

## 부산의 대기 중 PCDD/DFs의 연간 변화와 가스/입자상 분배

옥 곤\* · 박노진 · 황성민 · 이석형 · 김지훈 · 김성용

부경대학교 환경대기과학과, 대학원 지구환경공학과, 다이옥신연구센터  
(2009년 12월 17일 접수; 2010년 1월 12일 수정; 2010년 2월 3일 채택)

### Annual Variation and Gas/Particle Partitioning of PCDD/DFs of Ambient Air at Busan, Korea

Gon Ok\*, No-Jin Park, Sung-Min Hwang, Seok-Hyung Lee,  
Jee-Hoon Kim, Sung-Yong Kim

*Department of Environmental Atmospheric Sciences Graduate School of Earth Environmental Engineering,  
Dioxin ResearchCenter, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea*

(Manuscript received 17 December, 2009; revised 12 January, 2010; accepted 3 February, 2010)

#### Abstract

This study aims to monitor the variation of concentration of PCDD/DFs between the gaseous phase-particulate phases in the ambient air of urban area in Korea. This monitoring is evaluated by using the Junge-Pankow model and the Koja absorption model with the application of the Octanol-air partition coefficient. In this study, the ambient air samples were analyzed according to each congener group of the PCDD/DFs by HRGC/HRMS, which have been investigated for the past 5 years. In the results, the annual variation in the concentration level of  $\Sigma$ PCDD/DFs in TSP was increased from 1588 fg/m<sup>3</sup> in 1998 to 5123 fg/m<sup>3</sup> in 2002, and from 31 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> to 94 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> in the  $\Sigma$ I-TEQ. In the case of PUF of gaseous phase sample, their variation was increased from 1615 fg/m<sup>3</sup> in 1998 to 2237 fg/m<sup>3</sup> in 2002, and in the  $\Sigma$ I-TEQ from 12 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> to 17 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>. The relative coefficient between the gas phase concentration of PCDD/DFs and the temperature was a value of 0.744; the contributive rate of the temperature to the gaseous phase concentration was 0.554. According to the results, the pattern of the coefficient of distribution based on  $\log P_L^0$  is similar to the ambient air of the urban areas.

**Key Words :** PCDD/DFs, Annual variation, Ambient air, Gas/Particle partitioning

#### 1. 서론

대기는 자연적이며, 인위적으로 발생한 유기화합물의 수송과 침적에 대한 주요 경로 중의 하나로 설명되고 있으며, 대기 중 유기화합물의 건식과 습식침적

(Dry and Wet deposition)은 유기화합물의 증기-입자 분배(vapor-particle partitioning)에 의하여 좌우되며, 그것을 대기의 프로세스로 설명하고 있다(Bidleman, 1988).

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins과 Polychlorinated dibenzofurans(PCDD/DFs)은 잔류성유기오염물질(Persistent organic pollutants; POPs) 중의 주요한 화합물이며, POPs의 대기 중 운명은 1차적으로 화합물이 가스-입자의 분배에 의존하며, 분배현상은 건식과 습식 침적, OH라디칼 반응 등을 포함한 광화학반응과 장기

\*Corresponding Author : Gon Ok, Department of Environmental Atmospheric Sciences, Graduate School of Earth Environmental Engineering, & Dioxin ResearchCenter, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea  
E-mail: gonok@pknu.ac.kr  
Phone: +82-51-629-6641

리 수송에도 영향을 미치는 것으로 설명하고 있다 (Lohmann과 Jones, 1998).

특히, 대기에서 PCDD/DFs의 입자상 거동은 기온, 상대습도, 입자표면흡착능력, 화합물의 물리·화학적 특성에 따라 다양하게 변화할 수 있다(Lee와 Jones, 1999). 또한, PCDD/DFs는 대기 중에서 가스상과 부유 입자상 물질로 존재하고 있다. 특히, 가스상의 PCDD/DFs는 대기 중 희석, 광분해 및 입자상 물질에 흡착되어 대기 침적과정을 통하여 생태계로의 유입 경로를 가지게 된다(Lee와 Jones, 1999; Welsch-Pausch and McLachlan, 1998).

대기 중 가스상-입자상의 농도는 주변 환경이나 발생원에 대한 정보를 제공할 수 있으며, PCDD/DFs의 대기 중 거동을 밝히기 위하여 입자 크기에 따른 농도분포에 대한 연구도 보고되고 있다(Kaupp과 McLachlan, 1999; Kurokawa 등, 1998).

대기 중 PCDD/DFs를 포함한 Semivolatile Organic Compounds(SOCs)의 가스상-입자상의 분배계수를 산정하기 위해 주로 Junge-Pankow model(Junge, 1977; Pankow, 1987)과 Octanol-air partition coefficient model(Harner와 Bidleman, 1998)을 이용한 연구 사례가 최근 많이 보고되고 있다(Lohmann과 Jones, 1998; Lee와 Jones, 1999; Harner와 Bidleman,

1998).

본 연구는 한국의 도시 대기 중 가스상과 입자상의 PCDD/DFs를 모니터링하고 농도변화를 평가하였으며, 대기 중 가스/입자의 분배에 대하여 Junge-Pankow model과 Octanol-air partition coefficient의  $K_{oa}$  absorption model을 적용하여 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료채취 지역

부산은 인구 380만의 광역시로 한반도의 동남단에 위치해 있으며, 대기 시료채취를 위한 High volume air sampler는 Fig. 1에 나타난 지역의 남구 대연동, 부경대학교(35° 08′, 07″N, 129° 06′, 20″E)의 4호관 지상 20 m 지점에 설치하였다.

부경대학교는 해안에 인접해 있으며 캠퍼스 주변 지역으로 주거지역 및 상업지역이 위치한 특정한 오염원이 없는 지역이다. 따라서 주변 발생원에 의한 특정 오염물의 증감이 발생되지 않는 순수 도시대기 지역 중의 하나이다.

### 2.2. 시료채취 및 실험방법

대기 중 PCDD/DFs는 1998년부터 2002년 6월까지 총 5년간의 총 130의 대기시료(TSP 65시료와 PUF

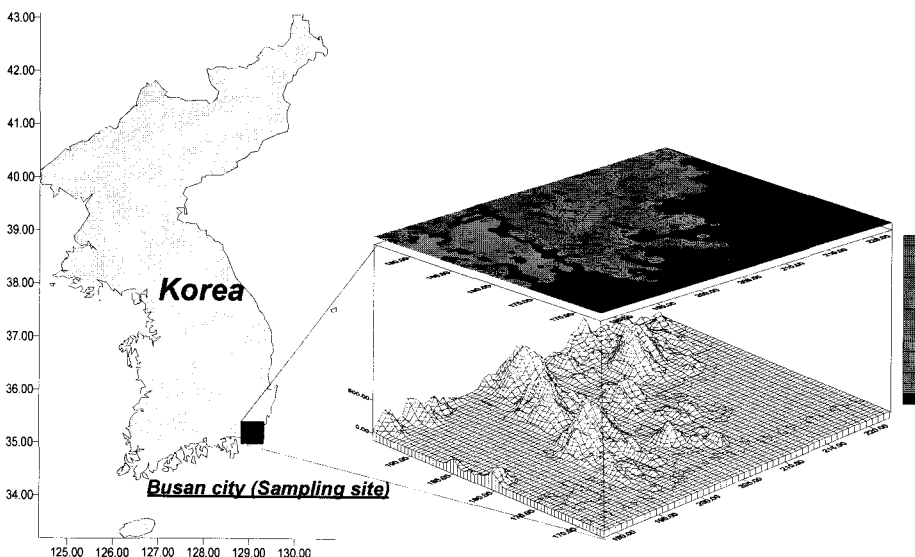


Fig. 1. Map of sampling locations.

65시료)에 대하여 다이옥신류의 대기 중 농도변화와 분배특성을 평가하였다. 본 연구에 사용된 대기시료는 하이볼륨에어샘플러(SIBATA)를 사용하여 24시간 동안 약 1000 Sm<sup>3</sup>를 채취하였다.

시료의 채취는 입자상 시료를 채취하기 위해서 Glass fiber filter(GFF)를 사용하였으며, 가스상 시료 채취를 위해서는 Polyurethane foam(PUF)을 사용하였다. GFF는 시료채취 전 12시간 동안 120℃에서 수분을 제거하였으며, 12시간 동안 450℃에서 전기오븐으로 유기물을 제거하였다. PUF는 toluene을 사용하여 soxhlet 추출 후, 건조한 다음 사용하였다.

시료의 전처리에는 EPA 1613 method에 따라 시행하였다. 채취된 GFFs는 가로, 세로 각각 0.5 cm의 크기로 균일화 하여 Toluene과 Acetone 혼합용액 200 mL로 6시간동안 환류추출(Reflux extraction)하였다. 또한, 채취된 PUF는 채취 후 실험실로 운반된 즉시 18시간동안 Soxhlet 추출하였다. 추출액은 Rotary evaporator (EYELA Co., N-N형)로 약 10 ml까지 농축하였으며 Keeping solvent로 *n*-Nonane(Fluka Co., 잔류농약분석용) 500 uL를 주입한 후 Hot plate 위에서 Toluene이 완전히 없어질 때까지 purge용 N<sub>2</sub> gas를 사용하여 *n*-Hexane (J.T and Baker Co., 잔류농약분석용)으로 용매전환 한 후 내부표준 물질(CIL Inc., EDF-8999, EPA1613)을 4 uL 첨가하여 용량을 10 mL로 하였다. 정제를 위하여 다층 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (Multi Layer Silica gel (Merck Co., 70~230 mesh) column chromatography)와 600℃에서 24시간 활성

화된 알루미늄(활성도 I, Merck社, 70~230mesh)가 충전된 칼럼에 통과시켰다. 최종 알루미늄 칼럼을 통과한 시료중 2nd Fraction에서 용출된 용출액을 Rotary evaporator으로 농축하여 N<sub>2</sub> purge 후 실온에서 자연 농축하여 20 uL로 표선을 한 후 회수율 보정을 위한 내부표준물질(CIL Inc., EDF-5999, EPA1613)를 2 uL 첨가한 후 분석용 시료로 하였다(Ok 등, 2002). PUF 역시 추출이 끝난 후, GFFs와 동일한 방법으로 용매 전환하여 정제하였다. PCDD/DFs의 분석은 HRGC/HRMS인 JMS-700D로 SIM(Selected ion monitoring) 방법으로 하였으며, PCDD/DFs 중 저 염화화합물인 4염화물에서 6염화물은 sp-2331 칼럼 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm를 사용하여 분석하였으며, 고 염화화합물인 7염화물에서 8염화물은 DB5MS 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm를 사용하였다. 기기분석의 상세조건은 이전의 논문에 수록한 바와 같다(Ok 등, 2002).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 대기 중 PCDD/DFs의 연간농도변화

대기 시료는 지난 5년간에 걸쳐 남구 대연동, 부경대학교(35°, 08', 07"N, 129°, 06', 20"E) 지상 20m 지점에서 채취되었다.

Fig. 2에 연간 ΣPCDD/DFs와 ΣI-TEQ의 평균농도에 대한 연간변화량을 나타내었다. 총부유분진(TSP) 중의 ΣPCDD/DFs 연간 농도변화는 1998년의 1588 fg/m<sup>3</sup>에서 2002년에는 5123 fg/m<sup>3</sup>를 나타내었으며,

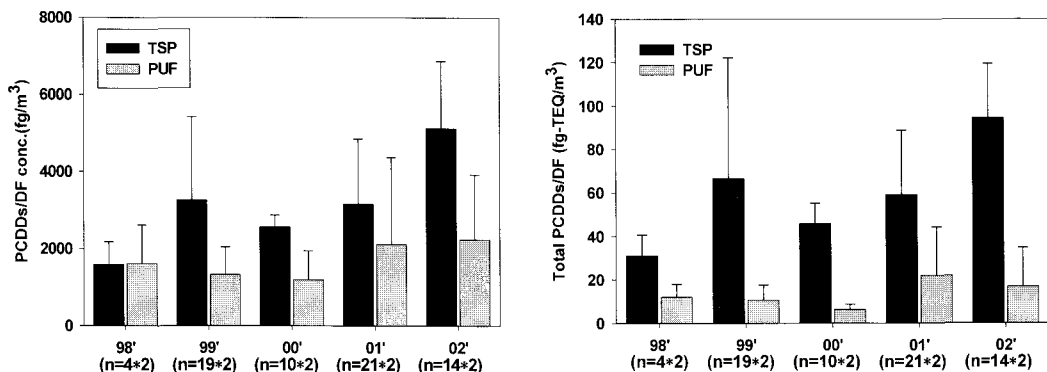


Fig. 2. Annual variation of total PCDD/DFs and TEQ concentration in the ambient air in Busan, Korea.

ΣI-TEQ의 경우는 31 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>에서 94 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>으로 각각 증가하였다.

또한 가스상 (PUF)의 ΣPCDDs/DFs 연간 농도변화는 1998년의 1615 fg/m<sup>3</sup>에서 2002년에는 2237 fg/m<sup>3</sup>을 나타내었으며, ΣI-TEQ의 경우에는 12 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>에서 17 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>로 증가하였다. 따라서 부산지역에서의 대기 중 PCDD/DFs의 농도는 1998년~2002년의 5년 사이에 T~OCDD/DFs 동족체는 2.203 pg/m<sup>3</sup>에서 7.360 pg/m<sup>3</sup>로 증가하였으며, ΣI-TEQ의 경우에는 0.043 pg I-TEQ/m<sup>3</sup>에서 0.111 pg I-TEQ/m<sup>3</sup>를 나타내었다. 본 연구결과 부산지역의 경우 1998년부터 2002년까지 5년간의 대기 중 다이옥신농도는 증가한 것으로 확인되었다.

본 연구결과에서의 도시대기 중의 PCDD/DFs 농도증가 현상의 주요한 원인은 지역 내의 연료사용과의 상관성을 생각할 수 있으며, 특히, 도시로의 집중화에 따른 건설, 도로망확충 등을 포함 한 이동발생원의 증가가 가장 큰 원인으로 판단된다.

일반적으로 인위적인 연료를 포함한 연소에 의해서 주로 생성·배출되는 PCDD/DFs의 배출원을 감안하면, 연소 메카니즘을 가진 이동발생원이 농도 증가의 주요 원인 중의 하나로 판단이 된다. 이에 대하여 2003년 부산시 교통국에서 발표한 부산지역의 연간 차량대수의 증가현황을 Fig. 3에 나타내었다([http://www.busan.go.kr/05\\_traffic/04\\_traffic\\_statistics.](http://www.busan.go.kr/05_traffic/04_traffic_statistics.)).

부산시에 등록된 차량종류별에 따른 등록대수는 승용차(P.Car) > 화물차(Truck) > 이륜자동차(Two wheel

car) > 승합차(Bus) > 특수차량(Special motor vehicle)의 순으로 나타났다. 등록된 차량의 차종별 연간변화 중 본 연구 기간과 일치하는 1998년부터 2002년의 동안에는 승합차의 증가가 2000년에 가장 뚜렷하게 나타났다으며, 2002년에는 이륜자동차가 현저하게 증가한 것으로 나타났다. Miyabara 등(1999)은 휘발유 차량과 경유 차량의 배출가스 중의 입자상의 PCDD/DFs의 농도를 측정 한 결과 경유 차량에서 휘발유 차량보다 높은 농도를 나타내는 것으로 보고하였다.

따라서 경유를 사용하는 승합차량의 뚜렷한 증가 추세는 이동발생원에 의한 도시대기 중 PCDD/DFs의 농도변화에 큰 변수가 될 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. 대기 중 PCDD/DFs 농도와 기온과의 상관

기온, 기압, 풍향, 풍속 등의 여러 가지 기상학적 요인이 대기 중 PCDD/DFs 농도변화를 가져오는 주요한 변수가 될 수 있다. 본 연구에서 기상인자와의 상관성을 검토하기 위하여 사용한 자료는 2001년 3월부터 2002년 6월 사이에 채취된 시료에 대하여 채취 용량과 기상인자를 Table 1에 나타내었다. 대기 시료채취시의 기상자료는 기상청에서 설치한 부경대학교 기상청 관측지점의 기상자료를 시료채취 일의 자료로서 사용하였다.

본 연구에서 채취된 대도시료 중의 단위부피당 포집된 분진 무게는 2001년 3월에 가장 높게 조사되었으며, 이는 황사발생에 의한 것으로 확인되었다. 또한, 이 기간 동안의 연중 일평균 온도 변화는 1-28.0℃로

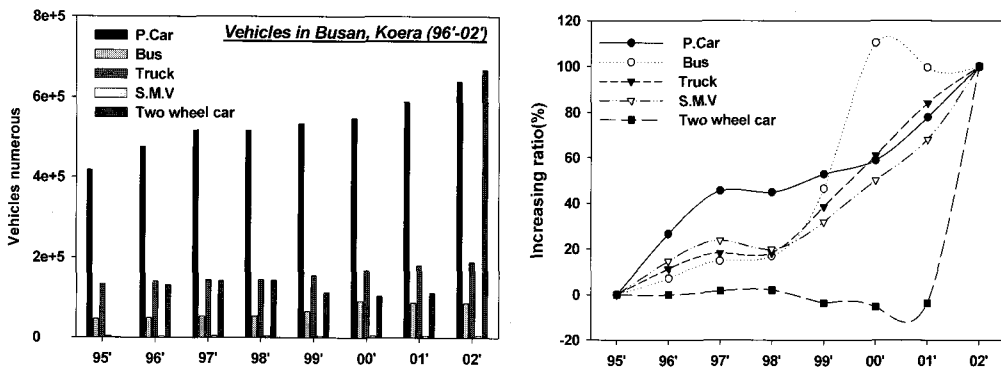


Fig. 3. Annual variation of vehicle types in Busan, Korea.

**Table 1.** Summarized information of meteorological conditions and ambient air samples

No.	Sampling date	Sample Volume(m <sup>3</sup> )	TSP (ug/m <sup>3</sup> )	Mean Temperature	*Precipitation	*Wind-speed (m/sec)	*Relative humidity(%)
M.01	March(N=7), 2001	1378.76	221.44	11.3	6.10	4.2	51.8
A.01	April(N=4),2001	1572.82	142.86	17.5	42.4	4.0	59.3
M.01	May(N=1),2001	1265.28	122.58	21.1	57.8	3.6	72.7
J.01	Jun.(N=1),2001	1495.06	113.98	25.3	275	3.7	82.5
J.01	July(N=2),2001	1395.35	97.00	28.9	272	3.3	86.9
S.01	September(N=2),2001	1602.64	37.49	24.6	74.4	4.1	73.3
N.01	November(N=1),2001	1715.93	51.69	6.30	12.9	2.7	51.6
D.01	December(N=3),2001	1730.66	75.68	5.40	28.7	3.4	44.5
J.02	January(N=2).2002	1747.84	67.49	1.40	84.8	4.3	55.0
F.02	February(N=2).2002	1677.35	133.12	10.1	12.3	3.3	44.0
M.02	March (N=5),2002	1024.54	404.87	12.5	117	3.9	56
A.02	April (N=1).2002	1146.21	508.97	11.8	390	2.6	65
J.02	June (N=4).2002	1080.09	116.65	20.2	62	2.4	72

\* Monthly Weather Report, Korea Meteorological administration Seoul Korea( <http://www.kma.go.kr/> )

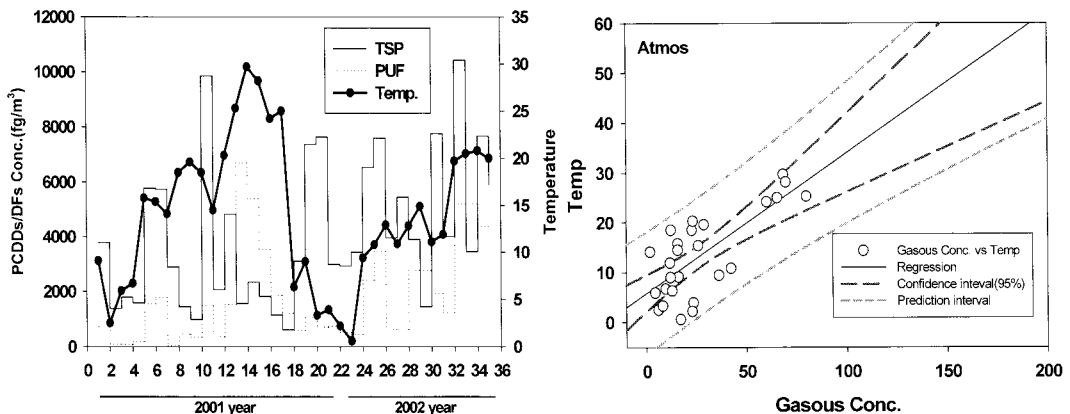
조사되었고, 풍속은 평균 3.63 m/sec로 확인되었다.

Fig. 4에 2001년 3월에서 2002년 6월까지의 PCDD/DFs의 가스상 및 입자상농도와 시료 채취 시에 측정된 24시간 온도를 평균하여 나타내었다. 가스상과 입자상의 존재비는 온도가 15℃ 이상일 경우 가스상의 존재비가 크게 증가하는 결과를 나타내었으며 15℃이하일 경우에는 입자상의 존재비가 90%이상을 차지하는 것으로 확인되었다.

월별 PCDD/DFs의 총 농도 변화는 기온에 따라 변화량이 큰 것으로 나타났지만, TSP와 PUF 내에서의

PCDD/DFs의 존재비의 연중 변화는 크게 나타나지 않았다. TSP내에서 PCDD/DFs의 존재비는 0.417~0.689로 나타났으며, PUF에서는 PCDD/DFs의 존재비는 0.228-0.405로 나타났다.

또한, 본 연구에서는 통계프로그램 SPSS 10.0을 사용하여 가스상 PCDD/DFs의 농도와 온도와의 회귀분석을 실시하였다. PCDD/DFs의 월별농도와 채취시의 평균온도와의 회귀분석결과를 Fig. 4에 나타내었으며 회귀분석 결과는 ANOVA 분석을 통해 P<0.05인 것으로 확인되어서 유의성이 높은 것으로 나타났다.



**Fig. 4.** Monthly variation of PCDD/DFs concentration in ambient air and regression of gaseous concentration versus temperature.

Fig. 4에 나타난 회귀분석결과를 통해서도 확인할 수 있듯이 특히, 가스상에 존재하는 PCDD/DFs의 총 농도는 시료채취시의 기온과 상관이 큰 것을 알 수 있다. PCDD/DFs의 가스상 농도와 온도의 상관계수는 0.744로 나타났으며, 가스상 농도에 대한 온도의 기여율은 0.554로 가스상 농도에 영향을 주는 바람, 습도 등 다른 환경적 요인 중 온도가 차지하는 설명변수는 55.4%를 가지는 것으로 확인되었다. 하지만, 95% 신뢰구간에서 제외되는 지역은 온도가 15℃ 이하 기간의 값들로 겨울철에 해당하는 1월, 2월, 12월의 자료가 해당되는 것으로 나타났다.

### 3.3. 가스상-입자상 분배(Gas-particle partitioning)

도시 대기 중 오염물질은 입자상과 가스상으로 존재하고 있다. 일반적으로 대기 중의 화학물질의 거동 특성평가는 입자상-가스상의 분배에 대한 화학물질의 옥탄올-수분배계수와 용해도를 사용하여 물리화학적 특성을 고려하는 경우가 대부분이다.

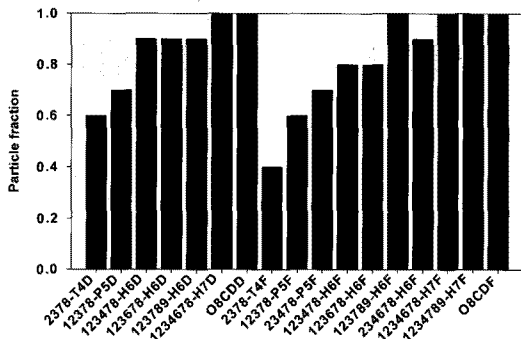


Fig. 5. Particulate fraction of 2,3,7,8-substituted congeners.

가스-입자상에서 2,3,7,8-치환이성체 다이옥신의 particle fraction을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 고 염화다이옥신 이성체가 높은 particle fraction을 가지는 것을 확인 할 수 있으며, 특히 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HeCDD, OCDD와 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, OCDF의 particle fraction의 비율은 92-99%에 이르는 것으로 확인되었다. 반면에 2,3,7,8-TCDF는 44%로 오히려 가스상의 비율이 더 높은 것으로 나타났다.

2,3,7,8-TCDD의 경우는 본 연구에서는 입자상의 비율이 더 높게 조사되었지만, 이를 제외한 17종의 이성체의 경우 이전의 연구결과와 유사한 결과를 나타내었다(Eitzer and Hites, 1988, 1989; Lohmann, et al., 2000).

#### 3.3.1. Junge-Pankow model

대기 중 화학물질의 가스상과 입자상의 분배비율은 입자의 성분, 온도, 상대습도와 화합물의 물리·화학적 특성에 따라 좌우된다. 특히, 대기 중에 존재하는 화학물질의 거동분포는 대기 중에 존재하는 입자 표면의 흡착엔탈피와 화학물질의 과냉각 액상 증기압과 휘발엔탈피의 차이로 인해 발생하는 것으로 보고하고 있다(Bidleman, 1988; Pankow, 1994; Pankow와 Bidleman, 1992).

Junge(1977)는 linear Langmuir isotherm을 기초로 하여 대기 중에 부유하고 있는 입자에 흡착된 화학물질과 가스상의 분율을 분배과정으로 제시하고 있으며, 대기 중 입자에 흡착된 화학물질의 분율은 온도와 화학물질의 물리·화학적 특성에 관여하는 과냉각 액상 증기압  $P_L^\theta$ , 대기 중 입자의 단위부피당 입경 면적 등과의 관계식으로 하여 다음과 같은 식(1)을 제시하였다.

$$\phi = \frac{c\theta}{P_L^\theta + c\theta} \quad (1)$$

여기서  $\phi$ 는 partial bound fraction이며,  $c = 0.172 \text{ Pa}\cdot\text{m}$ 의 상수로 제시하고 있으며,  $\theta$ 는 단위부피당 입경면적을 나타낸다. 또한,  $\theta$ 값은 지역특성에 따라 각각  $1.1 \times 10^{-3}$ ,  $1.5 \times 10^{-4}$ ,  $4.2 \times 10^{-5}$ 값으로 도시지역, 농촌지역, background 지역으로 나눈 Cotham과 Bidleman (1995) 및 Lohmann 등(2000)이 보고한 값을 인용하였다. 본 연구에서는 기온과 각 PCDD/DFs 이성체들의 물리·화학적 특성에 관계하는 과냉각 액상 증기압  $P_L^\theta$ 은 Eitzer 및 Hites(1988, 1989)의 값을 인용하였다.

본 연구에서의 대기 중 PCDD/DFs의 실측 결과와 증기압에 따른 입자상의 존재비의 지역적 특성을 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타난 분포곡선은 Junge-Pankow Adsorption model(Pankow, 1987)

로서 가스-입자상 분포의 지역특성을 고려한 예측모델로서 사용되고 있다. 여기에서, 입자 분율의 실측값은 계절별 평균값을 사용하였다.

한편, 일반 도시대기 중 입자상과 가스상의 PCDD/

DFs의 분포특성의 평가에 대한 관계식 도출을 위하여 입자상-가스상 농도 및 입자상 분진농도에 관계하는 분배계수  $K_p(m^3/\mu g)$ 는 다음과 같은 (2)식을 사용하였다.

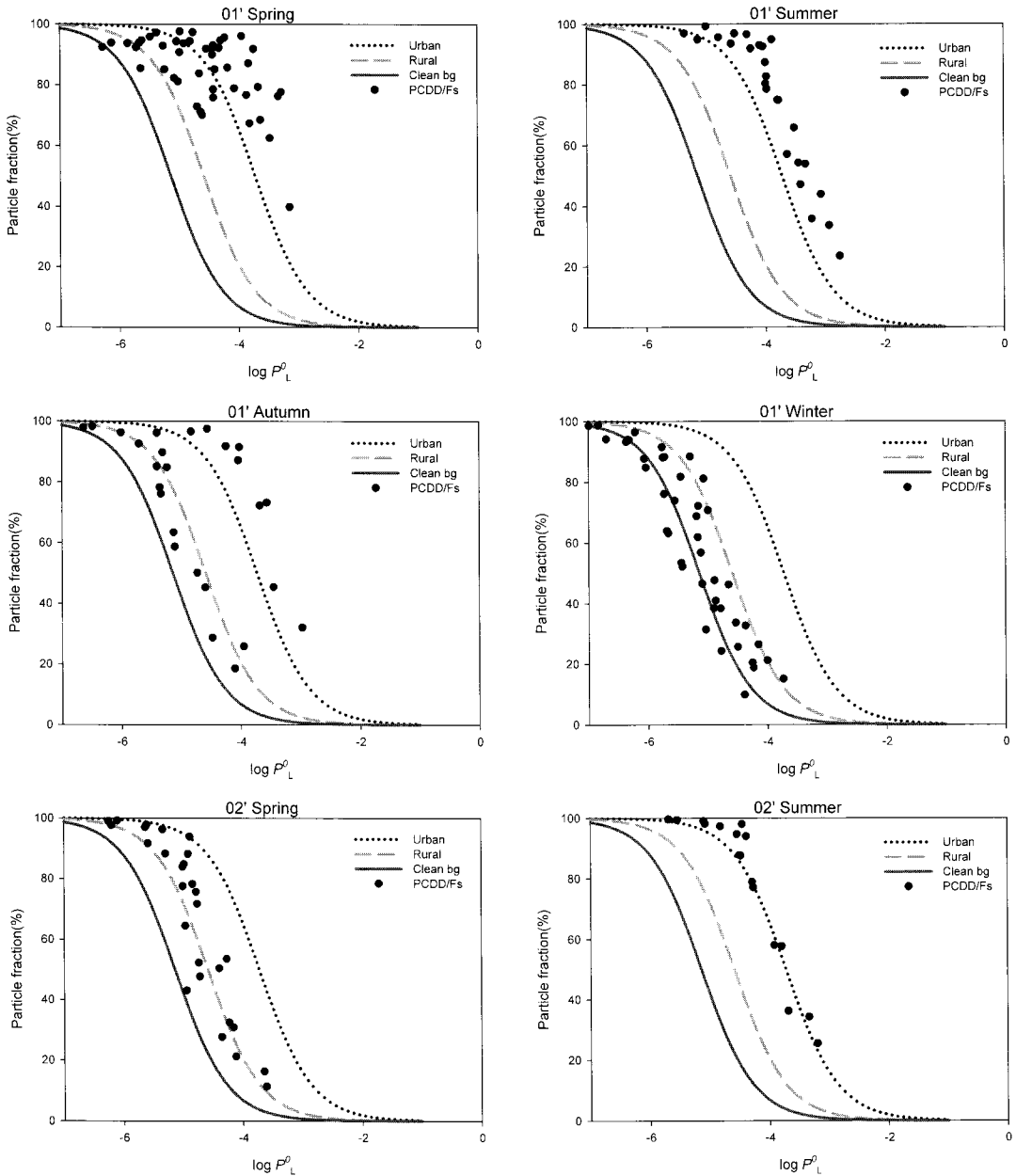


Fig. 6. Plot of observed and predicted of PCDD/DFs in particulate fraction plotted as a function of logarithm  $P_L^0$ , according to seasons.

$$K_p = (P/TSP)/G \quad (2)$$

여기서  $P$ 는 PCDD/DFs의 입자상농도( $\text{pg}/\text{m}^3$ )를 나타내며,  $G$ 는 PCDD/DFs의 가스상농도( $\text{pg}/\text{m}^3$ )이며,  $TSP(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 는 분진농도를 나타낸다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이 본 연구결과는 도심대기를 측정된 것으로 Junge-Pankow 모델에 적용시킨 결과에 있어서도 계절에 따른 차이가 있지만 도심지역의 대기패턴의 특성을 반영하고 있는 것으로 확인되었다.

### 3.3.2. $K_{oa}$ absorption model

Finizio 등(1997)이 고안한  $K_{oa}$ 값을 이용한 대기 중 에어로졸의 가스상-입자상 흡착분배의 평가에 대한 유용성이 확인되고 있다. 여기서  $K_{oa}$ 값은 다음과 같은 관계식으로 표현할 수 있다.

$$\log K_p = \log K_{oa} + \log f_{om} - 11.91 \quad (3)$$

여기서  $f_{om}$ 은 입자상에 흡착되어 있는 유기물 함유량으로 Fig. 7과 같이 10%, 20%, 30%로 하여 나타내었다.

$K_{oa}$  absorption model에 사용된  $K_{oa}$ 값은 Harner 등(2000)의 값을 인용하였고, 입자상 분율은 다음 식을 이용하여 도출하였다.

$$\phi = K_p TSP / (K_p TSP + 1) \quad (4)$$

$K_{oa}$  값은 계절에 따라 다른 경향을 나타내었다. 2001년 봄에는 다른 계절과 비교하여 유기물 함유량이 다소 높게 나타났으며, 2001년 여름과 가을에서는 유기물 함유량이 다른 계절보다 낮게 나타나는 결과를 보였다. 이러한 원인으로는 봄철 황사 등 특징적인 기상요소에 의한 영향 및 채취 기간의 온도에 따른 차이, 여름의 장마에 따른 강우에 의한 영향으로 사료된다.

분배계수와 과냉각 액상 증기압과의 관계에 있어서 상용대수를 취한  $\log K_p$ 와 과냉각 액상 증기압( $\log P_L^0$ )과의 관계는 선형적인 관계를 나타내는 것으로 설명되고 있으며, 기울기  $m$ 과 y절편  $b$ 는 입자상-가스상 분배 평행의 정도를 평가하고 예측을 위한 값으로 사

용할 수 있다(Pankow와 Bidleman, 1992). 이 때 Pankow(1994)는 가스상과 입자상이 평행에 도달할 때의 이상적인 이론치로서  $m=-1$ 에 가까운 것으로 설명하고 있으나,  $K_p$ 와  $P_L^0$ 의 값의 변화량이 온도 및 입자농도 등의 환경적인 요인이 크기 때문에 로그형식을 취하여 접근하고 있다.

$$\log K_p = m \log P_L^0 + b, \quad (5)$$

계절별에 따른  $\log K_p$ 와  $\log P_L^0$  및  $\log K_{oa}$ 와의 상관관계를 Table 2에 나타내었다.

**Table 2.** Correlation of logarithm  $K_p$  versus logarithm  $P_L^0$  and  $K_{oa}$  with correlation coefficients( $r$ ), slopes( $m$ ) and intercepts( $b$ )

	$\log K_p = m \log P_L^0 + b, r$			$\log K_p = m \log K_{oa} + b$		
	$m$	$b$	$R$	$m$	$b$	$R$
01. spring	-0.68	-3.91	0.67	0.81	-10.01	0.65
01. Summer	-0.97	-5.71	0.88	1.06	-13.18	0.87
01. Autumn	-0.58	-3.86	0.47	0.57	-7.74	0.34
01. Winter	-0.78	-4.39	0.84	1.00	-12.38	0.85
02. Spring	-0.95	-5.80	0.93	1.10	-14.06	0.94
02. Summer	-1.24	-6.60	0.93	1.45	-17.31	0.91
Total	-0.97	-5.52	0.77	1.05	-12.98	0.75

시료채취지점에서  $\log P_L^0$ 에 대한 기울기가 -1로 나타나지 않은 원인으로는 여러 가지 가정이 필요하지만, Pankow와 Bidleman(1992)이 제시하고 있는 주요 원인은 첫째, 입자상에서 화합물의 탈착과 같은 비교환성, 둘째, 여러 화합물의 휘발가능온도의 차이, 셋째, 상대적으로 깨끗한 입자가 오염된 대기로 유입될 때 흡착동력 반응이 늦어지는 경우, 넷째, 상대적으로 오염된 입자가 깨끗한 대기로 배출되거나 깨끗한 대기에 의하여 희석이 되었을 경우, 다섯째, 시료채취 장치의 불 평형으로 GFF filter의 가스흡착능력 등으로 인해 발생하는 것으로 설명하고 있다.

Table 2에 나타난 결과에서 보면 기울기  $m$ 이 계절별로 차이를 보이지만, 전체적으로 -1 값에 가깝게 나타나는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서의 조사 지점은 전반적으로 입자상-가스상의 분배 평행이 이



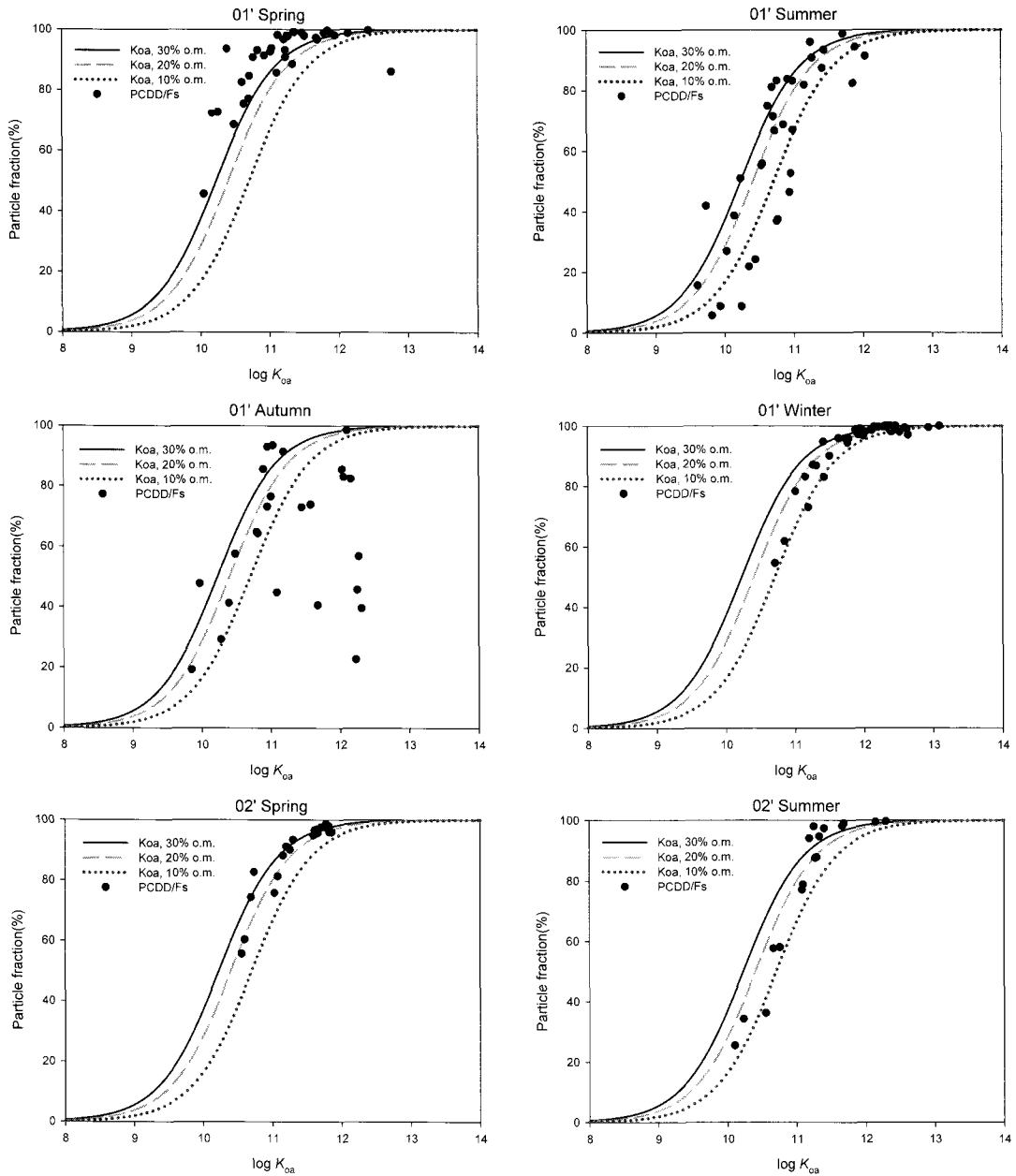


Fig. 7. Plot of observed and predicted of PCDDs/DFs in particulate fraction plotted as a function of logarithm  $K_{oa}$  according to seasons.

루어진 것으로 판단된다.

특히, 2,3,7,8-치환이성체의 계절별 평균을 사용한  $\log K_p - \log P^0_L$ ,  $\log K_p - \log K_{oa}$ 의 회귀식을 검토한 결과 상관계수는 모두 다르게 나타났다. 이러한 결과는 Lee

와 Jones(1999)의 결과와 일치하는 것으로 나타났으며, 각각의 시료마다 발생원으로 부터의 화합물을 포함한 대기 중 입자상의 유입형태와 입자상 성상, 기온의 변화로 인해  $m$ 값의 변화의 정도는 계절별에 따른

차이를 나타내었다.

본 연구결과에서 보면 연중 PCDD/DFs의 대기 중 농도수준은 여름철 보다 겨울철에 높게 나타나고 있으며, 이는 겨울철이 여름철보다 연료사용량 증가 등에 의하여 발생원으로 부터의 배출량의 차이에 의한 영향 및 여름철의 강우 등에 의한 대기세정효과의 영향이 큰 원인 중의 하나로 판단되며, 특히, 겨울철이 여름보다 기온이 낮아 대기 입자에 대한 응결-응축의 효과의 증가로 인하여 입자상-가스상의 분배가 평행의 차이를 발생하기 때문으로 판단된다.

따라서, 계절별 시료채취 기간 중 계절에 따른 기상요소 중, 특히, 기온의 변화에 의한 환경적 요인의 영향이 화합물의 대기프로세스에서 중요한 요인 중의 하나로 판단된다. 또한, 미량의 유기오염물질의 이동을 통한 대기유입 및 대기로부터의 침적 등의 제거를 포함한 대기프로세스의 해석을 위하여 대기 중 분진의 입자경별의 평가, 유입공기의 이동경로의 파악을 위한 back trajectory 및 기상장분석의 검토도 향후 필요할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서 대기 중 PCDD/DFs의 농도는 입자상에서 연평균  $3916 \text{ fg/m}^3$ , 독성등가농도는  $73 \text{ fg-TEQ/m}^3$ , 가스상에서는  $2163 \text{ fg/Nm}^3$ ,  $20 \text{ fg-TEQ/m}^3$ 로 조사되었다. 2001년 3월에서 2002년 6월까지의 PCDD/DFs의 입자상-가스상 농도와 시료 채취시에 측정된 24시간의 평균 기온과 비교한 결과 입자상-가스상의 존재 비는 온도가  $15^\circ\text{C}$  이상일 경우 가스상의 존재비가 크게 증가했으며, 반대로  $15^\circ\text{C}$ 이하일 경우에는 입자상의 존재비가 90%이상을 차지하는 것으로 확인되었다.

대도시의 대기 중 다이옥신농도의 연간 변화를 검토한 결과 도시 대기에 영향을 미치는 주요 발생원 중의 하나로 간주할 수 있는 이동발 생원 즉, 차량수의 증가와 더불어 다이옥신의 대기 중 농도증가현상의 유사성이 확인되었다. 또한, 이동발생원에 의한 대기 농도의 증가현상에도 불구하고 기온에 따른 PCDD/DFs의 입자-가스상 분배평형은 기온이 높은 여름철에 높아지는 것으로 확인되었다.

따라서 발생원에서 대기로 배출된 화합물은 대기 중에서 입자상 물질에 흡착 및 탈착의 대기프로세스를 과정을 거치고 있으며, 온도의 의존성이 큰 것으로 확인되었다.

Junge-Pankow model을 사용하여 실측 데이터와 모델 데이터를 비교한 결과 모니터링 지역의 특성은 일반적인 도시대기의 패턴으로 확인되었으며,  $K_{oa}$  absorption model을 사용하여 입자상의 유기물함유율을 비교한 결과 시료채취지점의 대기 중 유기물함유율과 다이옥신류의 농도변화는 계절적 특성을 가지는 것으로 확인되었다.

이와 같은 계절적 특성을 나타내는 결과는 대기 중 다이옥신류 모니터링 지역이 계절별 입자상 성분의 발생원의 유입기원이 서로 다른 것으로 추측되며,  $K_{oa}$  값의 변화를 비롯한 대기유입을 통한 대기프로세스 연구의 장기적인 모니터링의 필요성이 요구되었다.

#### 감사의 글

이 연구는 부경대학교 연구년 교수 지원사업 (ps-2006-031)에 의하여 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- Bidleman, T., 1988, Atmospheric processes; Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning, Environ. Sci. Technol., 22, 4, 361-367.
- Cotham, W. E., Bidleman, T. F., 1995, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Air at an urban and a Rural Site Near Lake Michigan, Environmental Science & Technology, 29, 11, 2782-2789.
- Eitzer, B. D., Hites, R. A., 1988, Vapor pressures of chlorinated dioxins and dibenzofurans, Environmental Science & Technology, 22, 1362-1364.
- Eitzer, B. D., Hites, R. A., 1988, Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient atmosphere of Bloomington, Indiana, Environmental Science & Technology, 23, 1389-1395.
- Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T. F., Harner, T., 1997, Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols, Atmospheric environmental, 31, 2289-

- 2296.
- Harner, T., Bidleman, T. F., 1998, Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1494-1502.
- Harner, T., Green, N. J. L., Jones, K. C., 2000, Measurements of Octanol-Air Partition Coefficients for PCDD/Fs: A Tool in Assessing Air-Soil Equilibrium Status, *Environmental Science & Technology*, 34, 15, 3109-3114.
- Junge, C. E., 1977, Fate of Pollutants in the Air and Water Environment, In: Suttet, I.H. Part I, Wiley-Interscience, New York, 7-26.
- Kaupp, H., McLachlan, M. S., 1999, Atmospheric particle size distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans(PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) and their implications for wet and dry deposition, *Atmospheric Environment*, 33, 85-95.
- Kurokawa, Y., Takahiko, M., Matayoshi, N., Satoshi, T., Kazumi, F., 1998, Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in various sizes of airborne particles, *Chemosphere*, 37, 2161-2171.
- Lee, R. G. M., Jones, K. C., 1999, Gas-particle partitioning of atmospheric PCDD/Fs: measurements and observations on modeling, *Environmental Science & Technology*, 33, 3596-3604.
- Lohmann, R., Jones, K. C., 1998, Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behaviour and processes, *Science of the Total Environment*, 219, 53-81.
- Lohmann, R., Harner, T., Thomas, G. O., Jones, K. C., 2000, A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4943-4951.
- Miyabara, Y., Hashimoto, S., Sagai, M., Morita, M., 1999, PCDDs and PCDFs in vehicle exhaust particles in Japan, *Chemosphere*, 39, 143-150.
- Ok, G., Ji, S. H., Kim, S. J., Kim, Y. K., Park, J. H., Kim, Y. S., Han, Y. H., 2000, Monitoring of air pollution by polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans of pine needles in Korea, *Chemosphere*, 46, 1351-1357.
- Pankow, J. F., 1987, Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 21, 2275-2283.
- Pankow, J. F., Bidleman, T. F., 1992, Inter-dependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure—I. theory and analysis of available data, *Atmospheric Environment*, 26, 1071-1080.
- Pankow, J. F., 1994, An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol, *Atmospheric Environment*, 28, 189-193.
- Welsch-Pausch, K., McLachlan, M. S., 1998, Fate of airborne polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in an agricultural ecosystem, *Environmental pollution*, 102, 129-137.
- [http://www.busan.go.kr/05\\_traffic/04\\_traffic\\_statistics](http://www.busan.go.kr/05_traffic/04_traffic_statistics).  
<http://www.kma.go.kr/>.