.23	0.22	0.55	0.66	0.50	0.25	0.21	0.15	0.32	0.15	0.15	0.32	0.16
2',3,4,4',5'-PeCB	0.10	0.35	0.28	0.09	0.06	0.14	0.04	0.03	0.03	0.16	0.05	0.02	0.05	0.06	0.08	0.02	0.02	0.04	0.05	0.02	0.04	0.05	0.02
2,3',4,4',5'-PeCB	3.43	7.08	3.20	1.26	1.03	3.00	1.05	0.66	0.96	2.82	0.89	0.54	2.39	3.17	1.86	0.61	0.73	0.59	0.68	0.73	0.59	0.68	0.37
2,3,4,4',5'-PeCB	0.19	0.31	0.11	0.14	0.07	0.27	0.12	0.08	0.02	0.22	0.07	0.04	0.12	0.00	0.19	0.06	0.04	0.01	0.05	0.04	0.01	0.05	0.04
2,3,3',4,4'-PeCB	1.19	2.72	1.09	0.46	0.36	1.03	0.32	0.25	0.33	0.95	0.28	0.21	1.00	1.09	0.66	0.23	0.27	0.22	0.28	0.27	0.22	0.28	0.14
3,3',4,4',5'-PeCB	0.20	0.91	0.23	0.28	0.13	0.25	0.08	0.17	0.05	0.20	0.06	0.10	0.14	0.18	0.07	0.14	0.06	0.03	0.14	0.06	0.03	0.14	0.07
2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.16	0.43	0.17	0.12	0.07	0.14	0.04	0.06	0.04	0.12	0.04	0.05	0.09	0.13	0.05	0.05	0.03	0.02	0.05	0.03	0.02	0.05	0.03
2,3,3',4,4',5-HxCB	0.32	0.96	0.35	0.26	0.14	0.30	0.09	0.13	0.08	0.26	0.08	0.10	0.22	0.26	0.12	0.12	0.07	0.05	0.11	0.07	0.05	0.11	0.06
2,3,3',4,4',5',5'-HxCB	0.12	0.36	0.15	0.10	0.05	0.11	0.03	0.06	0.03	0.09	0.03	0.04	0.07	0.09	0.04	0.05	0.03	0.02	0.05	0.03	0.02	0.05	0.02
3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.09	0.25	0.09	0.11	0.05	0.09	0.02	0.08	0.01	0.06	0.02	0.04	0.05	0.06	0.02	0.05	0.01	0.01	0.04	0.03	0.01	0.04	0.03
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.19	0.38	0.21	0.19	0.06	0.12	0.03	0.09	0.02	0.09	0.03	0.07	0.07	0.09	0.04	0.08	0.03	0.01	0.07	0.03	0.01	0.07	0.04
∑ PCDD/Fs	7.09	11.58	12.69	9.76	1.99	3.98	2.71	4.88	0.87	4.03	3.15	4.59	1.78	3.57	2.27	4.76	0.99	0.35	3.52	2.61	1.17	1.97	1.01
∑ dl-PCBs	7.08	16.47	7.04	3.82	2.45	6.51	2.37	2.03	1.79	5.8	1.8	1.47	4.85	5.95	3.69	1.73	1.53	1.17	1.97	1.53	1.17	1.97	1.01
∑ PCDD/Fs+∑ dl-PCBs	14.17	28.05	19.73	13.58	4.44	10.49	5.08	6.91	2.66	9.83	4.95	6.06	6.63	9.52	5.96	6.49	2.52	1.52	5.49	3.62	2.61	3.52	2.61
∑ PCDD/Fs(TEQ)*	0.27	0.72	0.44	0.52	0.11	0.24	0.12	0.27	0.04	0.20	0.16	0.24	0.11	0.18	0.12	0.25	0.06	0.02	0.24	0.12	0.06	0.02	0.12
Total (TEQ)*	0.29	0.81	0.47	0.55	0.13	0.27	0.13	0.21	0.05	0.22	0.16	0.25	0.12	0.20	0.13	0.27	0.06	0.02	0.25	0.13	0.06	0.02	0.13

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

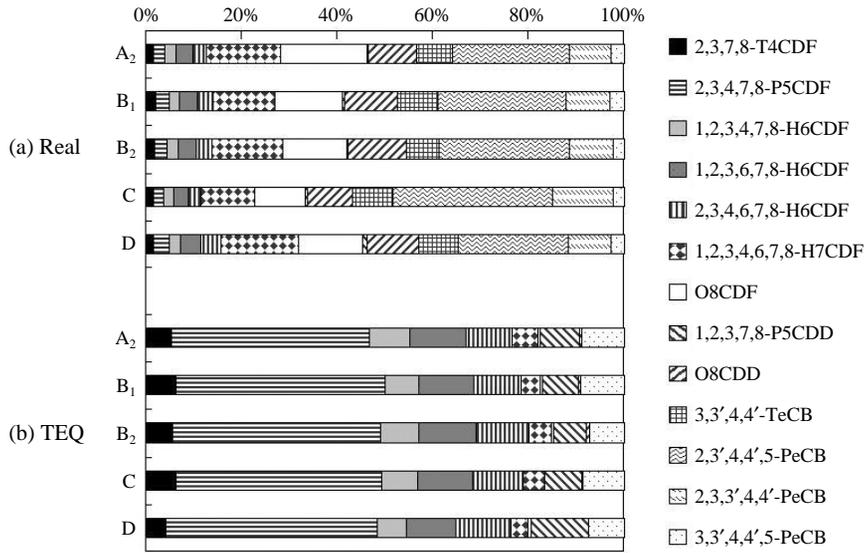


Fig. 4. The percentage of the concentration and TEQs of ambient PCDD/Fs and dl-PCBs congener of five sites in Ansan: (a) relative percentage of concentration; (b) relative percentage of TEQ value.

이옥신류 농도는 2007년 경기도 10개 시 평균 0.174 pg-TEQ/m<sup>3</sup>와 유사한 수준으로 조사되었다.

배출원의 영향이 큰 지역에서 대기 중 다이옥신 농도의 계절적 특성이 나타나지 않은 이전 연구결과 (Wang *et al.*, 2009; Jones and Durate-Davidson, 1997) 와 같이 발생원의 직접적인 영향을 받는 A<sub>2</sub> 지역은 계절별 특성을 보여주지는 못했다.

주거·상가지역의 다이옥신 계절별 농도는 겨울철이 제일 높게 나타났고 다음으로는 여름, 가을, 봄의 순서로 나타나고 있다. 다이옥신의 농도가 겨울철에 우세한 경향을 보인 것은 이전 연구 결과와 일치하며 (Coutinho *et al.*, 2007; Hippeline *et al.*, 1996), 겨울철에 높은 농도 특성은 난방연료 사용 증가 및 대기 역전(대기 안정도 증가)에 따른 대기 혼합층(Mixing Layer)의 혼합깊이(Mixing Depth)가 좁아져 오염물질의 혼합 및 확산을 감소시켜 오염도가 증가를 하는 것으로 판단된다(Robinson, 1996).

PCBs는 대부분 가스상으로 존재하며 온도에 의존적 특성을 지닌다(Cindoruk and Tasdemir, 2007; Carlson and Hites, 2005). 대기 중의 PCBs는 지역적 발생원의 영향과 함께 특히, PCBs에 오염된 토양, 수계 등과 같은 매체들로부터의 증발·휘발에 영향을 받는다(Simcik *et al.*, 1998). 이는 기온이 올라갈수록

PCBs의 농도가 증가하는 특성을 예상할 수 있으며, 본 연구결과도 여름철에 모든 지역에서 PCBs가 가장 높은 농도를 보여주고 있다.

### 3.2 동족체 및 입자/가스 분포 특성

#### 3.2.1 동족체별 분포 특성

Xu *et al.* (2009)는 PCDDs/PCDFs (D/F)비는 주변 발생원에 의한 대기 모니터링 결과를 해석하는 데 중요 인자로 보고하였으며, 생활폐기물 소각시설 등 주변 발생원의 영향이 큰 지역(대기농도 0.5pg-TEQ/m<sup>3</sup> 이상)은 D/F비가 0.5 이하로, 발생원 영향이 적은 지역(대기농도 0.05pg-TEQ/m<sup>3</sup> 이하)은 D/F비는 1.0보다 높게 나타나는 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 2,3,7,8치환 이성질체의 D/F비가 0.19~0.36 범위로 조사되었다(표 2).

PCDDs/Fs 이성질체별 실농도 분포는 고염화물인 HpCDF (21.9±1.0%) OCDF (21.6±3.1%) OCDD (16.7±1.8%) 주요 이성질체로 조사되었으나 dl-PCBs를 포함한 전체 다이옥신류 농도분포는 2,3',4,4',5-PeCBs가 주요 이성질체임을 알 수 있다(그림 4).

반면, 총 TEQ 농도는 2,3,4,7,8-PeCDF가 평균 35% 이상 기여하는 것으로 조사되었으며, 이는 앞선 연구결과에서도 유사하게 나타났다(표 2). 이는

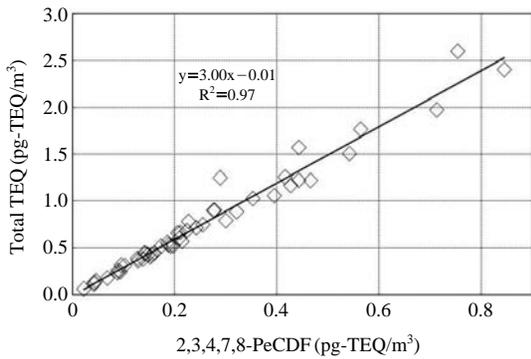


Fig. 5. The relationship between total TEQ concentration and 2,3,4,7,8-PeCDF concentration (pg-TEQ/m³).

2,3,4,7,8-PeCDF의 높은 TEF (Toxic Equivalent Factor: 독성등가환산계수 0.5)를 갖고 있으며, 2,3,4,7,8-PeCDF는 발생원 주변뿐만이 아니라 장거리이동을 통해 발생원으로부터 먼 지역에서도 검출되기 (Xu *et al.*, 2009) 때문에 기여율이 높은 것으로 판단된다.

본 연구는 2,3,4,7,8-PeCDF와 총 TEQ 농도는 높은 상관성 ( $R^2=0.97$ )을 확인하였으며 2,3,4,7,8-PeCDF 농도를 통해 총 TEQ 농도를 유추할 수 있을 것으로 판단된다(그림 5). 이는 Longmann and Jones (1998)에 의해 보고된 airborne에서의 2,3,4,7,8-PeCDF의 특성 및 총 TEQ 농도에서 차지하는 비율 등은 본 연구와 유사한 결과를 보여준다.

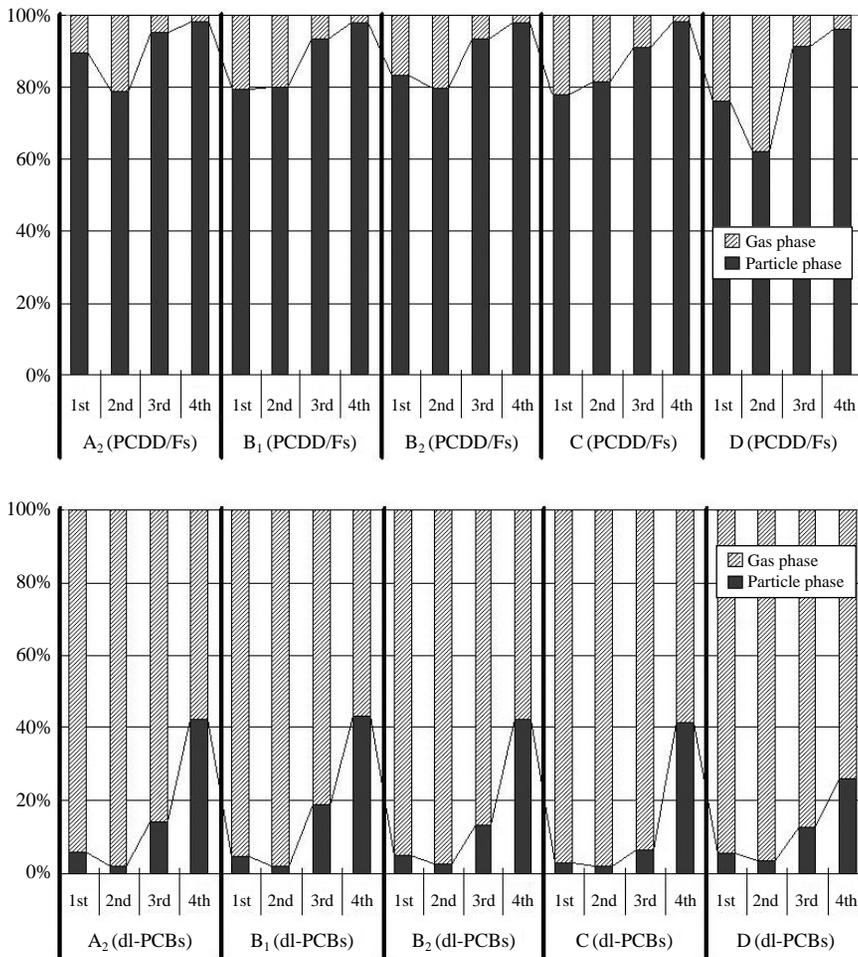


Fig. 6. Relative distribution of PCDD/Fs and dl-PCBs between particle phase and gas phase for five sampling sites.

3.2.2 가스 및 입자 분포 특성

다이옥신류는 대기 중의 입자 유기물질과 결합하여 입자 및 가스 상태로 존재한다. 이때 큰 입자는 배출원과 가까운 곳에 침적하게 되고 가스 상태 또는 미세입자에 흡착된 다이옥신류는 기상 조건에 따라 장거리 이동을 한다. 따라서 배출원을 포함한 지역 농도의 평가를 위해서는 입자상과 가스상의 분포를 확인하는 것이 필요하다.

그림 6에 총 실농도 다이옥신과 dl-PCBs 입자-가스 분포를 나타냈다. 다이옥신은 대기 온도가 높은 여름(7월)에 가스상 분포 비율이 18.5~21.0%로 분

포하고 대기 온도가 낮아짐에 따라 분포비율이 감소하여 겨울(12월)에는 1.6~3.8%로 분포하고 있다.

dl-PCBs는 다이옥신과 비교해 높은 증기압을 가지며 대부분 가스 상태로 존재하고 온도에 많은 영향을 받는 특성을 지니고 있다(Cindoruk and Tasdemir, 2007; Carlson and Hites, 2005; Simcik *et al.*, 1998).

그림 6과 같이 dl-PCBs는 대기 온도가 낮은 겨울(12월)에 입자분포 비율이 26.2~43.2%로 존재하고 대기 온도의 증가에 따라 가스 분포 비율이 크게 증가하는 것으로 나타났다.

그림 7은 안산시 주거지역(B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>) 대기 중 다이옥

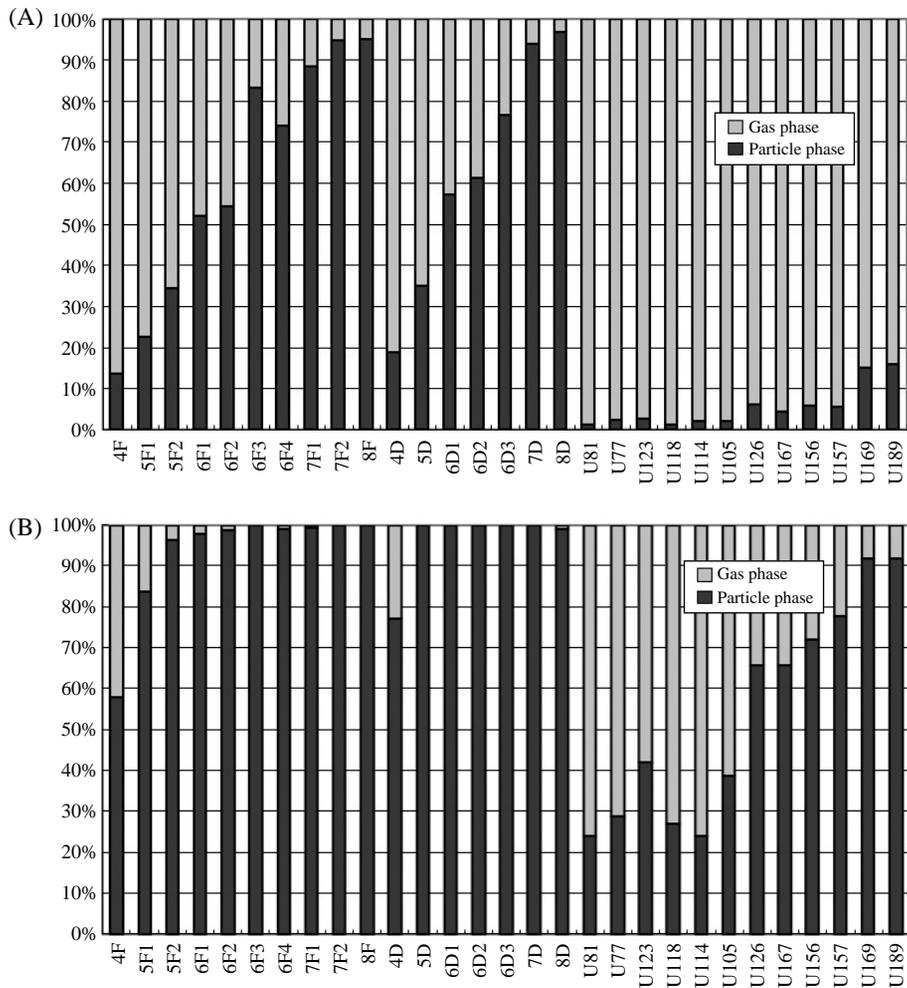


Fig. 7. Relative distribution of PCDD/Fs and dl-PCBs congener between particle phase and gas phase (Graph A: July, Graph B: Dec.).

신과 dl-PCBs 이성질체의 실농도에 대한 입자-가스 분포를 나타내었다.

전반적으로 다이옥신류의 입자-가스 분포는 고염화물로 갈수록 입자상이 우세하며, 저염화물로 갈수록 가스상에 우세한 특성을 알 수 있다(Lohmann *et al.*, 2000a).

다이옥신 동질체들의 입자-가스 분포는 지역적인 특성은 나타나지 않지만 여름철에는 저염소화 다이옥신(TCDD/F, PeCDD/F)이 주로 가스상에 분포하며, 고염소화 다이옥신(HxCDD/F, HpCDD/F, OCDD/F)은 입자상에 주로 분포하는 특성을 보여준다. 한편 이와는 대조적으로 기온이 낮은 겨울에는 대부분 입자상으로 존재하고 있다.

dl-PCBs 이성질체들은 다이옥신과 마찬가지로 염소수의 증가에 따라 입자상 농도의 증가를 볼 수 있으며, 염소수가 증가할수록 다이옥신류의 증기압이 낮아지기 때문에 저염소화물이 가스상에 많이 차지하는 것을 알 수 있다.

### 3.3 가스/입자 분배

가스/입자 분배는 총부유입자(TSP, Total suspended particle), 온도, 증기압, 헨리상수, 옥탄올-물 분배계수, 입자 특성 및 유기탄소 함량 등에 의해 영향을 받는다. 입자/가스 분배계수( $K_p$ )는 TSP 농도가 입자의 표면적과 선형적 관계를 갖는다는 가정하에 아래와 같은 식으로 제안하였다(Yamasaki *et al.*, 1982).

$$K_p = \frac{(F/TSP)}{A} \quad (1)$$

여기서,  $K_p$  ( $m^3/\mu g$ )는 분배계수,  $F$  ( $pg/m^3$ )는 대기 중 입자상의 농도,  $TSP$  ( $\mu g/m^3$ )는 대기 중 총부유입자 농도,  $A$  ( $pg/m^3$ )는 가스상의 농도를 나타낸다.

식(1)에서 분배계수( $\log K_p$ )는 화합물질이 대기 중 온도로 수정된 과냉각액체 증기압( $\log P_L$ )과의 선형 관계를 나타내는 식(2)로 나타낼 수 있으며(Lohmann *et al.*, 2000; Yamasaki *et al.*, 1982), 이 식의 기울기(slope)  $m$ 과  $y$ -절편(intercept)  $b$ 값은 동일시점에서 채취한 시료의 지역별 입자-가스 분배의 특성을 알아내는 유용한 정보를 제공한다.

$$\log K_p = m \log P_L + b \quad (2)$$

특히 기울기( $m$ )는 입자-가스 분배 진행과정의 흡착과 흡수과정을 설명하는 데 사용되며,  $m = -1$ 에 가까울수록 입자-가스 분배평형상태로 예측(Pankow, 1994)하며, 분배평형이 이루지 못했을때, 주요 원인을 파악하는 데 유용하다. 그러나 Goss and Schwarzenbach (1998), Simcik *et al.* (1998) 등은 분배 평형 상태는 항상  $m = -1$ 이 필수적인 것은 아니라고 설명하고 있다.

본 연구에서 다이옥신의  $P_L$ 값은 Eitzer and Hites (1988)에 의해 작성된 GC-retention time index ( $RT_i$ )를 이용하여  $P_L$ 값을 계산하였고, dl-PCBs의  $P_L$ 값은 Falconer and Bidleman (1994)의 자료를 사용하였다.

그림 8에는 다이옥신 및 dl-PCBs의  $\log K_p$ - $\log P_L$  plots을, 표 4에는 조사지역 측정소별  $\log K_p$ - $\log P_L$  plots 기울기( $m$ ), 절편( $b$ ), 결정계수( $r^2$ ), 통계적 유의수준( $p$ )를 각각 나타내었다.

Pankow and Bidleman (1992)은  $\log K_p$ - $\log P_L$  회귀식의 기울기가 평형에 도달하지 못하는 원인을 ①가스-입자의 분배과정에서 입자 내부 또는 표면에 비가역적인 화합물 존재, ②화합물질들 간의 탈착-증발 열 차이, ③시료 채취기간 동안 기온 및 농도 변화, ④오염된 대기 중 대상화합물의 느린 흡착율(adsorption kinetic), ⑤오염된 대기 중 깨끗한 대기 유입시 대상화합물의 느린 탈착율(desorption kinetic), ⑥가스물질이 여지에 흡착되는 sampling artifacts 등으로 제안하였다.

안산시 대기 중 다이옥신의 입자-가스 분배는 평형을 이루지 못하는 것으로 나타났다.  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C$ ,  $D$  지역은 기울기( $m$ )가  $-1$ 보다 작게(shallow) 나타나는데 이는 이들 지역으로 오염된 공기의 유입 또는 깨끗한 공기의 유입이 원인으로 판단되며, 급한 기울기를 나타낸  $A_2$ 는 소각시설, 용융, 용해시설 등 1차 배출원으로부터 다이옥신이 배출되고 대기 중 입자에 흡착되어 침적되기 때문인 것으로 판단된다.

dl-PCBs는  $A_2$ 지역을 제외한 전 조사지역에서 기울기( $m$ )가 작게 나타났는데 이는 PCBs의 1차 배출원보다는 토양, 호수, 산림(식물) 등 2차 배출원에서 대기 온도 상승에 따라 대기로 휘발된 가스상이 입자에 흡착되는 재-평형이 늦게 이뤄지기 때문인 것으로 판단된다.  $A_2$ 지역은 1차 배출원에서 배출된 dl-PCBs와 2차 배출 영향으로 가스상 dl-PCBs의 재휘발에 의해서 다른 지역에 비해 높은 기울기( $m$ ) 값을 보여준다.

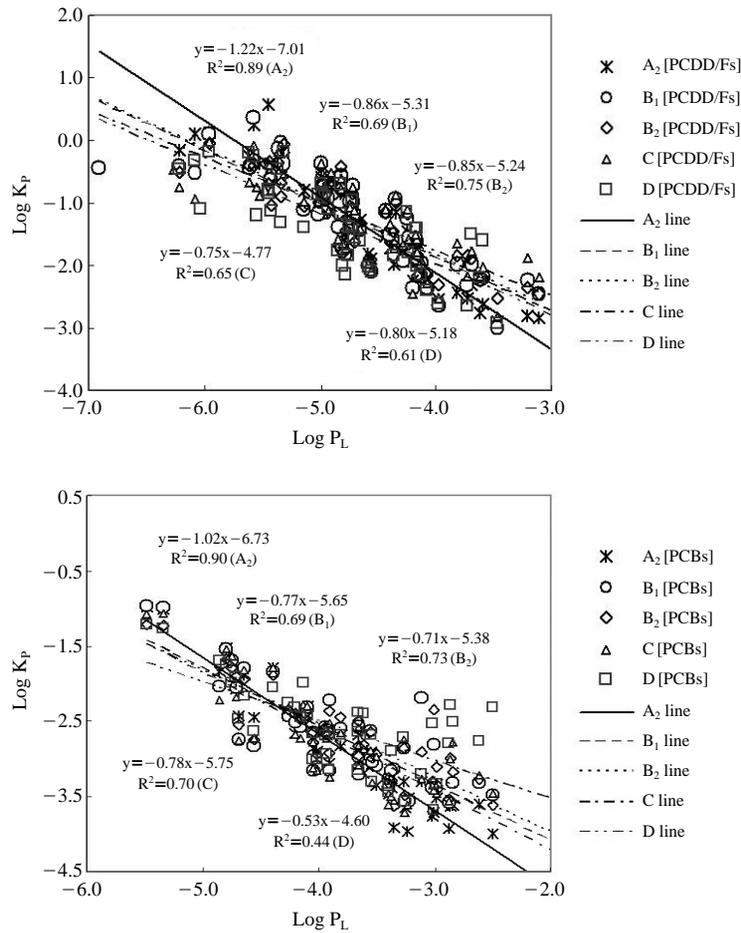


Fig. 8. Log K<sub>p</sub>-log P<sub>L</sub> for 2,3,7,8 substituted PCDD/Fs congener and dl-PCBs using P<sub>L</sub> measured by GC-retention data.

Table 4. Slope, intercept and regression parameter of calculated log K<sub>p</sub>-log P<sub>L</sub>.

Sites	PCDD/Fs				dl-PCBs			
	m	b	r <sup>2</sup>	p	m	b	r <sup>2</sup>	p
A <sub>2</sub>	-1.22	-7.01	0.89	0.001	-1.02	-6.73	0.89	0.001
B <sub>1</sub>	-0.85	-5.31	0.69	0.001	-0.77	-5.65	0.68	0.001
B <sub>2</sub>	-0.85	-5.24	0.75	0.001	-0.71	-5.38	0.73	0.001
C	-0.75	-4.77	0.65	0.001	-0.78	-5.75	0.70	0.001
D	-0.79	-5.18	0.61	0.001	-0.52	-4.60	0.44	0.001

### 3. 4 입자/가스 분배 모델의 비교

입자/가스 분배를 평가하기 위하여 여러 분배 모델이 사용되었으며, 본 연구에서는 가장 많이 연구가

이뤄진 Junge-Pankow 모델(J-P 모델)과 K<sub>oa</sub>(Octanol-air partition Coefficient) 모델을 선정 사용하였다.

J-P 모델과 K<sub>oa</sub> 모델은 지역예측 분율과 실험에 의한

실측입자 분율 비교를 통해 지역적 특성을 설명할 수 있다.

J-P모델은 Junge (1977)와 Pankow (1987)가 제시한 Langmuir 흡착 등온식으로부터 산출되었다. SVOCs (Semi-Volatile Organic Compounds)의 가스입자 분배 특성을 예측할 수 있으며, 예측 입자 분율( $\Phi$ )은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Phi = \frac{C\theta}{P_L + C\theta} \quad (3)$$

여기서, C는 화학물질과 입자 표면적의 응축열에 관련된 상수이며, 고분자유기화합물인 다이옥신과 dl-PCBs에 대해서 0.172 Pa m (Junge, 1977) 값을 사용하였다.  $\theta$ 은 공기부피당 입자 표면적을 나타내며, Clean background 지역은  $4.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{m}^3$ , Rural 지역은  $1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{m}^3$ , Urban 지역은  $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3$  값들을 보고하였다 (Bidleman, 1988). 실측입자 분율( $\Phi$ )은 총 농도(가스+입자상) 중에 입자상 농도가 차지하는 비율로 구할 수 있다.

본 연구에서 다이옥신과 dl-PCBs의 입자 분율은 모델과 일치하지는 않으나, 다이옥신 고염화물인 경우 ( $\log P_L < -4.5$ ) urban curve에 더 가까우며, 저염화물 ( $\log P_L > -4.5$ )에는 rural curve에 가까운 특성을 보여주고 있다. dl-PCBs 대부분은 rural curve에 가까우며 입자분포율(40% 이하)이 낮고 가스상의 분포가 높은 특성을 지니고 있어 저염화물은 clean과 rural curve에 산포되어 있는 특성을 보여주고 있다(그림 9).

본 연구의  $K_{oa}$ 모델은  $K_{oa}$  분배계수를 이용한 Finizio 모델 (Finizio *et al.*, 1997)에 유기물 비율 개념을 추가

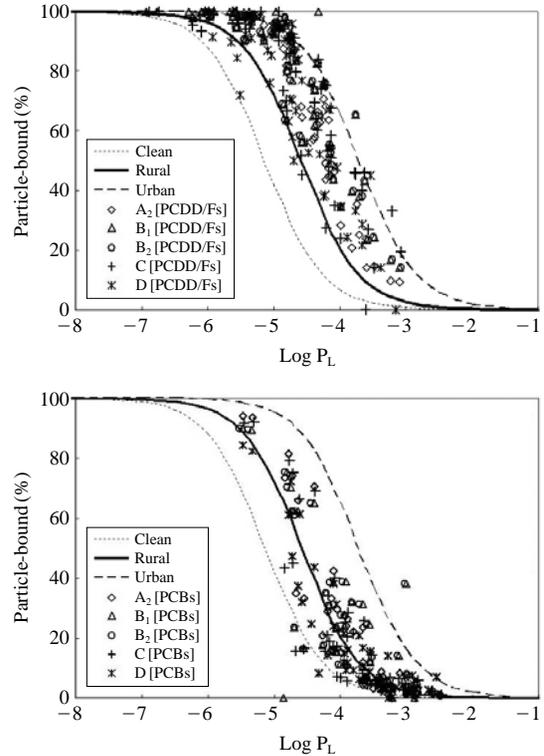


Fig. 9. Junge-Pankow model with measured and predicted PCDD/Fs and dl-PCBs distribution based on sub-cooled liquid vapour pressure data.

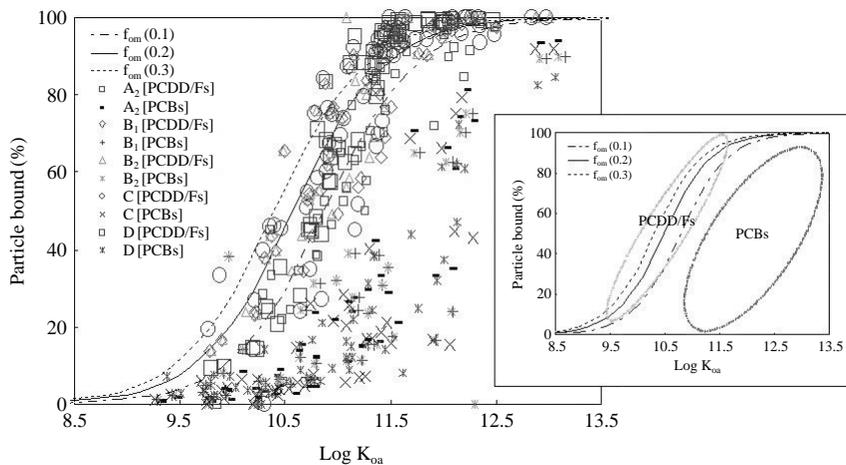


Fig. 10.  $K_{oa}$  absorption model with measured and predicted PCDD/Fs and dl-PCBs distribution.

한 Harner-Bidleman (Harner and Bidleman, 1998) 분배 모델을 이용하였다.  $K_{oa}$  모델은 J-P 모델보다 더 간단한 인자들로 구성되며 식(4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\log K_p = \log K_{oa} + \log f_{om} - 11.91 \quad (4)$$

여기서  $K_{oa}$ 는 옥탄올-공기분배계수이며,  $f_{om}$ 는 에어로졸내 유기물질분율을 나타낸다. 다이옥신과 dl-PCBs에 대한  $K_{oa}$  값은 Harner *et al.* (2000) 자료와 Harner and Bidleman (1996) 자료를 각각 이용하였다. 예측된 입자분율은 다음과 같은 식  $\Phi = K_p \text{TSP} / (K_p \text{TSP} + 1)$  을 활용하여 계산되었다.

그림 10은 (4)식을 이용하여 유기물질분율(10, 20, 30%)에 따른 측정 및 예측된 입자분율을 나타내었다. 저염화 다이옥신의 ( $\log K_{oa} \leq 10.5$ ) 입자분율은 유기물질 분율 10~30% 범위내에 골고루 분포되어 있으나, 고염화물의 경우에는 예측된 유기물질 분율 30% 이상 범위에서 분포했다.

dl-PCBs는 다이옥신보다 더 높은 산포도를 보여주고 있으며, 예측된 유기물질분율 10%보다 더 낮은 분포 특성을 보여준다. 이는 Lohmann and Harner (2000)가 보고한 특성과 유사하며, 이는 dl-PCBs의 높은 가스상 분포로 인해 이런 특성을 보여주는 것으로 판단된다.

그림 9과 그림 10에 나타난 두 모델을 이용한 입자분율의 예측치와 실측치의 비교로부터 PCDD/Fs와 dl-PCBs의 증기압에 기초한 J-P 모델이  $K_{oa}$  모델보다 안산지역 대기를 해석하기에 적합한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

다이옥신 및 dl-PCBs의 오염상태에 대한 연구는 산업단지에 국한되어 수행되었고 안산시 전반에 대한 종합적 평가 연구가 이루어지지 않아, 주거 지역을 포함하여 종합적인 다이옥신 및 dl-PCBs의 오염도 조사와 오염특성을 파악 및 지역 환경 평가의 필요성이 대두되었다.

따라서, 본 연구에서는공단, 주거 및 비교지역 등으로 확대 조사를 통해 안산지역 대기 중 다이옥신 및 dl-PCBs의 오염특성을 평가 수행한 결과는 다음

과 같다.

- (1) 산단지역(A<sub>1</sub>)의 지난 7년간의 농도 추이변화 결과, 다이옥신류 농도는 2003년 평균 1.223 pg-TEQ/m<sup>3</sup>로 최고점을 나타낸 이후 지속적으로 감소하여 2008년 현재 0.338 pg-TEQ/m<sup>3</sup>로 72%가 감소하였다. 이는 2001년과 2006년 단계적으로 다이옥신 배출허용기준을 강화 및 검사대상시설의 확대 등을 통한 다이옥신 관리정책으로 인해 대기질의 효과가 나타난 것으로 판단된다.
- (2) 안산시 주거 및 상가지역 다이옥신류 평균 농도는 0.185 pg-TEQ/m<sup>3</sup>로 2007년도 경기도 10개시 평균 농도 0.174 pg-TEQ/m<sup>3</sup>와 유사하게 나타났으며, 지역별 평균 농도는 산단지역(A<sub>2</sub>) 0.532 pg-TEQ/m<sup>3</sup>, 주거지역(B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>) 0.205, 0.171 pg-TEQ/m<sup>3</sup>, 상가지역(C) 0.180 pg-TEQ/m<sup>3</sup>, 비교지역(D) 0.118 pg-TEQ/m<sup>3</sup>로 각각 조사되었다. 산단지역인 A<sub>2</sub>가 가장 높은 농도로 조사되었으며, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C 지역은 경기도 일반지역과 유사한 오염수준으로 나타났으며, 모든 지역에서 대기환경기준(연 평균 0.6 pg-TEQ/m<sup>3</sup>) 이하로 조사되었다. 안산 지역 오염특성은 비교지역과 산단지역을 제외한 주거·상가지역의 다이옥신 농도는 겨울철 조사결과가 제일 높게 나타났고, dl-PCBs는 모든 지역에서 여름철에 높은 특성을 보여주었다.
- (3) 입자-가스 분포 특성 중 다이옥신 농도는 평균 70%가 입자상(30% 가스상)으로 dl-PCBs는 25%가 입자상(75% 가스상)으로 분포하고 있으며, 계절별 기온에 따라 입자-가스 분포는 큰 변동을 나타내는 것으로 조사되었다. 특히 겨울철에는 입자상, 여름철에는 가스상 분포가 높은 특성을 보여주고 있다.

입자/가스 분배 특성을 평가하기 위해서 Junge-Pankow 모델과  $K_{oa}$  모델을 사용하였으며, 안산지역의 경우 다이옥신과 dl-PCBs의 증기압에 기초한 J-P 모델이 더욱 적합한 것으로 판단된다. 전반적으로 대기의 순환으로 입자-가스 농도의 분배는 평형상태를 이루지 않고 있으며 특히, 산단지역인 A<sub>2</sub>에서는 배출원의 직접적인 영향으로 인해 다이옥신 및 dl-PCBs의 입자-가스농도가 분배평형을 나타낸 기울기(m) 값이 다른 지역에 비해 높은 특성을 보였다.

## 감사의 글

본 연구는 2008년도 안산시환경기술개발센터의 지원을 받아 수행한 연구임 (08-2-10-41).

## 참고 문헌

- Abad, E., K. Marínez, L. Gustems, R. Gómez, X. Guinart, I. Hernández, and J. Rivera (2007) Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain), *Chemosphere*, 67, 1709-1714.
- Alcock, R.E. and K.C. Jones (1996) Dioxins in the environment: A review of trend data, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3133-3143.
- Ansan City (2006) White Paper of Environment 2006.
- Assuncao, J.V. de., C.R. Pesquero, R.E. Bruns, and L.R.F. Carvalho (2005) Dioxins and furans in the atmosphere of Sao Paulo City, Brazil, *Chemosphere*, 58, 1391-1398.
- Bidleman, T.F. (1988) Atmospheric processes: wet and dry deposition of organic compounds controlled by their vapor particle partitioning, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 361-367.
- Carlson, D.L. and R.A. Hites (2005) Temperature dependence of atmospheric PCB concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 740-747.
- Caserini, S., S. Cernuschi, M. Giugliano, M. Grosso, G. Lonati, and P. Mattaini (2004) Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants, *Chemosphere*, 54, 1279-1287.
- Chao, M.R., C.W. Hu, Y.L. Chen, G.P. Chang-Chien, W.J. Lee, L.W. Chang, W.S. Lee, and K.Y. Wu (2004) Approaching gas particle partitioning equilibrium of atmospheric PCDD/Fs with increasing distance from an incinerator: measurements and observations on modeling, *Atmos. Environ.*, 38, 1501-1510.
- Cheng, P.S., M.S. Hsu, E. Ma, U. Chou, and Y.C. Ling (2003) Levels of PCDD/Fs in ambient air and soil in the vicinity of a municipal solid waste incinerator, in Hsinchu, *Chemosphere*, 52, 1389-1396.
- Cindoruk, S.S. and Y. Tasdemir (2007) Characterization of gas/particle concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in an urban site of Turkey, *Environmental Pollution*, 148, 325-333.
- Coutinho, M., M. Pereira, and C. Borrego (2007) Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal, *Chemosphere*, 67, 1715-1721.
- Eitzer, B.D. and R.A. Hites (1988) Vapor pressures of chlorinated dioxins and dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1362-1364.
- Falconer, R.L. and T.F. Bidleman (1994) Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of PCB congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution, *Atmos. Environ.*, 28, 547-554.
- Finizio, A., D. Mackay, and T.F. Bidleman (1997) Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols, *Atmos. Environ.*, 15, 2289-2296.
- GIHE (Gyeonggi-do Institute of Health & Environment) (2008) Monitoring of dioxin in the air/soil and human risk assessment for inhalation of the air/soil.
- Goss, K.U. and R.P. Schwarzenbach (1998) Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2025-2032.
- Harner, T. and T.F. Bidleman (1996) Measurements of octanol-air partitioning coefficients for polychlorinated biphenyls, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41, 895-899.
- Harner, T. and T.F. Bidleman (1998) Octanol-air partitioning coefficients for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1494-1502.
- Harner, T., N.J.L. Green, and K.C. Jones (2000) Measurements of octanol-air partition coefficients for PCDD/Fs: a tool in assessing air-soil equilibrium status, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3109-3114.
- Hippelein, M., H. Kaupp, G. Dörr, M.S. McLachlan, and O. Hutzinger (1996) Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany Part II: Atmospheric concentrations of PCDD/F, *Chemosphere*, 32, 1605-1616.
- Jones, K.C. and R. Duarte-Davidson (1997) Transfer of airborne PCDD/Fs to bulk deposition collectors and herbage, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2937-2943.
- Junge, C.E. (1977) Fate of pollutants in the air and water environment, Part 1, Vol.8, Wiley Interscience, New York, pp. 7-25.
- Kim, K.-S. (2009) Characteristics of contamination and fate for PCDD/Fs in ambient air, Cheongju, Korean Society of Environmental Engineers, 31, 294-299. (in Korean with English abstract)

- Lee, C.L., H.L. Chen, H.J. Su, Y.L. Guo, and P.C. Liao (2005) Evaluation of PCDD/Fs patterns emitted from incinerator via direct ambient sampling and indirect serum levels assessment of Taiwanese, *Chemosphere*, 59, 1465-1474.
- Lee, S.J., S.D. Choi, G.Z. Jin, J.E. Oh, Y.S. Chang, and S.K. Shin (2007) Assessment of PCDD/F risk after implementation of emission reduction at a MSWI, *Chemosphere*, 68, 856-863.
- Li, H., J. Feng, J. Sheng, S. Lü, J. Fu, P. Peng, and R. Man (2008) The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China, *Chemosphere*, 70, 576-583.
- Lia, Y., G. Jianga, Y. Wanga, Z. Caib, and Q. Zhanga (2008) Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 42, 2037-2047.
- Lohmann, R. and K.C. Jones (1998) Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes, *The Science of the Total Environment*, 219, 53-81.
- Lohmann, R., R.G.M. Lee, N.J.L. Green, and K.C. Jones (2000a) Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples, *Atmos. Environ.*, 34, 2529-2537.
- Lohmann, R., T. Harner, G.O. Thomas, and K.C. Jones (2000) A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4943-4951.
- Mandalakis, M., M. Tsapakis, A. Tsoga, and E.G. Stephanou (2002) Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmos. Environ.*, 36, 4023-4035.
- Mari, M., M. Schuhmacher, J. Feliubadaló, and J.L. Domingo (2008) Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers, *Chemosphere*, 70, 1637-1643.
- Ministry of Environment, Japan (2009) Information Brochure Dioxins 2009 (<http://www.env.go.jp/en/chemi/pops/>).
- NIER (National Institute for Environmental Research) (2009) Survey for endocrine disruptors in environmental media.
- Oh, J.E., S.D. Choi, S.J. Lee, and Y.S. Chang (2006) Influence of a municipal solid waste incinerator on ambient air and soil PCDD/Fs levels, *Chemosphere*, 64, 579-587.
- Ok, G., S.H. Lee, I.J. Hwang, and S.M. Hwang (2009) Evaluation of UPOPs (PCDD/DFs, Dioxinlike PCBs and Hexachlorobenzene; HxCB) in ambient air, air deposition and soil of Ulsan, Korea, *J. of the Korean Society for Environmental Analysis*, 12, 233-246. (in Korean with English abstract)
- Pankow, J.F. (1987) Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 22, 2275-2283.
- Pankow, J.F. (1994) An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 28, 185-188.
- Pankow, J.F. and T.F. Bidleman (1992) Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-1. Theory and analysis of available data, *Atmos. Environ.*, 26A, 1071-1080.
- Raun, L.H., O. Correa, H. Rifai, M. Suarez, and L. Koenig (2005) Statistical investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Houston, Texas, *Chemosphere*, 60, 973-989.
- Robinson, N. (1996) *Solar Radiation*, Amsterdam, Elsevier, 347pp.
- Shih, S.I., Y.F. Wang, J.E. Chang, J.S. Jang, F.L. Kuo, L.C. Wang, and G.P. Chang-Chien (2006) Comparisons of levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in the surrounding environment and workplace of two municipal solid waste incinerators, *J. Hazard. Mater.*, B137, 1817-1830.
- Simcik, M.F., T.P. Franz, H. Zhang, and S.J. Eisenreich (1998) Gas/particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 251-257.
- U.S. EPA (2006) An Inventory of Sources and Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the U.S. for the Years 1987, 1995, and 2000, EPA/600/P-03/002f, Final Report.
- Venier, M., J. Ferrario, and R.A. Hites (2009) Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere around the great lakes, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 1036-1041.
- Wang, J.B., G.P. Chang-Chien, W.Y. Linc, J.H. Yehd, and C.H. Hungb (2009) A seasonality study of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air in Kaohsiung (Taiwan) clustered with metallurgical industries, *J. Hazard. Mater.*, 162, 103-110.

Wu, Y.L., L.F. Lin, L.T. Hsieh, L.C. Wang, and G.P. Chang-Chien (2009) Atmospheric dry deposition of polychlorinated dibenzo-pdioxins and dibenzofurans in the vicinity of municipal solid waste incinerators, *J. Hazard. Mater.*, 162, 521-529.

Xu, M.X., J. Huayan, S.Y. Lu, X.D. Li, T. Chen, M.J. Ni, H.F. Dai, F. Wang, and K.F. Cen (2009) Concentrations,

profiles, and sources of atmospheric PCDD/Fs near a municipal solid waste incinerator in eastern China, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 1023-1029.

Yamasaki, H., K. Kuwata, and H. Miyamoto (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 189-194.