

부산지역 용도지역별 대기환경 중 다이옥신(PCDD/Fs)의 분포특성 및 오염원 추정에 관한 연구

김유라, 박성현, 조완철, 전해인, 정현철

대기환경연구부 산업환경팀

A Study on the Distribution Characteristics and Emission Sources of PCDD/Fs in the Atmosphere by Use Area in Busan

Kim Yu-ra, Park Sung-hyun, Cho Wan-chel, Jeon Hye-in, Jeong Hyun-cheol

Industrial Environment Team

Abstract

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs) in the atmosphere were monitored for a long time from 2011 to the present at four points in Busan at the industrial site (A), commercial site (B), commercial/residential site (C), and residential site (D). The annual concentration of PCDD/Fs was showed a decreasing trend from 0.089 to 0.044 pg-international toxicity equivalency (TEQ)/m³ and it was confirmed that all analysis results were below the national air quality standard (0.6 pg-TEQ/Sm³). The PCDD/Fs concentration by use area was high in industrial areas with various PCDD/Fs emission sources, and it was confirmed that many PCDD/Fs were distributed in winter particles with low temperatures. Especially, low chlorinated furans that combine 4-5 Cl⁻ were distributed in the gas phase, and high chlorinated furan that combines 6-8 Cl⁻ were distributed in the particle phase. It was applied to the PMF of receptor model using 17 PCDD/Fs congeners, and the sources were identified as 4 in the industrial area (A) and 3 in the urban areas (B, C, D). The results of PMF studies in industrial and urban areas all showed the highest contribution to pollution by fuel use. In the case of industrial areas, the effects of pollutants from the non-ferrous metal manufacturing (28 %) and ion and steel manufacturing (15 %) industries were confirmed. In winter, when heating fuel is used a lot, regulation and management of sources in industrial and urban areas can be expected to decrease PCDD/Fs concentration in Busan.

Key words : Dioxins, PCDD, PCDF, congeners, PMF

서 론

잔류성오염물질(Persistent Organic Pollutants; POPs) 중 주요한 화합물인 다이옥신(Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans; PCDD/Fs)은 미량 독성물질로 생물학적 농축성, 잔류성, 장거리 이동성 등의 특징을 가지고 있는 물질이다^{20,32)}. PCDD/Fs를 포함한 POPs는 인간의 건강과 환경생태계의 악영향이 알려지면서 사회적으로 많은 관심을 받고 있으며, POPs는 발생원에서 배출되어 매체 간 환경 거동을 거쳐 여러 환경 매체에 오랜 기간 잔류하기 때문에 지속적인 모니터링 연구가 필요하다^{18,20)}.

PCDD/Fs의 주요 발생원은 자연적 발생원과 인위적인 발생원으로 분류할 수 있으며, 주로 인위적인 발생원에 의해 생성된다. 인위적인 발생원은 크게 소각시설과 비소각시설로 분류되며, 소각시설은 생활·사업장·의료폐기물 소각시설로 구성되고, 비소각시설은 시멘트소성로, 철강산업, 구리·알루미늄·아연 등을 재생하는 비철금속 관련 산업시설, 비금속광물 제품 제조, 화학제품 제조, 화장장, 발전 및 난방 시설 등에 해당된다^{15,16,19,25)}. 그 외의 흡연, 연료 사용 차량²⁴⁾ 등을 통해서도 PCDD/Fs가 발생할 수 있다.

2005년부터 POPs 측정망을 운영하여 환경 대기의 PCDD/Fs를 지속적으로 모니터링하고 있으며, 토양, 퇴적물 등의 다양한 매질의 환경매체에 대해 조사 중이다. 환경부에서도 PCDD/Fs를 포함한 다양한 POPs의 오염실태를 파악하고자 1999년부터 현재까지 전국적인 모니터링을 하고 있다.²⁰⁾ 연구원의 POPs 측정망 운영결과 중 대기 PCDD/Fs는 2018년 0.045 pg-TEQ/m³, 2020년 0.044 pg-TEQ/m³이며, 환경부 측정망 결과(2018년 0.006 pg-TEQ/m³)²¹⁾와 비교하여 높은 수준을 확인할 수 있었다. 환경부에서 실시하는 PCDD/Fs를 포함한 POPs 모니터링의 부산지역 조사지점은 오염원이 적은 지역(2지역; 초량동, 광복동)으로 부산지역 대기 PCDD/Fs 분포 특성을 파악하는데 한계가 있다.

부산지역 환경대기의 고농도 PCDD/Fs 문제를 해결하기 위해서는 대기오염 발생원 파악과 오염원 관리가 중요하나, 대부분의 국내연구는 소각시설 관련 오염원 연구와 공단 주변의 대기오염도 평가^{2,4,6,8)}에 초점을 두고 있어 아직 다양한 발생원에 대한 오염원 해석이 부족한 실태이다.

본 연구에서는 2011 ~ 2020년 부산지역의 공업, 상

업, 상업·주거, 주거지역을 대상으로 PCDD/Fs의 지역적, 계절적 농도 분포 특성을 파악하고, 수용모델 중 양행렬인자분석(Positive Matrix Factorization; PMF)법을 통해 부산지역의 PCDD/Fs 발생 오염원을 추정 및 기여도를 산정하여 PCDD/Fs 발생원의 관리 및 관리 정책을 위한 기초자료를 제공하는 데 목적이 있다.

재료 및 방법

1. 연구대상 지역

연구대상 시료는 2011 ~ 2020년 부산지역의 공업지역인 학장동(A), 상업지역인 전포동(B), 주거·상업지역인 연산동(C), 주거지역인 좌동(D)으로 총 4지점을 선정하였으며, 연구지점은 Fig. 1에 나타내었다. 학장동은 철강금속, 기계 장비, 신발 고무, 전기·전자, 자동차 부품, 석유화학, 종이인쇄 등이 주종을 이루는 사상구에 위치해있고, 특히 사상구 중에서도 산업시설이 가장 많이 밀집되어 있다. 전포동은 부산시의 주요 도심인 부산진구에 위치하고 있으며, 측정지점 주변에 대규모 소매점, 음식료품점을 포함한 여러 상업 시설들이 밀집되어 있다. 연산동은 주거·상업지역으로 부산의 행정 중심지인 연제구에 위치해 있다. 연산동은 부산시 대기측정소 지점 이전에 의한 조사지점 변경으로 2011년에서 2016년 동안 주거지역, 2017년 이후 약 500 m 떨어진 상업지역에서 연구 조사하였다. 좌동은 부산지역에서 인구수가 가장 많은 해운대구³⁾에 해당하고, 주거시설들이 밀집되어 있으며 약 1 km 떨어진 위치에 생활폐기물 소각시설이 위치해 있다. 공업지역의 더 정확한 오염원 추정을 위해 공업지역의 감전동(E)의 조사결과를 활용하여 PMF 모델링에 적용하였다. A ~ D 지점은 연구 기간 분기 1회, E는 월 1회 시료 채취하였다.

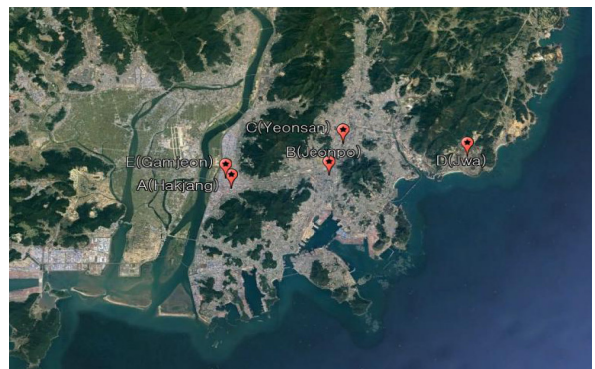


Fig 1. Location of sampling sites.

Table 1. Sampling site of ambient air according to the land use and the number of sample

Sampling site		Land use	The number of sample	Period(yr)
A	Hakjang	Industrial area	39	2011~2020
B	Jeonpo	Commercial area	35	2011~2019
C	Yeonsan	Commercial area Residential area	39	2011~2016 2017~2020
D	Jwa	Residential area	39	2011~2020
E	Gamjeon	Industrial area	32	2007~2011

2. 시료 채취 및 추출

시료 채취 방법과 분석 방법은 EPA method 1613²⁷⁾과 「잔류성유기오염물질공정시험기준」²³⁾에 의거하여 실시하였다. PCDD/Fs 분석을 위한 대기시료는 석영섬유여과지(Quartz fiber filter, QFF, Whatman)와 폴리우레탄폼(Polyurethane foam, PUF, Sibata) 플러그가 장착된 고용량 시료채취기(High volume air sampler, HV-1000F, Sibata)를 사용하여 입자상과 가스상을 동시에 포집하였다. 시료 채취는 700 L/min 유량으로 48시간 동안 포집하였다.

QFF는 사용 직전 전기 회화로(Thermolyene, USA)에서 600 °C에서 6시간 이상 가열하여 유기물을 제거한 후 사용하였으며, PUF는 톨루엔으로 24시간 속슬레 추출기(S Soxhlet's extractor)를 이용하여 속슬레 세정한 후 용매를 완전히 제거하여 사용하였다.

채취된 대기 입자상 시료의 QFF는 속슬레 추출을 위해 가로, 세로 각각 0.5 cm의 크기로 자른 후 톨루엔 300 mL를 사용하여 24시간 속슬레 추출하였으며, 가스상의 PUF는 톨루엔 300 mL을 사용하여 24시간 속슬레 추출하였다. 추출 시료는 회전증발농축기(Rotary evaporator, BUCHI)를 이용하여 농축한 추출 시료를 노말-헥세인으로 용매 전환하여, 질소 농축기로 약 50 uL가 되게 농축하였다.

3. 시료 분석

추출된 시료는 PCDD/Fs의 내부표준물질(EPA-1613 LCS; Wellington Laboratories, Canada)을 주입한 후 다층 실리카겔 컬럼(Multi-layer silica gel column: 70-230 mesh, Merck)과 활성 알루미나 칼럼(Activated alumina column: 70-230 mesh, neutral, Merck)을 사용하여 정제하였으며, 용출액을 실린지 첨가용 내부표준물질(EPA-1613 ISS; Wellington Laboratories, Canada) 첨가 및 농축하여 최종 50 uL의 분석용 시료로 하였다.

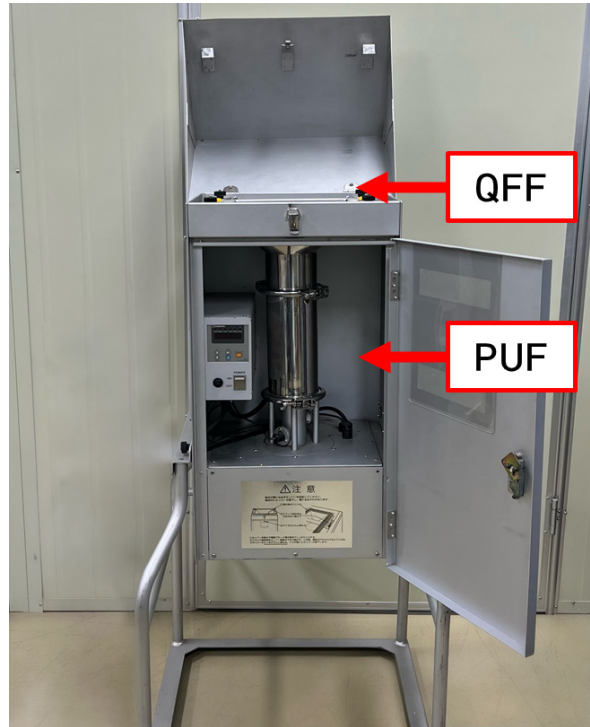


Fig. 2. High volume air sampler for sampling of ambient air.

다층 실리카겔 컬럼은 활성실리카겔 1 g, 염기성 실리카겔 3 g, 활성실리카겔 1 g, 44 % 산성실리카겔 4.5 g, 22 % 산성실리카겔 6 g, 활성실리카겔 1 g, 10 % 질산은실리카겔 3 g, 무수황산나트륨 6 g을 순차적으로 충전하여 사용하였다. 활성 알루미나 칼럼은 중성 알루미나를 전기 회화로에서 600 °C에서 24시간 이상 가열 후, 데시게이터 안에서 냉각한 후 바로 사용하였다.

기기분석은 분해능이 10,000 이상의 고분해능가스 크로마토그래프/고분해능질량분석계(High resolution Gas chromatograph/High resolution mass spectrometry; HRGC/HRMS)를 사용하며,

PCDD/Fs 분석에 사용되는 가스크로마토 그래프(GC) 캐필러리 컬럼(capillary column)은 PCDD/Fs의 이성체 분리가 양호한 강극성 컬럼 SP-2331과 비극성 컬럼 VF-Xms를 같이 사용하여 분석하였다.

한다. PMF는 불확도(Uncertainty) 자료를 활용하여 가중 최소자승법(weighted least-squares fit)의 수식을 활용하는 것으로 방법검출한계(Minimum detection limit; MDL) 이하의 자료 및 missing 자료를 모델링

Table 2. HRGC/HRMS operating conditions for PCDD/Fs analysis

Items	Conditions	
	4 ~ 6 chlorinated congeners	7 ~ 8 chlorinated congeners
HRGC/HRMS	Agilent 7890A/Waters Autospec premier	
Column	SP-2331 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)	VF-Xms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Oven	100 °C(5 min) → 20 °C/min → 200 °C(7 min) → 5 °C/min → 260 °C(36 min) → 10 °C/min → 270 °C(2 min)	160 °C(1 min) → 35 °C/min → 230 °C(15 min) → 10 °C/min → 250 °C(22 min) → 15 °C/min → 280 °C(16 min)
Carrier Gas	Helium 1.0 mL/min	
Injection Mode	Splitless	
Injector	270 °C	280 °C
Ion Source	260 °C	

4. PMF 모델

다양한 수용모델 중 PMF (Positive matrix factorization)는 Paatero and Tappe (1994)에 의해 개발되어, 수용체의 대기오염물질을 분석하여 주변 지역의 대기오염 배출원들이 수용체에 미치는 영향과 기여율 등을 변형된 인자 분석 통계기법으로 추정하는 방법이다. PMF 모델은 측정값의 표준편차를 고려하며 오염원 분류표와 기여도 값은 항상 양의 값으로 계산되는 요인분석으로, 오염원 정량 추정이 가능하다³¹⁾. 현재 국내에서는 미세먼지, VOC 등 입자/가스상 물질의 오염원 추정과 기여율의 파악을 위해 PMF 모델이 많이 활용되고 있다^{2,17)}.

PMF 모델은 첫 번째로 입력 자료의 정리가 필요하며 모델링에 적용하기 위한 적절한 시료 수가 필요하다. 하지만, 본 연구에서는 분기 1회 시료 채취하여 PMF 모델에 적용하기에 자료가 너무 적어 오염원의 해석이 어려울 수 있다. 따라서 비산업시설로 이루어진 상업·주거지역(B, C, D)을 도심지역으로 분류하고, 도심지역과 공업지역에 대해 PMF 모델링을 수행하였다. 공업지역은 A지점의 모델링 결과로만 지역적 특성을 해석하기에는 어려움이 있어, 오염원 경향이 비슷한 공업지역 E의 자료를 추가하여 PMF 모델에 적용하였다.

두 번째로는 분석값과 입력되는 불확도를 산출해야

과정에서 각 분석 물질의 오차 평가하여 그와 상응하는 값을 추정하여 사용하기 때문에 분석값과 입력되는 불확도를 입력해야 하며, 본 연구에서는 선행연구²⁸⁾의 식 (1)와 식 (2)를 활용하여 불확도를 산출하였다.

$$U = 0.1C + MDL/3 \text{ (MDL > C)} \dots\dots\dots (1)$$

$$U = 0.2C + MDL/3 \text{ (MDL ≤ C)} \dots\dots\dots (2)$$

여기서, U (pg/m³)는 불확도, C (pg/m³)는 각 동족체의 농도이며, MDL (pg/m³)은 PCDD/Fs의 17종 동족체의 방법검출한계(Minimum detection limit; MDL)에 해당한다.

마지막으로, PMF 모델링 중 인자(오염원)의 수를 결정해야 한다. 이 과정은 PMF 모델링 과정 중 가장 중요한 단계로, 인자의 수가 적으면 오염원이 중복되어 나타나며 인자의 수가 너무 많으면 실제 존재하지 않는 오염원이 출현 될 수 있다^{2,17)}. 이러한 인자 수를 결정하는 단계는 연구자의 시행착오 방법으로 반복 수행하여 최적의 조건으로 도출된 인자의 수로 결정하였다.

결과 및 고찰

1. 다이옥신(PCDD/Fs)의 농도 분포

2011 ~ 2020년 부산지역 4개 지점의 PCDD/Fs 평균 농도는 0.057 pg-TEQ/m³로 국내 대기 환경 기준²²⁾ 0.6 pg-TEQ/Sm³의 약 1/10 수준에 해당하며, Fig. 3에 나타내었다. 연도별 평균 PCDD/Fs의 결과는 0.089, 0.064, 0.066, 0.072, 0.051, 0.052, 0.045, 0.045, 0.040, 0.044 pg-TEQ/m³으로, 연구 기간 중 2011년도에 0.089 pg-TEQ/m³로 가장 높게 나타났으며, 점차적으로 감소하여 2019년 0.040 pg-TEQ/m³으로 가장 낮게 나타났다. 2017년 이후 0.040 ~ 0.045 pg-TEQ/m³으로 비슷한 농도 수준을 나타내고, 가장 최근인 2020년은 0.044 pg-TEQ/m³으로 2011년 대비 50 % 이상 감소하였으며, 대기 환경 기준 대비 1/15 수준으로 나타났다.

환경부는 다이옥신 배출원의 법적관리를 위해 1997년 생활폐기물 소각시설(1일 50톤 이상 처리하는 시설) 다이옥신 배출 허용 기준을 설정하고, 2001년에는 소각시설 외 다이옥신 배출시설에 확대 적용하였다. 2008년에는 『잔류성오염물질 관리법』시행으로 다이옥신 배출원에 대한 법적 관리 강화로 일부 관리가 미흡한 소형 소각시설 폐쇄 및 방지시설 개선유도 등을 통해 PCDD/Fs의 농도가 감소하였다. 따라서, 본 연구의 연도별 PCDD/Fs의 농도 감소는 다이옥신 대기배출시설에 대한 법적관리의 영향으로 판단된다^{16,20)}.

2011 ~ 2018년 환경부 잔류성오염물질 측정망 대기 PCDD/Fs 조사결과는 평균 0.025 pg-TEQ/Sm³ (0.045, 0.038, 0.034, 0.017, 0.025, 0.024, 0.014, 0.006)^{20,21)}로, 본연구결과는 환경부 평균 대비 약 2배 이상 높은 것을 확인할 수 있었다.

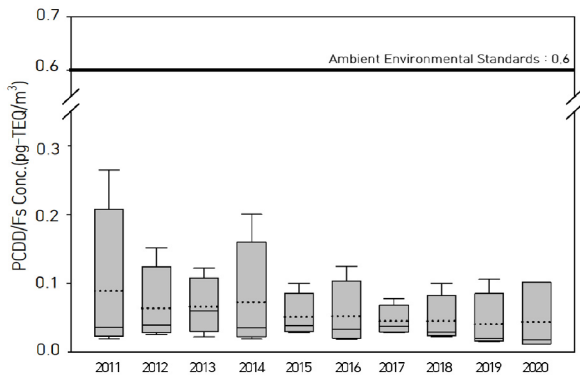


Fig. 3. Annual variations of atmospheric PCDD/Fs concentrations in Busan.

10년간 용도지역별 PCDD/Fs 평균 농도 결과는 Fig. 4와 Table 3과 같다. 공업지역인 A의 PCDD/Fs 평균 농도는 0.135 pg-TEQ/m³ (0.078 ~ 0.265)로 가장 높게 나타났다. 상업지역 B는 0.039 pg-TEQ/m³ (0.022 ~ 0.066), 주거·상업지역 C는 0.032 pg-TEQ/m³ (0.018 ~ 0.055), 주거지역 D는 0.022 pg-TEQ/m³ (0.012 ~ 0.029) 순으로 나타났으며, 소각시설이 위치한 주거지역 D의 PCDD/Fs 평균 농도가 가장 낮게 나타났다. 공업지역인 A의 경우 다른 주거 및 상업지역에 비교하여 상대적으로 PCDD/Fs 주요 배출원의 철강제품 및 비철금속 제조 관련 산업시설이 밀집되어 있어, 본 연구 결과의 PCDD/Fs의 농도가 높은 것으로 판단된다. 선행 연구에 따르면 제철시설의 소결 및 용해 공정이나 비금속 산업의 열 공정 시설에서 금속 촉매 역할로 인해 PCDD/Fs의 배출 농도가 높아²⁰⁾, 본 연구의 공업지역의 PCDD/Fs 농도는 높게 나타난 것으로 판단된다. 2011년 이후 국내외 대기 중 PCDD/Fs 농도를 Table 4에 정리하였다. 본 연구 결과는 경기도 PCDD/Fs 평균 농도 0.176 pg-TEQ/m³와 비교하여 상대적으로 낮은 농도를 확인했다. 중국 도시지역의 PCDD/Fs 농도 대비 본 연구에서는 낮은 수준을 나타내나, 일본의 최근 PCDD/Fs 농도 조사 결과 2018년 0.018 pg-TEQ/m³와 대비하여 높은 수준임을 확인할 수 있었다. 환경부 POPs 측정망 결과와 국외 PCDD/Fs 농도와 비교하여 부산지역의 대기 중 PCDD/Fs 농도는 높은 농도 수준에 속하며 오염원 관리가 필요하다고 판단된다.

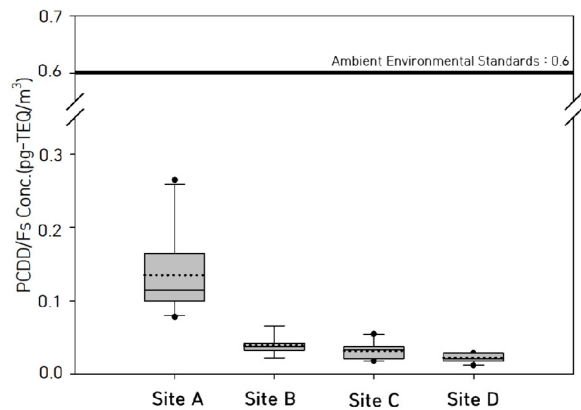


Fig. 4. The regional concentration of PCDD/Fs in Busan.

Table 3. The regional concentration of PCDD/Fs in Busan (Unit : pg-TEQ/m³)

	Site A	Site B	Site C	Site D	Avg.
2011	0.265	0.035	0.036	0.019	0.089
2012	0.151	0.035	0.041	0.025	0.064
2013	0.122	0.037	0.055	0.022	0.066
2014	0.201	0.066	0.033	0.019	0.072
2015	0.100	0.037	0.034	0.029	0.051
2016	0.125	0.042	0.027	0.018	0.052
2017	0.078	0.039	0.033	0.028	0.045
2018	0.100	0.041	0.022	0.029	0.045
2019	0.106	0.030	0.018	0.015	0.040
2020	0.102	0.022	0.018	0.012	0.044
Avg.	0.135	0.039	0.032	0.022	0.057

Table 4. The ambient concentration of PCDD/Fs in domestic and foreign countries

Nation	PCDD/Fs (pg-TEQ/m ³)	Period(yr)	Land use	Reference
Gyeonggi-do	0.176	2015	The whole country	J.W. Heo, et al., 2015 ¹⁸⁾
	0.061		Urban	
	0.179		Industrial	
	0.334		Rural and Urban	
	0.034		communities Suburban	
Japan	0.0032~0.17(0.018)	2018	The whole country	Ministry of the Environment ⁹⁻¹¹⁾ (2018 ~ 2020)
	0.0033~0.32(0.019)	2017		
	0.0034~0.27(0.018)	2016		
China	0.091-0.202	2012	Urban	GMP(Asia-Pacific) ³⁰⁾ , 2015

2. 계절별 농도 분포

용도지역에 따른 계절별 PCDD/Fs 분포는 Table 5와 Fig. 5에 나타났다. 계절별 평균 PCDD/Fs 농도는 겨울철 0.104 pg-TEQ/m³로 가장 높게 나타났으며, 봄 0.045, 가을 0.038, 여름철 0.034 순으로 여름철 가장 낮게 나타났다. 공업지역 A의 겨울철 PCDD/Fs는 0.257 pg-TEQ/m³으로 계절별 분석 결과 중 가장 높게 나타났으며, A의 여름철(0.066) 농도 대비 약 4배 정도 높게 나타났다. 상업지역 B는 겨울철 0.060 pg-TEQ/m³, 봄철 0.030 pg-TEQ/m³, 여름철 0.028 pg-TEQ/m³, 가을철 0.020 pg-TEQ/m³으로, 겨울철이 가장 높으며 가을철이 가장 낮게 나타났다. 주거·상

업지역 C와 주거지역 D도 B와 유사하게 겨울철이 가장 높으며 가을철 가장 낮게 나타났다. 특히, D의 겨울철 PCDD/Fs의 농도는 0.035 pg-TEQ/m³으로, 겨울철의 용도지역별 농도 중 가장 낮게 나타났다.

이러한 계절적 PCDD/Fs의 농도 차이는 이전 연구¹⁶⁾에서도 나타났으며, 겨울철은 난방연료 사용 증가의 영향과 대기역전현상 발생으로 인한 대기 안정도가 증가하여 대기 혼합고가 낮아져 PCDD/Fs의 농도가 높게 나타난다고 판단된다^{14-16,18)}. 따라서 PCDD/Fs의 계절적 관리가 필요하며, 특히 겨울철 산업시설들이 밀집된 공업지역의 중점적인 관리가 필요할 것으로 판단된다.

Table 5. The concentration of Seasonal PCDD/Fs in Busan (Unit : pg-TEQ/m³)

	Site A	Site B	Site C	Site D	Avg.
Spring	0.099 (0.035 ~ 0.209)	0.030 (0.021 ~ 0.056)	0.026 (0.002 ~ 0.056)	0.021 (0.006 ~ 0.033)	0.045
Summer	0.066 (0.030 ~ 0.128)	0.028 (0.009 ~ 0.066)	0.025 (0.004 ~ 0.054)	0.017 (0.006 ~ 0.034)	0.034
Autumn	0.101 (0.047 ~ 0.232)	0.020 (0.012 ~ 0.038)	0.017 (0.012 ~ 0.030)	0.013 (0.005 ~ 0.025)	0.038
Winter	0.257 (0.125 ~ 0.547)	0.060 (0.021 ~ 0.139)	0.056 (0.012 ~ 0.115)	0.035 (0.015 ~ 0.058)	0.104

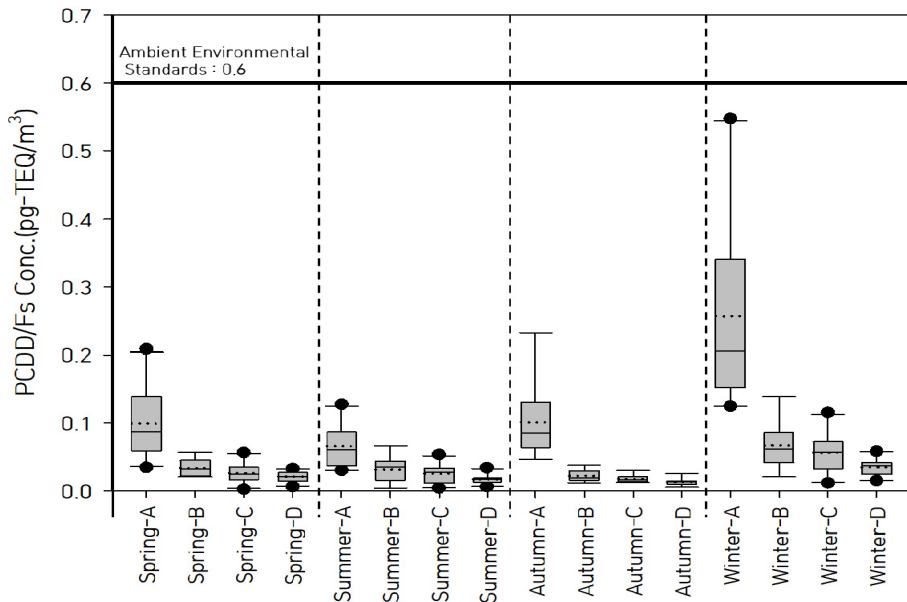


Fig. 5. Concentration of Seasonal PCDD/Fs in Busan.

3. 입자/가스상 분포 특성

PCDD/Fs는 대기 중 입자의 유기물질과 결합하여 입자상과 가스상 형태로 존재하는 특징을 가지며, 유기물질과 결합한 거대입자의 경우 배출원 가까운 곳에 건식/습식 침착하고 미세입자와 결합된 다이옥신은 기상 조건에 따라 장거리 이동한다³⁴⁾. 가스상은 습식 침착, 토양 혹은 수체로 분배 평형을 통해 여러 환경매체로 이동한다^{16,18)}.

부산시 용도지역 및 계절별 입자/가스상 농도 기여도는 Table 6과 Fig. 6에 나타났다. 용도지역별 입자/가스상의 PCDD/Fs 분포는 입자상이 69 ~ 78 %로, PCDD/Fs의 배출원이 밀집된 공업지역에서 78 %로 가장 높게 나타났으며 주거지역에서 68 %로 가장 낮

게 나타났다. 계절별로 살펴보면, 겨울철 입자상의 농도 기여도는 88 ~ 96 %로 대부분의 PCDD/Fs는 입자상에 존재하며, 여름철에는 가스상에 61 ~ 71 % 분포하여 주로 가스상에 존재한다. 입자-가스 분포는 지역 및 계절적 특성을 가지며 기온이 높은 여름철에는 가스상 분포가 증가하고 입자상 농도는 감소하며, 기온이 낮은 겨울철에는 대부분 입자상으로 분포하고 있다. 선행 연구에서도 입자/가스상 분포 특성과 유사한 결과를 나타냈으며^{1,5)}, 대기 온도가 상승하면 조대 및 미세입자에 흡착되어 있던 PCDD/Fs가 가스상으로 휘발되어 입자상의 PCDD/Fs의 농도는 감소한다고 알려져 있다²⁹⁾.

Table 6. Contribution of PCDD/Fs concentration in particle/gas phase by use area and season

	Site A		Site B		Site C		Site D		Avg.	
	Par	Gas	Par	Gas	Par	Gas	Par	Gas	Par	Gas
Spring	0.65	0.35	0.73	0.27	0.63	0.37	0.66	0.34	0.66	0.34
Summer	0.39	0.61	0.29	0.71	0.37	0.63	0.34	0.66	0.36	0.64
Autumn	0.69	0.31	0.66	0.34	0.66	0.34	0.67	0.33	0.68	0.32
Winter	0.96	0.04	0.96	0.04	0.91	0.09	0.88	0.12	0.95	0.05
Avg.	0.78	0.22	0.73	0.27	0.71	0.29	0.69	0.31		

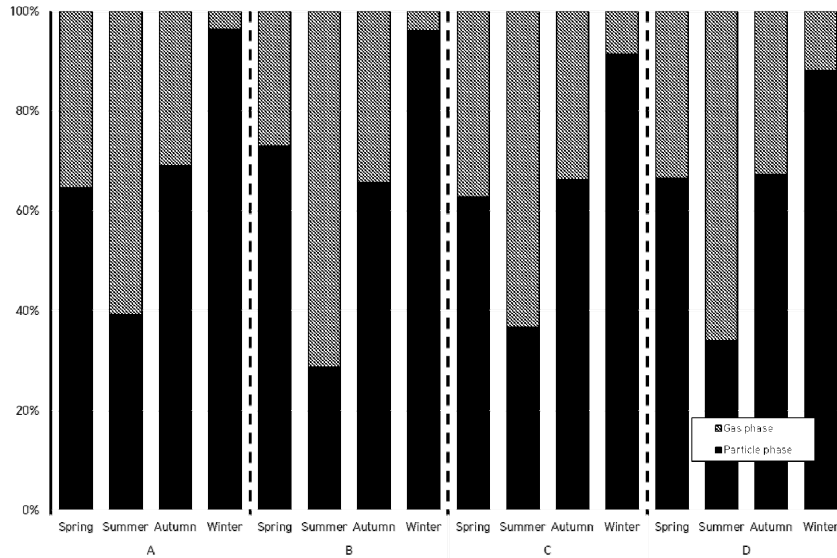


Fig. 6. Relative distribution of annual PCDD/Fs congeners between particle phase and gas phase.

4. 동족체별 분포 특성

PCDD/Fs의 17종 동족체는 Cl 이온의 결합에 따라 TetraCDF (TCDF), PentaCDF (PeCDF), HexaCDF

(HxCDF), HeptaCDF (HpCDF), OctaCDF (OCDF), TetraCDD (TCDD), PentaCDD (PeCDD), HexaCDD (HxCDD), HeptaCDD (HpCDD), OctaCDD (OCDD)

Table 7. Toxic Equivalent Factor of PCDD/Fs congeners depending on the number of Cl-

The number of Cl ⁻	PCDFs	I-TEF	PCDDs	I-TEF
4	2,3,7,8-TCDF	0.1	2,3,7,8-TCDD	1
5	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	1,2,3,7,8-PeCDD	0.5
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5		
6	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1		
7	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01		
8	OCDF	0.001	OCDD	0.001

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

로 나뉘며, 각 동족체의 독성등가환산계수(TEF; Toxic Equivalent Factor)는 Table 7과 같다. 본 연구에서는 PCDD/Fs의 동족체 분포 특성을 확인하기 위해 독성등가환산계수로 환산하지 않은 실측 농도(pg/m^3)를 이용하였다. PCDD/Fs는 안정한 물질로서 발생원의 동족체 분포 패턴은 수용체에 그대로 전달되어 수용체의 동족체 분포비에 영향을 미친다¹²⁾. 환경매체에서 동족체 분포를 활용한 오염원 연구는 계속되고 있으며, PCDD/Fs 발생원에 의한 대기 모니터링 연구하는데 중요한 인자이다³⁴⁾.

PCDD/Fs 동족체별 분포비는 Fig. 7과 Table 8에

나타났다. 10년간 평균 PCDD/Fs의 동족체 분포를 살펴보면 OCDD (0.25)가 가장 많이 검출됐으며, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (0.17) > OCDF (0.14) > 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (0.12) 순으로 염소기가 7개 이상인 고염소화 퓨란류와 다이옥신류가 주로 높은 비율을 차지했다. 용도지역별 동족체 분포는 주거지역에서 OCDD가 가장 많이 검출됐으며, 지역별 동족체 분포비는 비슷한 수준이었다.

입자/가스상별 평균 동족체 분포는 Fig. 8에 나타나 있으며 다이옥신류의 입자상과 가스상의 동족체 분포 패턴은 비슷한 경향을 보이며, 염소기가 4, 5개인 저염소

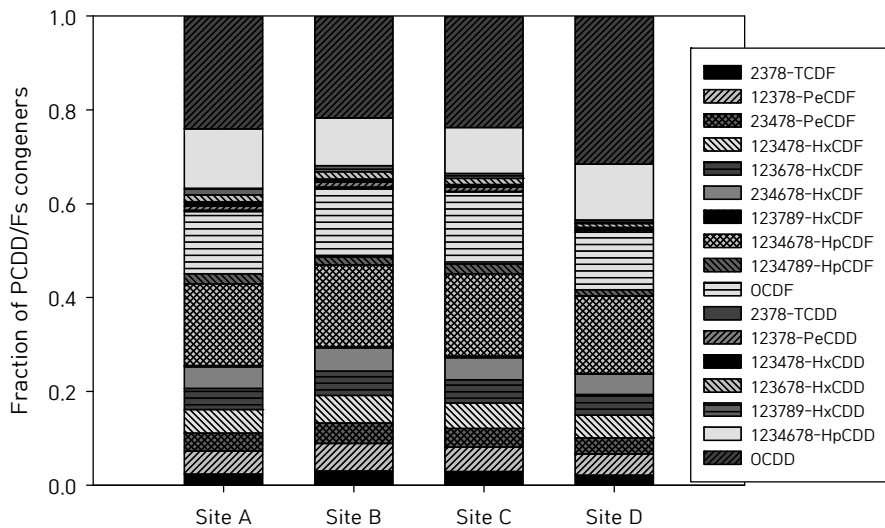


Fig. 7. Fraction of Concentration by PCDD/Fs congeners.

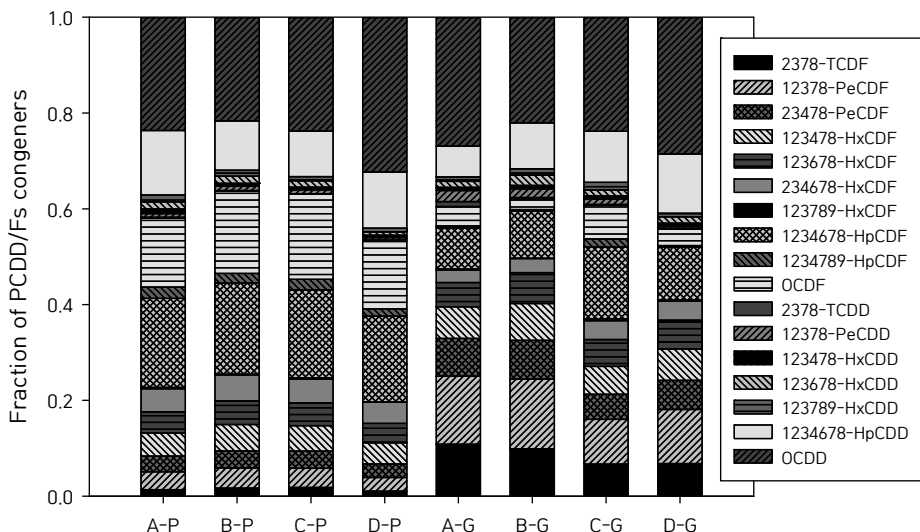


Fig. 8. Fraction of PCDD/Fs congeners according to Gas/Particulate phase.

화 퓨란류는 가스상에서 0.28(0.21 ~ 0.33)의 분포비로 입자상 0.08(0.07 ~ 0.10) 대비 3배 이상 높게 나타났다. 염소기가 6개 이상인 고염소화 퓨란류는 입자상에서 상대적으로 높게 나타났으며, 특히 OCDF는 0.16(0.04 ~ 0.18)로 가스상 0.04(0.02 ~ 0.04) 대비 4배 높은 기여도를 차지하여 퓨란류의 입자/가스상별 동족체 분포 차이를 확인할 수 있었다. 비의도적으로 생성된 PCDD/Fs는 발생원으로부터 미세먼지를 포함한 입자에 흡착하여 존재하는 특징을 가진다¹⁸⁾. 저염소화 PCDD/Fs는 상대적으로 고염소화 PCDD/Fs에 비해 분자량이 적고 옥탄올/물 분배계수가 낮은 특징을 가져, 기온이 높아지면 입자에 흡착된 PCDD/Fs가 휘발하여 가스상에 존재한다^{5,20)}.

5. 오염원 분류

오염원을 분류하기 위해서 PCDD/Fs의 동족체 17종을 앞에서 언급한 모델링을 이용하여 최적의 인자수를 결정했으며, EPA PMF 5.0을 활용하였다²⁶⁾. 본 연구에서 PCDD/Fs 동족체의 분율을 바탕으로 오염원을 확인했으며, 산업시설이 밀집한 공업지역은 총 4개, 주거 및 상업지역을 포함한 도심지역은 총 3개의 인자수를 결정하였다. 본연구는 국내외 문헌과 EPA 자료를 이용하여 오염원을 추정하였다^{13,24,25,27,28,33,35)}.

Fig. 9과 Fig. 10은 각각 공업지역의 오염원 농도 분율과 기여도를 나타냈으며, 동족체 농도(pg/m³)와 TEQ 농도(pg-TEQ/m³)별 기여도를 산정하였다. 공업지역의 첫 번째 오염원은 2,3,7,8-TCDD가 94.5 %의

Table 8. Fractrion of PCDD/Fs congeners in ambient air

	A			B			C			D			Avg.		
	P.	G.	A.	P.	G.	A.	P.	G.	A.	P.	G.	A.	P.	G.	A.
2,3,7,8-TCDF	0.01	0.11	0.02	0.02	0.10	0.03	0.02	0.07	0.03	0.01	0.07	0.02	0.01	0.09	0.02
1,2,3,7,8-PeCDF	0.04	0.14	0.05	0.04	0.15	0.06	0.04	0.09	0.05	0.03	0.11	0.04	0.04	0.12	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.03	0.08	0.04	0.04	0.08	0.04	0.04	0.05	0.04	0.03	0.06	0.03	0.03	0.07	0.04
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.05	0.07	0.05	0.05	0.08	0.06	0.05	0.06	0.05	0.04	0.07	0.05	0.05	0.07	0.05
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	0.04	0.06	0.04	0.05	0.06	0.05
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.05	0.03	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	0.05
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.19	0.09	0.18	0.19	0.10	0.17	0.18	0.15	0.18	0.18	0.11	0.17	0.19	0.11	0.17
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.02	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02
OCDF	0.14	0.04	0.13	0.17	0.02	0.15	0.18	0.07	0.15	0.14	0.03	0.12	0.16	0.04	0.14
2,3,7,8-TCDD	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,7,8-PeCDD	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.14	0.06	0.13	0.10	0.10	0.10	0.09	0.11	0.10	0.12	0.12	0.12	0.11	0.10	0.12
OCDD	0.24	0.27	0.24	0.22	0.22	0.22	0.24	0.24	0.24	0.32	0.29	0.32	0.25	0.25	0.25
Σ4-5CICDFs	0.08	0.33	0.11	0.10	0.33	0.13	0.10	0.21	0.12	0.07	0.24	0.09	0.08	0.28	0.11
Σ6-8CICDFs	0.49	0.28	0.48	0.53	0.29	0.50	0.53	0.40	0.50	0.46	0.31	0.43	0.52	0.32	0.32
Σ4-5CICDDs	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Σ6-8CICDDs	0.42	0.36	0.40	0.36	0.36	0.36	0.36	0.38	0.37	0.47	0.44	0.47	0.39	0.40	0.39
ΣPCDD/Fs	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

* P.(Particle phase), G.(Gas phase), A.(Average)

가장 높은 분율로 나타났으며, 염소기가 4 ~ 6개인 PCDD/Fs가 높은 분율로 나타났다. 저염소화 PCDD/Fs 연구는 아직 적어 정확한 오염원 파악이 어렵지만 2,3,7,8-TCDD는 나무 연소 과정에서 주요 발생 동족체 중 하나이며, 연소지역 주변 토양, 검댕 및 소각로에서도 2,3,7,8-TCDD가 발생농도가 높게 연구되었다^{13,27)}. 산업시설 중에서는 시멘트소성로에서 2,3,7,8-TCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF가 주로 높게 검출된다²⁵⁾. 선행 연구의 동족체 패턴을 참고하여, 본 오염원은 기타 산업시설 및 연료사용에 의한 오염원으로 추정되며, 동족체 농도 기여율은 39 %, TEQ 농도 기여율은 65 %로 나타났으며 동족체 및 TEQ 농도에서 가장 높은 기여율을 나타냈다.

두 번째 오염원은 염소기가 6개인 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF가 높은 분율로 나타났다. 철강 제조시설에서 PCDD/Fs 중 퓨란류가 많이 발생하며²⁵⁾, 철강 제조시설의 소결 공정에서 염소기가 5개, 6개의 퓨란류가 발생하는 연구결과³³⁾를 참고하여 본 오염원은 철강 제조시설 기인 오염원이라고 판단된다. 본 연구에서는 철강 제조시설

의 오염원의 동족체, TEQ 기여율은 각각 15 %, 2 %로 확인되었다.

세 번째 오염원은 염소기가 7, 8개인 OCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF가 높게 나타났다. EPA와 선행 연구에서 비철금속인 알루미늄과 구리 제조시설의 제련과정에서 고염소화 퓨란류가 높으며, 특히 OCDF와 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF가 높은 것을 확인할 수 있었다^{7,25,35)}. 본 오염원은 비소각시설의 비철금속 제련공정 기인 오염원이라고 판단되며, 동족체 28 %, TEQ 29 %의 농도 기여율을 나타냈다.

네 번째 오염원은 OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD가 주로 기인하는 오염원으로, 휘발유와 디젤을 연료로 사용하는 도로이동오염원으로 판단된다. 선행연구에서 디젤을 연료로 하는 트럭 또는 차량의 경우 OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF가 높은 농도로 발생하며 가솔린 차량의 경우 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD의 발생 비율이 높았으며, 차량의 종류와 연료에 따라 동족체 농도 분포 패턴의 차이가 있을 수 있다^{24,25)}. 본 오염원은 도로 이동 관련 오염원으로 판단하며, 동족체 농도는 17 %를 차지했다.

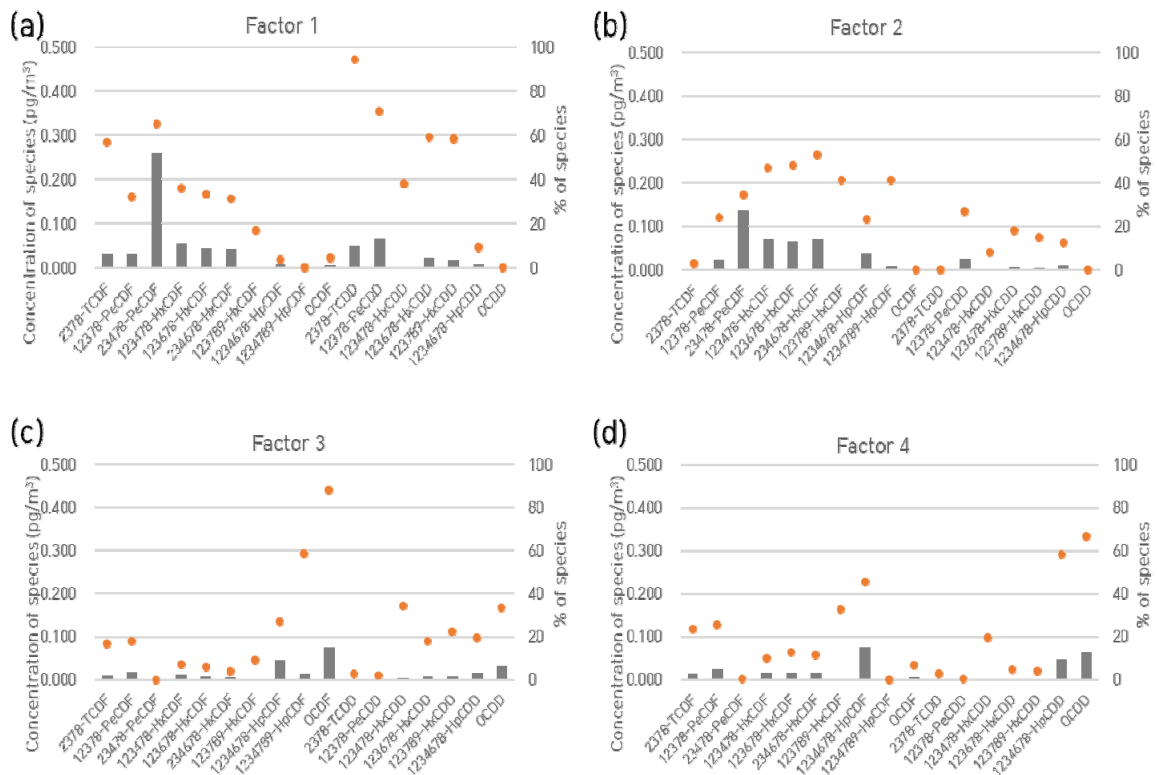


Fig. 9. PMF factor profiles of PCDD/Fs from industrial sites.



Fig. 10. Average contribution of PCDD/Fs estimated by PMF modeling at industrial sites.

Fig. 11과 Fig. 12는 도심지역의 오염원의 농도 분율과 기여도를 나타내며, 첫 번째 오염원으로 OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD가 높아 도로 이동 오염원으로 추정되며, 주거지역의 PCDD/Fs 동족체 농도 기여도는 34 %, TEQ 농도 기여도는 16 %로 나타났다.

두 번째 오염원으로 고염소화 퓨란류인 OCDF와 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF가 높은 것을 확인할 수 있었다. PCDD/Fs는 장거리 이동성이 강하며³²⁾, 비철금속 제련과정에서 주로 발생하는 동족체들이 높은 것을 확인하여 주변 산업시설의 오염원 이동으로 판단된다^{25,28)}. 특히 오염원의 동족체 농도, TEQ 농도는 각각 29 %, 28 %로 기여했다.

세 번째 오염원으로 연료 사용으로 인한 오염원으로

판단되며 저염소화 다이옥신류와 퓨란류가 높은 분율로 나타났다. 특히, 연료에서 발생하는 2,3,7,8-TCDD가 가장 높은 분율을 차지하였다. 본 오염원은 동족체 농도 37 %, TEQ 농도 57 % 기여하였으며, 도심지역의 동족체 및 TEQ 농도 모두 기여도가 가장 높게 나타났다.

공업지역의 동족체 및 TEQ 농도별 오염원 기여도는 기타산업 및 연료 사용 > 비철금속 제련시설 > 도로이동오염원 > 철강 제조시설로 나타났다. 특히 산업시설에서는 비소각시설인 비철금속 제련시설과 철강 제조시설의 기여도는 43 %를 차지하여 산업시설의 오염원 관리가 필요하다고 판단된다. 도심지역의 동족체별 농도 오염원 기여도는 연료 사용 > 도로 이동 오염원 >

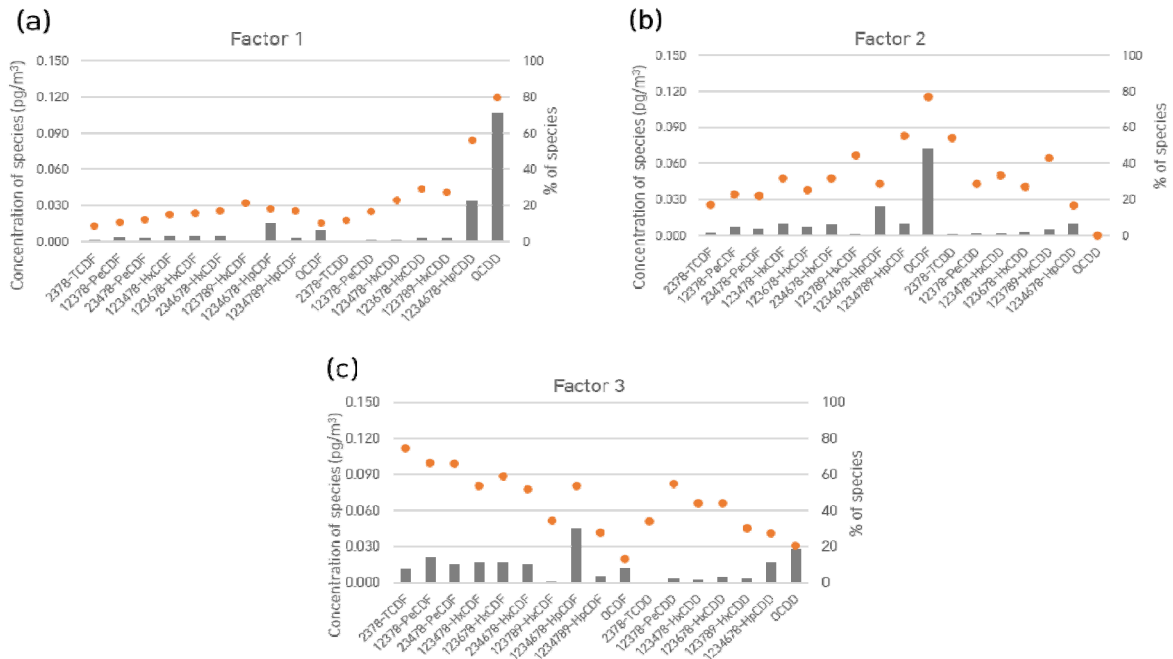
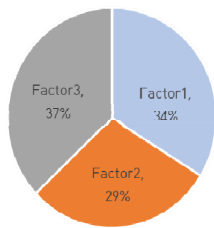


Fig. 11. PMF factor profiles of PCDD/Fs from urban sites.

주변 산업시설에서 기인된 오염원으로 추정되며, 공업 지역과 도심지역 모두 연료 사용에 의한 오염원 기여도가 크게 나타났다. 부산지역의 PCDD/Fs 농도 감소를 위해서는 지역적 특성에 맞는 오염원 관리가 필요하며, 특히 PCDD/Fs 농도가 높은 겨울철 난방 연료 사용 관리는 부산지역의 PCDD/Fs 농도 감소를 기대할 수 있다.

오염원 분류하기 위해서 선행연구의 자료를 활용하여 분류를 수행했으나, 소각시설의 경우에는 폐기물의 성상과 비철금속 제조시설의 촉매로 작용하는 알루미늄 등의 금속 함량에 따라 생성되는 양이나 동족체 분포 패턴이 달라질 수 있으므로 이러한 분류표를 이용한 오염원 분석에는 아직 한계가 있다. 본 연구는 오염원을 추정하는 데 의의를 두며, 더 정확성이 높은 오염원 추정을 위해서는 다양한 PCDD/Fs 발생 오염원의 해석이 필요하다. 또한, 동족체의 자료로 단독적으로 모델링에 적용하기에는 오염원별 동족체의 배출 특성이 뚜렷하지 않고 연구자료가 부족하므로, PCDD/Fs의 정확한 오염원을 추정하기 위해서는 배출 특성이 파악 가능한 특성의 오염물질과 함께 PMF 모델링에 적용한 오염원 추정이 필요하다고 판단된다.

(a) Σ 17 PCDD/Fs distributions



(b) Σ TEQ conc.

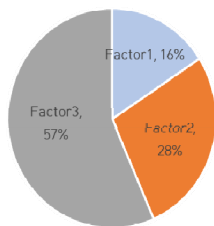


Fig. 12. Average contribution of PCDD/Fs estimated by PMF modelling at urban sites.

결론

본 연구에서는 2011 ~ 2020년 부산지역의 PCDD/Fs

의 분석자료를 이용하여 용도지역별 PCDD/Fs 농도 분포 특성을 확인하였다. 또한, 수용모델인 PMF를 이용하여 용도지역별 PCDD/Fs 발생 오염원을 확인하고 기여도를 산정하였으며, 수행한 연구 결과는 다음과 같다.

- 2011 ~ 2020년 부산지역 연도별 평균 PCDD/Fs 농도는 0.057 pg-TEQ/m^3 이며, 연구결과 모두 국내 대기 환경 기준(0.6 pg-TEQ/Sm^3)을 모두 만족하였다. 이러한 연도별 PCDD/Fs의 감소는 국가 다이옥신 배출원의 법적 관리 영향으로 판단된다.
- 용도지역별 PCDD/Fs 농도(pg-TEQ/m^3)는 공업지역 $0.135 >$ 상업지역 $0.039 >$ 주거·상업지역 $0.032 >$ 주거지역 0.022 순으로 나타났다. 공업지역의 경우 다른 주거 및 상업지역에 비교하여 철강제품 및 비철금속 제조 등의 PCDD/Fs 주요 배출산업시설이 밀집되어 높게 나타났다고 판단된다.
- 계절별 PCDD/Fs 농도(pg-TEQ/m^3) 결과, 겨울 0.104 로 가장 높게 나타났으며, 봄 0.045 , 가을 0.038 , 여름 0.034 순으로 여름철 가장 낮게 나타났다. 특히, 공업지역에서 겨울철 0.257 pg-TEQ/m^3 으로 가장 높게 나타났다. 겨울철은 난방연료 사용 증가와 낮은 대기혼합고로 PCDD/Fs 농도가 높게 나타났다고 판단된다. PCDD/Fs의 계절적 관리가 필요하며, 특히 겨울철 산업시설이 밀집된 공업지역의 중점적인 관리가 필요하다.
- 대기 중의 PCDD/Fs는 입자/가스상 형태로 존재하며, 겨울철 입자상 분포 비율은 $88 \sim 96 \%$ 로 높은 비율을 나타낸다. 여름철에는 가스상 비율이 $61 \sim 71 \%$ 로 가스상 PCDD/Fs가 주로 분포된 것을 나타냈다. 대기 온도에 따라 PCDD/Fs의 입자/가스상 분포에 영향을 미치며, 대기 온도가 상승하면 조대 및 미세입자에 흡착되어 있던 PCDD/Fs가 가스상으로 휘발되어 입자상의 분포비가 낮게 나타난다.
- PCDD/Fs 평균 농도의 17종 동족체별 분포는 염소수가 6개 이상인 고염소화 PCDD/Fs가 88% 로 높은 비율을 차지한다. 입자상/가스상별 동족체 분포는 가스상에서 염소기가 4, 5개의 퓨란류가 높게 나타났으며, 입자상에서 염소기가 6개 이상인 퓨란류가 높게 나타났다. 저염소화 PCDD/Fs는 상대적으로 고염소화 PCDD/Fs에 비교하여 분자량이 적고 옥탄올/물 분배계수가 낮아 기온이 높아지면 입자에 흡착된 PCDD/Fs가 휘발하여 가스상에 존재

한다.

6. PMF 결과 공업지역의 오염원은 4개로 확인했으며, 공업지역의 동족체별 오염원 기여도는 기타산업 및 연료사용(39 %) > 비철금속제련시설(28 %) > 도로 이동오염원(17 %) > 철강제조시설(15 %)로 나타났다. 특히 철강제조 및 비철금속제련의 비소각시설 기여도는 43 %를 차지하여 비소각시설 기인 오염원 관리 및 연료사용이나 기타산업에서 배출되는 오염원의 관리가 필요하다.
7. 도심지역의 오염원은 3개이며, 동족체별 농도 오염원 기여도는 연료사용(37 %) > 도로이동오염원(34 %) > 주변 산업시설에서 기인된 오염원(29 %)으로 추정된다. 도심지역의 PCDD/Fs 농도 감소를 위해서는 난방 연료 발생 오염원 관리가 중요하다고 판단된다.

참고문헌

1. 김동기 외 7명, “평택지역 대기 중 먼지 입경별 잔류성유기오염물질 분포특성 연구”, 한국환경보건학회지, 46(2), p192~203(2020).
2. 박진환 외 6명, “수용모델(PMF)을 이용한 광주산업단지 VOCs의 오염원별 기여도 추정”, 한국환경과학회지, 30(3), p219~234(2021).
3. 부산광역시청, 제59회 부산통계연보, (2020).
4. 서호진 외 2명, “우리나라 산업단지의 PCDD/Fs 오염특성 및 주요 배출원과의 상관성 검토”, 한국환경분석학회지, 14(2), p100~109(2011).
5. 옥곤 외 5명, “부산의 대기 중 PCDD/Fs의 연간 변화와 가스/입자상 분배”, 한국환경과학회지, 19(4), p447~457(2010).
6. 옥곤 외 4명, “도시쓰레기 소각시설 fly ash 중 PCDDs/DFs의 거동”, 한국환경분석학회지, 1(1), p33~40(1998).
7. 유재천, “대기오염 배출시설에서 PCDDs/PCDFs 및 co-planar PCBs의 배출특성 조사 및 배출계수 개발”, 서울시립대학교 박사학위논문, (2008).
8. 윤영욱 외 4명, “소형 소각시설의 다이옥신 배출량과 동질체 패턴”, 한국폐기물자원순환학회지, 34(3), p267~275(2017).
9. 일본 환경성, 2018.
10. 일본 환경성, 2019.
11. 일본 환경성, 2020.
12. 정승열 외 3명, “오염원에 따른 다이옥신류의 거동에 관한 연구”, 부산광역시보건환경연구원보, 20(1), p219~230, (2011).
13. 정종구, “다이옥신의 존재와 생성”, J. of Korean Ind & Eng. Chemistry, 4(4), p662~671(1993).
14. 정태욱, “도시환경 조건에 따른 토양 및 대기환경 중 다이옥신 분포특성 및 인체 위해성 평가”, 경상대학교 박사학위논문, (2012).
15. 한국환경공단, “다이옥신 관리기술”, (2021).
16. 허종원 외 3명, “안산지역 대기 중 다이옥신 및 dl-PCBs의 오염특성 조사”, 한국대기환경학회지, 26(5), p517~532(2010).
17. 허종원 외 7명, “PMF 수용모델을 이용한 평택지역 PM10의 오염원 기여율 평가”, 한국대기환경학회지, 34(6), p849~864(2018).
18. 허종원 외 6명, “경기도 내 대기 중 다이옥신 분포특성에 관한 연구”, 한국대기환경학회지, 31(6), p548~561(2015).
19. 환경부, “2017년, 2018년 잔류성유기오염물질 배출원/배출량 조사사업 결과보고서”, (2020).
20. 환경부, “잔류성유기오염물질 환경 모니터링 백서”, (2021).
21. 환경부, “2018년도잔류성유기오염물질측정망 운영결과보고서”, (2019).
22. 환경부, 잔류성오염물질관리법 시행규칙(2021).
23. 환경부, 잔류성유기오염물질공정시험기준(2021).
24. Chuang S.C.외 5명, “Gas/Particle Partitioning of Dioxins in Exhaust Gases from Automobiles”, Aerosol and Air Quality Research, 10, p489~496(2010).
25. EPA, “An Unventory of Sources and Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States for the Years 1987, 1995, and 2000”, (2006).
26. EPA, “Positive Matrix Factorization(PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide”, (2014).
27. EPA, EPA Method 1613.
28. Jang E.H. 외 3명, “Source apportionment of airborne PCDD/F at industrial and urban sites in Busan, South Korea”, Chomosphere, 239, (2020).
29. Kawadoki S., Naitoh H., “Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in Nagoya urban air,

- Japan”, *Chemosphere*, 59, p1439~1453(2005).
30. Global Monitoring Plan under the Stockholm Convention, "The 2nd POPs monitoring Report", Asia-Pacific Region, Stockholm Convention, (2015).
 31. Paatero 외 1명, "Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values", *Environmetrics*, 5(2), p111~126(1994).
 32. UNEP, "Dioxin and Furan inventories: National and Regional Emissions of PCDD/PCDF", (1999).
 33. Wang, L.-C. 외 4명, "Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from stack flue gases of sinter plants", *Chemosphere*, 50, p1123~1129 (2003).
 34. Xu M.X 외 8명, "Concentrations, Profiles, and Sources of atmospheric PCDD/Fs near a municipal solid waste Incinerator in eastern China", *Environ. Sci. Technol.*, 43(4), p1023~1029(2009).
 35. Yang Y.P. 외 9명, "Variations of PCDD/Fs emissions from secondary nonferrous smelting plants and towards to their source emission reduction.", *Environmental Pollution*, 260, (2020).