

부산지역의 대기 중 잔류성 유기오염물질의 거동특성 연구(II)

정태욱[†] · 최진택 · 정승열 · 김광수 · 빈재훈 · 박호국
산업환경과

Seasonal Distribution Characterization of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Atmosphere of Different Sites in Busan

Tae-Uk Jeong[†], Jin-Tak Choi, Seung-Ryul Jeong, Kwang-Soo Kim, Jae-Kuk Bin and Ho-Kuk Park
Industrial environment Division

Abstract

Co-planar PCBs (polychlorinated biphenyl), POPs (persistent organic pollutants) pesticides and PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in the ambient air of Busan city according to the seasonal and spatial trend were investigated. Annual mean concentrations of Co-planar PCBs (real values) was the highest with 14.4 pg/Sm³ at commercial area (CA-1) among all investigated areas such as industrial areas, commercial area and resident areas, while in the case of annual mean WHO-TEQ, that at industrial area (IA-1) was the highest with 0.028 pg WHO-TEQ/Sm³. As a consequence of phase distribution, Co-planar PCBs have more gaseous compounds than particulate compounds. In the case of contribution ratio of Co-planar PCBs congeners, 2,3',4,4',5-PeCB at real values and 3,3',3,3',5-PeCB at WHO-TEQ values was found to be the major contributor to the Co-planar PCBs. Co-planar PCBs distribution was influenced by sources and atmospheric phenomena not seasonal variation. In the case of the POPs pesticides, only hexachlorobenzene (HCB) out of 18 compounds was detected in the range of 0.00~0.31 (mean 0.05) ng/Sm³. The annual mean HCB concentration was highest at industrial area (IA) and the trend of higher concentration of HCB in springtime was turned out. The results of PAHs research showed spatial and seasonal behavior of PAHs with higher contents at industrial area (IA) and wintertime. The results of phase distribution of PAHs indicates that gaseous materials in total PAHs and particulate materials in carcinogen PAHs were more than the other materials. As a consequence of annual mean contribution ratio, concentration of phenanthrene was more than that of the other compounds. Potential source of PAHs in ambient were identified using the phenanthrene concentration, Flu/Pyr and PhA/Ant ratio and BgP/InP ratio. At most area, vehicular emissions, especially diesel engine were the main contributors. Temperature is negatively correlated with HCB and PAHs, and positively correlated with Co-planar PCBs (real values). HCB, PAHs, Co-planar PCBs (TEQ) and dioxin (TEQ) are negatively correlated with ozone, but positively with NO and NOx.

Key Words : Co-planar PCBs, POPs, PAHs

서 론

인간의 산업활동에 의해서 의도적으로 또는 비의도적으로 생성되는 많은 화합물들은 여러 가지 형태로 환경에 노출되어 사람의 건강이나 생태계에 많은 피해를 야기시킨다. 이러한 화학물질들 중에서는 환경 내에서 광화학적, 생

물학적 또는 화학적으로 분해가 느리게 진행되고 환경내에 오랫동안 잔류하면서 사람 및 환경에 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 유기화합물들

[†] Corresponding author. E-mail: masango48@korea.kr
Tel: +82-51-757-6937, Fax: +82-51-757-2964

이다^{1,2)}. POPs 물질은 암, 알레르기, 중추 및 말초신경계의 손상, 생식장애 및 면역체계 파괴 등의 특이적 영향을 일으키는 독성이 매우 강한 물질이다. 또한 “grasshopper effect”라 불리는 과정을 통해 순환하여 증발 및 침전의 과정을 반복하면서 장거리 이동을 하게 되고, “bioaccumulation”이라는 과정을 통해 생물체에 농축된다.

이러한 POPs 물질로부터 인간 및 생태계의 보호가 일부 국가의 노력에 의해서만 이루어 질 수 없고, 또한 법적 구속력이 있는 국제규제의 필요성이 제기되어 유엔환경계획(UNEP ; United Nations Environment Programme) 주도하에 1997년부터 정부간 협상회의를 거쳐 2001년 5월에 스톡홀름 협약(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants)이 체결되었으며, 2004년 5월 17일 발효되었다³⁾. 우리나라는 본 협약에 2001년 10월 4일에 서명을 하였으며, 지난 2007년 1월 25일에 비준을 하였다. 이에 대한 국내 이행입법으로써 2007년 1월에 「잔류성유기오염물질관리법」을 제정하여 2008년 1월 27일에 시행되었으며, 이 법을 통해서 POPs 물질들에 대한 환경관리, 제조 및 사용제한, 배출시설 관리, 폐기물 관리 및 오염기기 관리 등을 하고 있다⁴⁾.

스톡홀름 협약과 잔류성유기오염물질 관리법이 정하는 대상물질은 Aldrin, Chlordane, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Mirex, Toxaphene, HCB(Hexachlorobenzene), PCB(Poly chlorinated biphenyl), DDT, PCDF(Poly chlorinated dibenzofuran), PCDD(Poly chlorinated dibenzo dioxin) 등이 있으며, 이들 물질 외에 Chlordecone, Octa-BDE, PCBe(Penta Chloro Benzene), α -BHC 및 γ -BHC 등과 같은 물질들이 새로운 POPs 물질로 등재하기 위하여 현재 논의 중에 있다³⁾.

POPs 물질 중의 하나인 PCB(Poly chlorinated biphenyl)는 변압기 절연유에서 주로 사용되었으며, 폐기물 소각 등 연소과정에서 비의도적으로 환경 중으로 배출되기도 한다. PCBs는 총 209개의 동족체가 있으며, 이 중에서 구조적으로 다이옥신과 비슷한 Co-planar PCBs는 다이옥신과 유사한 독성을 지닌다. Co-planar PCBs는 일반적으로 염소수가 증가할수록 잔류성이 증가하고 생물분해가 되기 어려운 성질을 가지고 있으며, 비교적 안정된 화합물이기 때문에 환경 중으로 배출되면 휘발, 확산, 흡수 및 흡착 등의 과정을 통하여 이동을 하게 되고, 나아가서는 먹이사슬을 통해 축적되어 궁극적으로는 인간과 생태계에 영향을 미친다⁵⁾. PCBs의 경우 1979년 전기사업법에 의해서 신규 전기기기에는 사용이 금지되었고, 1996년에는 유해화학물질관리법에 의해 PCB 물질의 수입이나 제조 또는 사용이 금지되었으나, 폐기물 소각 등 연소과정에서

비의도적으로 배출되고 있는 PCBs에 대해서는 아직 규제를 하고 있지 않는 실정이다⁶⁾.

POPs 물질 중 농약류도 마찬가지로 농약관리법에서는 1969년 이후 등록취소를 그리고 유해화학물질관리법에서는 1991년 이후 사용금지를 하였으나, 환경 중 잔류성이 뛰어나기 때문에 사용금지 이후에도 상당기간 환경 중에 잔류할 가능성이 많은 물질들이다¹⁾.

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

이러한 PAHs의 일반적인 특징은 비점이 높고, 끓는점 또한 높으며 증기압이 낮다. 또한 탄소와 수소의 비율이 커질수록 화학적으로 안정하며, 이러한 안정성은 벤젠고리가 밀집된 형태에서 나타난다. 그러나 벤젠고리가 직선형태로 배열된 경우에는 분자량이 증가할수록 화학적으로 불안정하다. 또한 탄소 중 비틀어진 위치의 탄소가 화학적으로 약한 이중결합을 하고 있어 반응성이 크다⁹⁾. 그리고 PAHs는 화합물의 종류에 따라 입자상 또는 기체상으로 존재하면서 두 상간에 서로 분배되는 관계에 있다. 입자상과 기체상에 분배하는 정도는 주위의 온도나 습도 또는 분자의 형태 등 여러 가지 조건에 의존한다⁸⁾.

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

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

따라서 본 연구에서는 부산지역 6개 지역에 대해서 계절별로 대기 중의 Co-planar PCBs, POPs 물질 중 농약류 및 PAHs류에 대한 농도수준과 거동특성에 관한 연구를 하였으며, 또한 이들의 농도간의 상관성을 검토하였다.

재료 및 방법

시료채취

Co-planar PCBs(Poly chlorinated biphenyls), POPs(Persistent organic pollutants) 중 농약류 및 PAHs(Polycyclic aromatic hydrocarbons) 분석을 위한 대기 시료 채취는 입자상 물질과 가스상 물질을 동시에 채취할 수 있도록 High volumn air sampler(Sibata, Japnan)를 이용하여 시료를 채취하였다. High volumn air sampler에 입자상 물질 포집용 여지(Sibata, Japan)와 가스상 물질 포집용 PUF(Poly uretane form, Sibata, Japan)를 장착하여 분당 0.5 Sm³의 유속으로 48시간 동안 약 1,440 Sm³의 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, Poly Uretane Form(PUF)은 사용 전에 미리 Acetone(Wako, 다이옥신분석용)을 이용하여 Soxhlet(Sibata, Japan)으로 24시간 동안 추출한 다음 데시케이터에서 건조시킨 후 사용하였다.

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

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

채취된 시료는 입자상 물질과 가스상 물질을 구분하기 위하여 시료채취에 사용했던 filter 및 PUF를 각각 구분하여 Soxhlet 추출하였다. Soxhlet 추출에 사용한 용매는 Toluene을 사용하였으며, 매초 1방울의 속도로 24시간 이상을 추출하였다. 추출된 시료는 50℃의 수조에서 회전 증발농축기(Buchi, Switzerland) 및 질소농축기를 이용하여 농축한 다음 keeping solvent로 n-nonane을 500 uL를 첨가한 후 계속 농축하여 Hexane으로 용매를 전환하였다. 용매전환한 시료는 10 mL로 mass-up한 다음 Co-planar PCBs, POPs 중 농약류 및 PAHs 분석을 위해 3등분하여 사용하였다.



Fig. 1. Ambient sampling sites in Busan.

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

실험방법

본 연구에서 조사한 물질은 Table 1에 나타난 것과 같이 PAHs류 16종, POPs 중 농약류 18종 및 Co-planar PCBs 12종 등 총 46종이다.

Co-planar PCBs의 경우 잔류성유기오염물질 공정시험 방법¹²⁾ 및 일본의 표준분석방법(Japanese Industrial Standard ; JIS)인 JIS K 0311, K 0312^{13,14)} 및 US-EPA method 1668 revision B¹⁵⁾에 따라 multisilica column 및 Alumina column을 이용하여 정제하였다. 검량선 작성용 표준물질(Calibration standard solution, CS1, CS2, CS3 및 CS4), 정제용 내부표준물질(Labelled compound solution ; 13C-3,4,4',5-TeCB 등 동위원소 12종) 및 시린지 첨가용 내부표준물질(Internal standard solution ; 13C-2,3,4',5-TeCB 등 4종) 등은 Wellington Laboratories Co.(USA) 제품을 사용하였으며, 정제용 내부표준물질(WP-LCS, 1000 ng/mL)은 Acetone으로 그리고 시린지 첨가용 내부표준물질(WP-ISS, 1000 ng/mL)은 nonane으로 각각 100배 희석하여 사용하였다. 그리고 시료 중의 수분제거를 위해 사용한 Na₂SO₄ anhydrous는 methylene chloride로 행군 다음 전기회화로(Thermolyne, USA)를 이용하여 400℃에서 4시간 이상 활성화 시킨 다음 진공 데시케이터에 보관하여 사용하였으며, 본 실험에 사용한 칼럼 충전제로는 Silica gel(Merck, 70~230 mesh ASTM) 및 Alumina(Merck, 활성도 I, basic, 70~230 mesh ASTM)를 사용하였다. Alumina는 전기회화로를 이용하여 600℃에서 24시간 이상 활성화 시킨 다음 130℃에서 보관하여 사용하였으며, HRGC/ HRMS(HP 6890/Autospec Ultima)를 사용하여 분해능 10,000 이상의 조건으로 조절한 다음 분석하였다.

POPs 물질 중 Toxaphene을 제외한 농약류의 경우 검

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

PAHs의 경우 검량선 작성용 표준물질(Supelco 4-8743, 16종 혼합 표준품)을 이용하여 50~2000 ppb의 농도로 검량선을 작성하였다. 대기오염공정시험방법¹⁷⁾ 및 US-EPA method 610¹⁸⁾에 따라 칼럼 충전제로 실리카겔(Merck, 70~230 mesh ASTM)을 dry oven(Eyela, Japan)을 이용하였으며, 전개용매로는 methylene chloride : Hexane(10:90, V/V)을 사용하였다. 정제된 시료의 PAHs 분석을 위하여 DB5-MS가 장착된 GC/MS(HP 6890/5973N MSD)를 사용하였다. GC의 주입구 온도는 280℃이고, 오븐 온도는 100℃에서 1분간 유지한 후 180℃까지 분당 15℃씩 승온시키고 다시 300℃까지 분당 5℃씩 승온시켜 2분간 유지시켰다.

Table 1. Investigated compounds

PAHs (16종)	POPs pesticide (18종)	Co-planar PCBs (12종)
Naphthalene	Aldrin	3,4,4',5'-TeCB
Acenaphthylene	alpha-Chlordane	3,3',4,4'-TeCB
Acenaphthene	Gamma-Chlordane	2',3,4,4',5'-PeCB
Fluorene	Oxy-Chlordane	2,3',4,4',5'-PeCB
Phenanthrene	2,4'-DDE	2,3,4,4',5'-PeCB
Anthracene	2,4'-DDD	2,3,3',4,4'-PeCB
Fluoranthene	2,4'-DDT	3,3',4,4',5'-PeCB
Pyrene	4,4'-DDE	2,3',4,4',5,5'-HxCB
Benzo(a)anthracene	4,4'-DDD	2,3,3',4,4',5'-HxCB
Chrysene	4,4'-DDT	2,3,3',4,4',5'-HxCB
Benzo(b)fluoranthene	Dieldrin	3,3',4,4',5,5'-HxCB
Benzo(k)fluoranthene	Endrin	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB
Benzo(a)pyrene	Heptachlor	
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	Heptachlor epoxide	
Dibenzo(a,h)anthracene	Mirex	
Benzo(g,h,i)perylene	Hexachlorobenzene(HCB)	
	cis-Nonachlor	
	trans-Nonachlor	

결과 및 고찰

Co-planar PCBs 거동특성

각 지역의 시료채취 시기별 농도분포

부산시내 각 지역을 토지이용형태별로 구분하여 공업지역(IA-1, IA-2), 상업지역(CA-1), 주거지역(RA-1,

RA-2 및 RA-3) 등 총 6개 지역을 계절별로 각각 시료를 채취하여 Co-planar PCBs 12종을 조사한 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

연평균 실측값의 경우 상업지역인 CA-1 지역이 14.4 pg/Sm³으로 가장 높게 검출되었으며, 그 다음으로는 IA-2(12.3) > RA-1(11.7) > IA-1(9.7) > RA-3(3.7) = RA-2(3.7)순으로 나타났다. 계절별 추이를 살펴보면 조사대상 전 지역에서 여름철인 7월에 가장 많이 검출되었으며, 겨울철인 1월에 가장 낮게 검출되었다. 전체 평균값 또한 여름철에 22.7 pg/Sm³으로 가장 높게 나타났으며 그 다음으로는 봄철(6.4) > 가을철(4.3) > 겨울철(3.5) 순으로 나타났다.

WHO에서 2005년에 재설정된 독성등가값을 적용시켰을 경우 연평균 농도는 실측값과는 달리 공업지역인 IA-1 지역이 0.028 pg WHO-TEQ/Sm³으로 가장 높게 검출되었으며, 그 다음으로는 IA-2(0.016) > RA-1(0.015) > CA-1(0.010) > RA-2 = RA-3(0.005) 순으로 나타났다. 이러한 연구결과는 는 허 등¹⁹⁾이 경기도 지역의 대기 중 Co-planar PCBs의 지역분포 특성에 대한 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다. 계절별 검출특성을 살펴보면 IA-1, CA-1 및 RA-1 지역의 경우 여름철인 7월에 각각 0.051, 0.023 및 0.029 pg WHO-TEQ/Sm³으로 가장 높게 검출되었으며, RA-2 및 RA-3 지역에서는 겨울철인 1월에 각각 0.009 pg WHO-TEQ/Sm³으로 가장 높았고, IA-2 지역의 경우 봄철인 4월에 0.031 pg WHO-TEQ/Sm³으로 가장 높게 나타나 지역에 따라 계절적인 영향을 약간 받는 것으로 나타났다. Kazutoshi S. 등²⁰⁾은 PCB는 다이옥신과는 달리 여름철에 높게 검출된다고 보고하였고, 반면 Maggie P.K.C. 등²¹⁾은 풍향이나 대기혼합 등의 영향으로 겨울철 PCBs의 농도가 더 높게 검출된다고 보고하였다. 또한 Peter J. C 등²²⁾은 다이옥신에 비해 PCBs는 계절적으로 큰 변화없이 연중 매우 안정한 상태로 있다고 보고하였다. 따라서 대기 중의 PCBs의 농도는 지역별로는 발생원의 영향을 받지만 계절적으로는 온도보다는 풍향이나 대기혼합 등 기상의 영향을 많이 받는 것으로 판단되었다.

입자상/가스상 물질의 분포특성

각 지역의 시료채취 시기별 입자상/가스상 물질의 분포특성은 Table 2 및 3에 나타내었다. 실측값의 경우 IA-2 지역과 CA-1 지역의 겨울철을 제외하고는 조사대상 전 지역 및 전 시기에서 가스상 물질이 더 많이 검출되었다. 계절별로는 겨울철 입자상/가스상 물질의 비가 1.07로 가장 높았으며, 그 다음으로는 가을철(0.26) > 봄철(0.13) > 여름철(0.03) 순으로 나타나 겨울철을 제외하고는 입자상 물질보다는 가스상 물질이 훨씬 더 많이 검출되는 것

로 나타났다. 지역별로는 IA-2 지역의 입자상/가스상 물질의 비가 0.34로 가장 높았으며, RA-2(0.12) > RA-3(0.11) > IA-1(0.10) > CA-1(0.06) > RA-1(0.05) 순으로 나타났다.

반면 WHO-TEQ값의 경우에는 실측값과는 다른 경향을 나타내었는데 이는 Co-planar PCBs의 WHO-TEF값의 범위가 0.1~0.00003으로 매우 넓기 때문에 Co-planar PCB의 WHO-TEQ값은 실제 검출된 농도보다는 WHO-TEF값의 영향을 훨씬 더 많이 받는 것으로 나타났다. 지역별로는 IA-2 지역의 입자상/가스상 물질의 비가 0.62로 가장 높았으며 그 다음으로는 RA-2(0.57) > IA-1(0.39) > RA-3(0.35) > CA-1(0.22) > RA-1(0.19)순으로 나타나 연평균 Co-planar PCBs의 상분포는 지역에 관계없이 조사대상 전 지역 모두 가스상 물질이 입자상 물질보다 더 많이 검출되는 것으로 나타났다.

계절별 분포를 보면, WHO-TEQ값이 가장 높은 여름철 입자상/가스상 물질의 비가 0.06으로 가장 낮게 나타나 여름철에는 대부분 가스상 물질로 존재하는 것으로 나타났으며, 그 다음으로는 봄철(0.30) < 가을철(0.64) < 겨울철(1.87)순으로 나타나 겨울철에서만 입자상 물질이 가스상 물질보다 더 많이 검출되는 것으로 나타났다. 이는 Kim K. S. 등²³⁾이 Co-planar PCBs에 치환되어 있는 염소수가 증가할수록 그리고 시료채취시의 온도가 낮을수록 입자상 물질이 많이 검출된다고 보고한 연구결과와 비슷한 경향이었으며, 또한 허 등¹⁹⁾의 겨울철을 제외하고는 Co-planar PCBs의 농도는 가스상이 많이 검출되었다고 보고한 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다.

Congener별 분포특성

각 지역의 연평균 실측값 및 WHO-TEQ 값의 congeners별 분포특성은 Fig. 3에 나타내었다. 실측값의 경우 3,3',4,4'-TeCB가 가장 많이 검출된 IA-2 지역을 제외한 조사대상 전 지역 모두 2,3',4,4',5-PeCB가 가장

많이 검출되었으며, 대체적으로 3,3',4,4'-TeCB, 2,3',4,4',5-PeCB 그리고 2,3,3',4,4'-PeCB가 많이 검출되는 경향을 보였고, 그 외의 다른 congener들의 검출수준은 미미하였다.

반면 WHO-TEF값을 적용시켰을 경우 WHO-TEF값이 0.1로 Co-planar PCBs 중 가장 높은 3,3',4,4',5-PeCB가 가장 높은 것으로 나타났으며, 그 외의 다른 congener들은 WHO-TEF값이 너무 낮아 일정한 경향을 찾기는 어려웠다.

POPs 물질 중 농약류 거동특성

부산시내 각 지역을 토지이용형태별로 구분하여 공업지역(IA-1, IA-2), 상업지역(CA-1), 주거지역(RA-1, RA-2, RA-3) 등 총 6개 지역을 계절별로 각각 시료를 채취하여 스톡홀름 협약에서 정한 POPs 물질 중 부속서 A 및 B에 속해있는 유기염소계 농약류 중 Toxaphene을 제외한 18종의 물질(대사산물 포함)을 조사한 결과는 Table 4에 나타내었다.

대사산물을 포함해서 총 18종의 물질 중 HCB를 제외한 나머지 물질들은 전혀 검출되지 않았다. HCB는 다이옥신이나 Co-planar PCBs와 마찬가지로 비의도적으로 발생하는 부산물 중의 하나임과 동시에 산업용 화학물질 중의 하나로써 공업지역인 IA-1과 IA-2 지역에서 비교적 많이 검출되었으며, 이는 Tremblay 등²⁴⁾과 Jonathan L. B. 등²⁵⁾의 공업지역의 대기 중 HCB 농도가 높게 검출되었다고 보고한 연구결과와 유사한 경향이었으며, 또한 내분비계장애물질 조사연구사업 결과보고²⁶⁾에서도 2007년 조사 전 지역의 평균농도가 0.04 ng/Sm³으로써 본 연구결과인 0.05 ng/Sm³과 비슷하였다.

계절적인 분포특성을 보면 조사대상 전 지역에서 봄철인 4월에 가장 많이 검출되었으며, 또한 입자상물질로는 전혀 검출되지 않고, 가스상 물질로만 검출되었다.

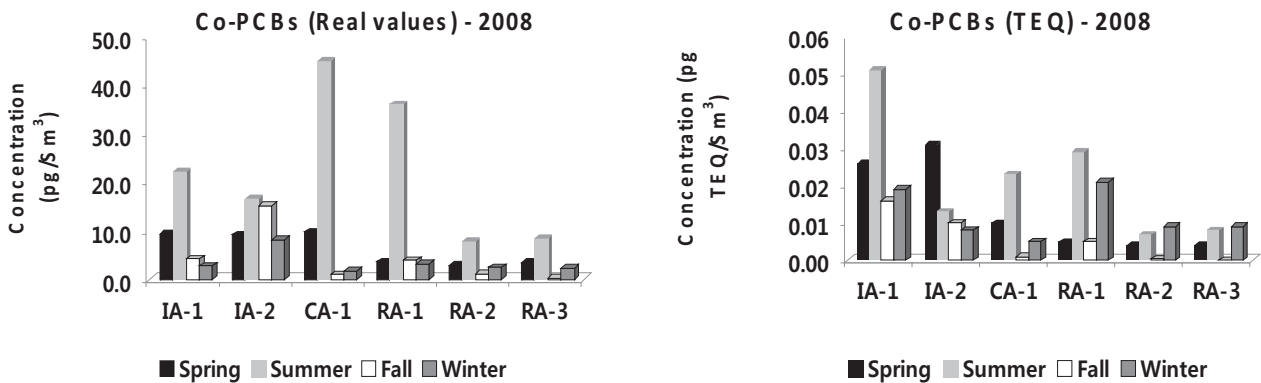


Fig. 2. Seasonal fluctuation of Co-planar PCBs according to the sampling sites.

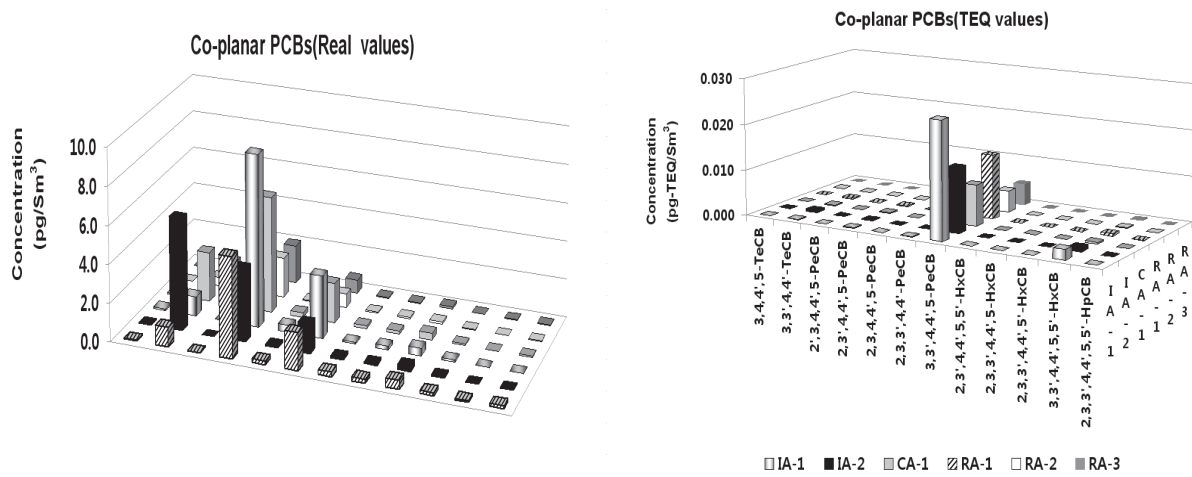


Fig. 3. Congeners profiling of Co-planar PCBs according to the sampling sites.

Table 2. Particulate/gaseous phase distribution of Co-planar PCBs(real values)

Sampling site	Phase	Sampling Time				average	
		Spring	Summer	Fall	Winter		
Industrial area (IA)	IA-1	Particulate	0.900	0.754	0.695	1.284	0.908
		Gaseous	8.519	21.427	3.598	1.549	8.773
		Total	9.419	22.181	4.293	2.832	9.682
		p/g ratio	0.11	0.04	0.19	0.83	0.10
	IA-2	Particulate	1.756	1.114	3.810	5.718	3.100
		Gaseous	7.478	15.535	11.348	2.381	9.185
		Total	9.234	16.649	15.158	8.099	12.285
		p/g ratio	0.23	0.07	0.34	2.40	0.34
Commercial area (CA)	CA-1	Particulate	1.006	1.000	0.318	0.997	0.830
		Gaseous	8.806	44.060	0.732	0.865	13.616
		Total	9.812	45.060	1.050	1.862	14.446
		p/g ratio	0.11	0.02	0.43	1.15	0.06
Resident area (RA)	RA-1	Particulate	0.264	0.412	0.400	0.994	0.518
		Gaseous	3.401	35.689	3.545	2.268	11.226
		Total	3.665	36.101	3.945	3.262	11.743
		p/g ratio	0.08	0.01	0.11	0.44	0.05
	RA-2	Particulate	0.336	0.163	0.095	0.951	0.386
		Gaseous	2.618	7.818	1.055	1.567	3.265
		Total	2.954	7.981	1.150	2.519	3.651
		p/g ratio	0.13	0.02	0.09	0.61	0.12
RA-3	Particulate	0.310	0.262	0.079	0.843	0.373	
	Gaseous	3.195	8.139	0.320	1.493	3.286	
	Total	3.504	8.400	0.398	2.336	3.660	
	p/g ratio	0.10	0.03	0.25	0.56	0.11	
Average	Particulate	0.762	0.617	0.899	1.798	1.019	
	Gaseous	5.669	22.111	3.433	1.687	8.225	
	Total	6.431	22.729	4.332	3.485	9.244	
	p/g ratio	0.13	0.03	0.26	1.07	0.12	

Table 3. Particulate/gaseous phase distribution of Co-planar PCBs(TEQ values)

Sampling site	Phase	Sampling Time				average	
		Spring	Summer	Fall	Winter		
Industrial area (IA)	IA-1	Particulate	0.006	0.005	0.006	0.015	0.008
		Gaseous	0.021	0.046	0.010	0.004	0.020
		Total	0.026	0.051	0.016	0.019	0.028
		p/g ratio	0.27	0.11	0.58	3.65	0.39
	IA-2	Particulate	0.011	0.000	0.004	0.008	0.006
		Gaseous	0.020	0.013	0.006	0.0002	0.010
		Total	0.031	0.013	0.010	0.008	0.016
		p/g ratio	0.57	0.01	0.77	49.44	0.62
Commercial area (CA)	CA-1	Particulate	0.001	0.001	0.001	0.004	0.002
		Gaseous	0.010	0.022	0.00003	0.001	0.008
		Total	0.010	0.023	0.001	0.005	0.010
		p/g ratio	0.06	0.07	30.10	6.81	0.22
Resident area (RA)	RA-1	Particulate	0.00001	0.001	0.001	0.007	0.002
		Gaseous	0.005	0.028	0.004	0.014	0.013
		Total	0.005	0.029	0.005	0.021	0.015
		p/g ratio	0.00	0.03	0.33	0.54	0.19
	RA-2	Particulate	0.001	0.00001	0.0003	0.006	0.002
		Gaseous	0.003	0.007	0.00004	0.003	0.003
		Total	0.004	0.007	0.000	0.009	0.005
		p/g ratio	0.31	0.00	8.42	2.19	0.57
	RA-3	Particulate	0.00002	0.00001	0.00005	0.005	0.001
		Gaseous	0.004	0.008	0.00002	0.003	0.004
		Total	0.004	0.008	0.000	0.009	0.005
		p/g ratio	0.00	0.00	0.26	1.57	0.35
Average	Average	Particulate	0.003	0.001	0.002	0.008	0.004
		Gaseous	0.010	0.021	0.003	0.004	0.010
		Total	0.014	0.022	0.005	0.012	0.013
		p/g ratio	0.30	0.06	0.64	1.87	0.37

PAHs 거동특성

각 지역의 시료채취 시기별 PAHs 농도

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

지역별로는 공업지역인 IA-2 지역과 IA-1 지역의 연평균 농도가 각각 14.33 및 14.07 ng/Sm³으로 가장 높게 나타났으며, 그 다음으로는 RA-1(11.78) > CA-1(9.86) > RA-3(8.45) ≒ RA-2(8.44)로 나타났다. 시기별로는 가을철에 가장 높게 검출된 IA-1 지역을 제외한 조사대상 전 지역에서 겨울철에 가장 높게 검출되었다. 조사대상 전 지역의 평균 계절별 농도 분포를 보면 여름철에 6.39 ng/Sm³으로 가장 낮았으며, 겨울철에 18.18 ng/Sm³으로 여름철에 비해 약 3배 정도 더 높게 검출되었다. Manoli 등²⁷⁾, Caricchia 등²⁸⁾ 및 Guo 등²⁹⁾ 및 Papageorgopoulou³⁰⁾ 등도 여름철에는 대기 중에

확산이나 분해 등으로 인하여 겨울철 PAHs의 농도가 여름철보다 더 높다고 보고하였다. 또한 이러한 결과는 백 등³¹⁾과 강 등³²⁾ 그리고 표 등³³⁾의 연구결과와도 유사한 경향이였다.

조사한 16개 PAHs 중 IARC에서 발암성 물질로 분류하고 있는 Benzo(a)anthracene, Benzo(b)fluorancene, Benzo(k)fluorancene, Benzo(a)pyrene, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene 및 Dibenzo(g,h,i)perylene 등 6개 항목의 농도분포는 1.45~1.89 ng/Sm³으로 총 PAHs와는 달리 지역별로 큰 차이를 보이지 않았다. 총 PAHs 중 발암성 PAHs의 농도 분포비를 보면 농도가 가장 높게 검출된 공업지역인 IA-1 지역과 IA-2 지역에서 각각 약 0.12 및 0.13으로 오히려 가장 낮았으며, 이러한 결과는 공업지역에서의 비발암성 PAHs의 농도가 다른 지역에 비하여 상대적으로 더 높게 검출되었기 때문인 것으로 판단되었다. 그 외 지역에서는 0.15~0.18로 지역별로 큰 차이를 보이지는 않았다. 이와 같은 결과는 Manoli E. 등²⁷⁾과 Papageorgopoulou A. 등³⁰⁾의 연구결과에서 나타난

0.32~0.37 및 0.21~0.38보다는 약간 낮은 경향을 나타내었다. 시기별 발암성 PAHs/총 PAHs의 비는 거의 대부분의 지역에서 겨울철에 가장 높게 나타났다. 이는 발암성 물질로 분류된 6개 물질은 16개 PAHs 중 비교적 분자량

이 큰 물질로서 이들 물질은 가스상 물질보다는 겨울철에 많이 발생하는 입자상 물질 중에 더 많이 존재하기 때문인 것으로 판단되었다.

Table 4. Seasonal and phase distribution of HCB according to the sampling sites.

Sampling sites	Phase	Sampling time				Average	
		Spring	Summer	Fall	Winter		
Industrial area (IA)	IA-1	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Vapor	0.31	0.00	0.03	0.05	0.10
		Total	0.31	0.00	0.03	0.05	0.10
	IA-2	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Vapor	0.20	0.00	0.03	0.03	0.06
		Total	0.20	0.00	0.03	0.03	0.06
Commercial area (CA)	CA-1	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Vapor	0.07	0.00	0.02	0.03	0.03
		Total	0.07	0.00	0.02	0.03	0.03
Resident area (RA)	RA-1	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Vapor	0.05	0.01	0.01	0.04	0.03
		Total	0.05	0.00	0.01	0.04	0.03
	RA-2	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Vapor	0.04	0.00	0.01	0.03	0.02
		Total	0.04	0.00	0.01	0.03	0.02
	RA-3	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Vapor	0.05	0.00	0.04	0.02	0.03
		Total	0.05	0.00	0.04	0.02	0.03
Average	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	Vapor	0.12	0.00	0.02	0.03	0.05	
	Total	0.12	0.00	0.02	0.03	0.05	

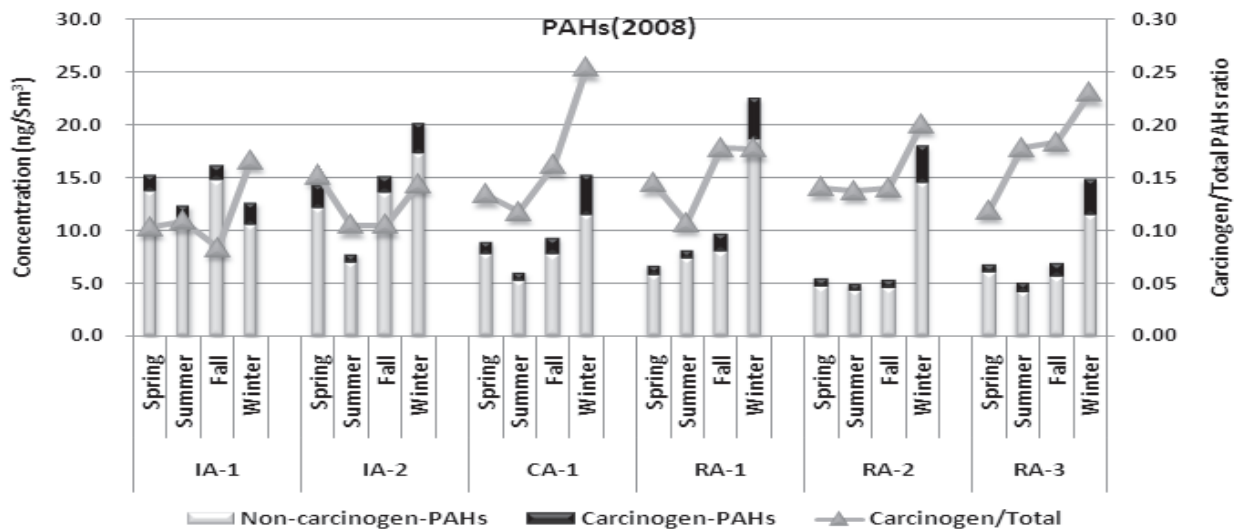


Fig. 4. Seasonal concentration distributions of carcinogen PAHs and non-carcinogen PAHs according to the sampling sites.

입자상/가스상 물질의 분포특성

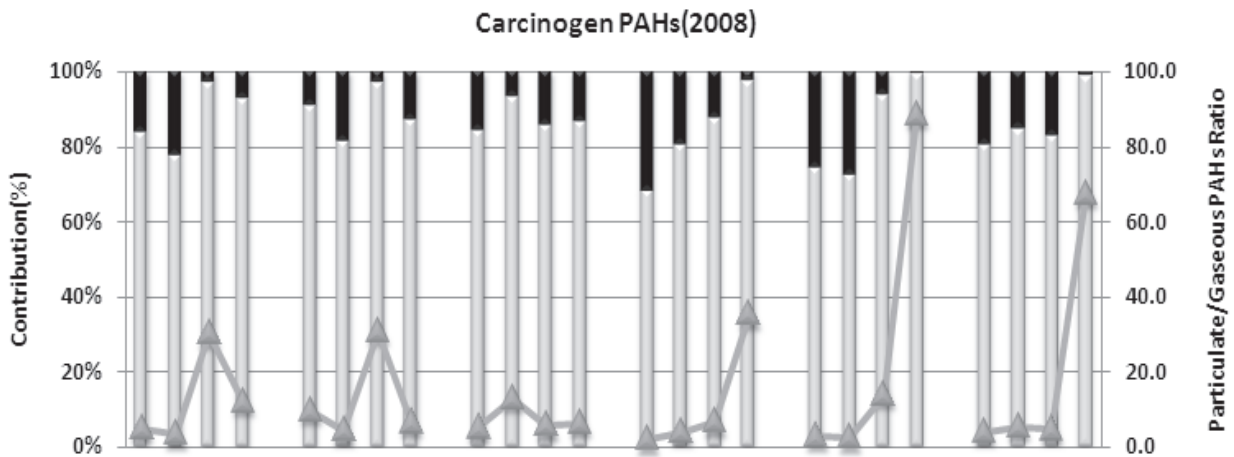
각 지역의 시료채취 시기별 입자상/가스상 물질의 분포 특성은 Fig. 5에 나타내었다. 발암성 PAHs의 경우 조사대상 전 지역 및 전 시기에서 모두 입자상/가스상 물질의 비가 1 이상으로 입자상 물질이 더 많은 것으로 나타났다. 공업지역인 IA-1 지역 및 IA-2 지역에서는 가을철에 입자상/가스상 물질의 비가 다른 계절에 비해 특히 높았으며, 상업지역인 CA-1 지역에서는 여름철에, 그리고 주거지역인 RA-1 지역, RA-2 지역 및 RA-3 지역에서는 겨울철에 가장 높게 나타나 지역별 분포특성이 뚜렷이 나타났다. 계절별로는 겨울철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

총 PAHs의 경우 CA-1 지역의 겨울철을 제외하고는 조사대상 전 지역 및 시기에서 입자상/가스상 물질의 비가 1 이하로 나타나 발암성 PAHs와는 달리 입자상 물질보다는 가스상 물질이 더 많이 검출되는 것으로 나타났다. 각 지역별 연평균 농도에 대한 입자상/가스상 물질의 비는 발암성 PAHs의 입자상/가스상 물질의 비와는 달리 공업지역인 IA-1 지역 및 IA-2 지역이 각각 약 0.36 및 0.41로 가장 낮았으며, 상업지역인 CA-1 지역이 0.68로 가장

높았다. 계절별로는 겨울철에 0.79로 가장 높았으며 여름철이 0.26으로 가장 낮게 나타났다. 일반적으로 PAHs는 벤젠고리가 적을수록 가스상 물질로, 그리고 벤젠고리가 많을수록 입자상의 상태로 많이 존재하게 되는데^{31,34,35)} 본 연구결과 조사대상 대부분의 지역 및 시기에서 저분자 물질이 많이 검출되어 입자상 물질보다는 가스상 물질이 더 많이 검출되는 것으로 나타났다.

PAHs의 지역별 물질분포

각 지역의 16개 PAHs에 대한 검출율 및 검출순위는 Table 5에 나타난 것처럼 조사대상 전 지역에서 phenanthrene이 가장 많이 검출되었다. 공업지역인 IA-2 지역을 제외한 나머지 전 지역에서는 fluoranthene, pyrene, naphthalene 및 fluorene 순으로 많이 검출되었으며, IA-2 지역은 다른 지역과는 약간 달리 pyrene, fluoranthene, fluorene 및 naphthalene 순으로 많이 검출되었다. 지역별 전체 평균에서도 phenanthrene이 가장 많이 검출되는 것으로 나타났으며, 그 다음으로는 fluoranthene > pyrene > naphthalene > fluorene 순으로 많이 검출되었다. 박 등³⁶⁾의 터널 내에서 검출된 물질들의 농도는 phenanthrene이 가장 높은 농도를 나타내었으며, pyrene, fluoranthene, anthracene 및 naphthalene이 비교적 다른 물질에 비하여 고농도를 나타내었다는 연구결과에서처럼 터널 내의 PAHs 농도는 자동차 배기가스의 영향을 간접적으로 판단하는 자료로써 본 연구 결과 이와 유사한 결과를 나타내어 부산시내 대기 중의 PAHs의 농도는 자동차의 영향을 많이 받은 것으로 판단되었다.



Source of PAHs

16종의 PAHs 중 오염원을 추정할 수 있는 parameter 는 여러 가지가 있는데 그 중 일반적으로 많이 판단하는 parameter 중의 하나가 바로 Phenanthrene/Anthracene 의 비와 Fluoranthene/Pyrene의 비율이다^{37,38)}. 일반적으로 Phenanthrene/Anthracene의 비가 10보다 작고, Fluoranthene/Pyrene의 비가 1보다 크면 오염원은 열분해이고, 반대로 Phenanthrene/ Anthracene의 비가 10보다 크고, Fluoranthene/Pyrene의 비가 1보다 작으면 오염원은 화석연료로 알려져 있는데 Fig. 6에서 보는바와 같이 공업지역인 IA-1 지역은 열분해가 주 오염원이고, 나머지 지역에서는 뚜렷한 경향을 보이지 않고 여러 가지 복합 오염원의 영향인 것으로 판단되었다.

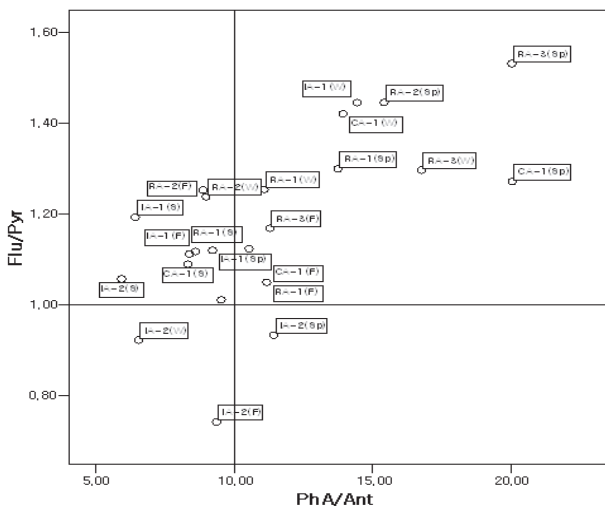


Fig. 6. Relationships between FluA/Pyr and PhA/AnT in ambient air

PAHs의 물질분포에서 16개 PAHs의 분포특성을 조사한 결과 Phenanthrene이 가장 많이 검출되어 박 등³⁶⁾의 연구결과에서처럼 자동차의 영향을 많이 받는 것으로 판

단되었는데, 박 등³⁶⁾과 Caricchia 등²⁸⁾은 유류소각의 영향 즉 디젤과 가솔린 자동차 매연에 의한 기원을 알기위한 parameter로써 BgP/InP의 비율을 제시하였으며, 이 비가 1.1-1.2 정도이면 디젤엔진, 3.5-3.8 정도이면 가솔린엔진의 영향을 받는 것으로 보고하고 있다. 본 연구 결과 Fig. 7에서 나타낸 것처럼 BgP/InP의 비는 약간의 차이는 있었지만 대부분의 지역 및 시기에서 1.0 부근으로 나타나 부산지역 대기 중에 존재하는 자동차의 영향을 받는 PAHs의 대부분은 디젤차량의 영향인 것으로 판단되었다.

오염물질간의 상관관계

온도 및 PM-10과 POPs물질간의 상관관계

2007년부터 2년간 각 지역의 대기 측정소에서 측정된 온도 및 PM-10과 본 연구에서 조사된 HCB, PAHs (carcinogen, total), Co-planar PCBs(real values, TEQ values) 및 dioxin(real values, I-TEQ, WHO-TEQ)과의 상관관계를 Fig. 8 및 9에 나타내었다.

대기온도와 POPs 항목간의 상관관계를 보면 온도와 HCB 및 온도와 발암성 PAHs와는 r²값이 각각 약 0.1101 및 0.1424로 유의성이 있는 부의 상관이었으며, 온도와 총 PAHs와는 r²값이 0.3567로써 고도의 유의성 있는 부의 상관이었다.

그리고 온도와 Co-planar PCBs 실측값과는 r²값이 0.2019로 고도의 유의성 있는 양의 상관이었으나, WHO-TEQ값과는 유의성이 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 염소수가 적은 것을 제외하고는 대체로 온도가 낮을수록 농도가 증가한다는 Maggie P. K. 등²¹⁾ 및 Kim K. S. 등²³⁾의 결과와는 다른 경향이었으나, Peter J. C. 등²²⁾의 PCDDs/PCDFs의 농도는 연간 변동이 심하지만 Co-planar PCBs의 농도는 상대적으로 온도의 영향을 덜 받는다고 보고한 연구결과와는 비슷한 결과를 나타내었다. 또한 Kazutoshi S. 등²⁰⁾은 여름철 PCBs 농도가 다이옥신과는 달리 오히려 더 높게 검출되었다고 보고하기도 하였다.

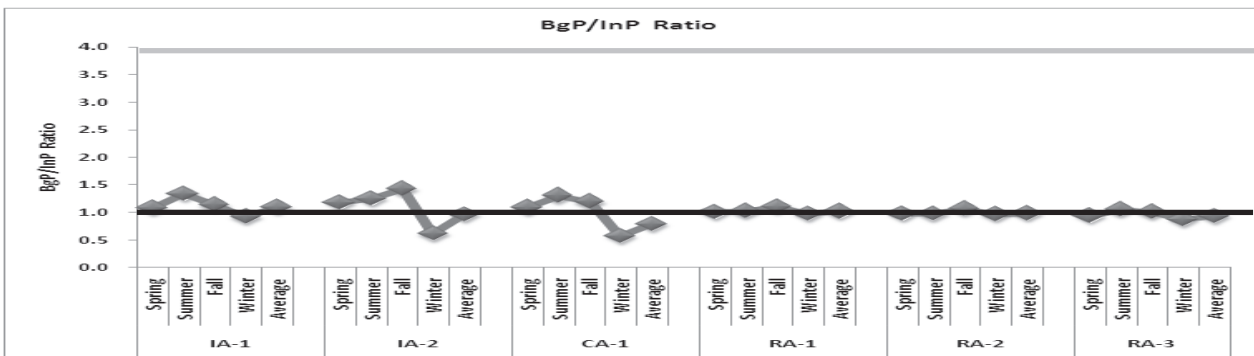


Fig. 7. The ratios of and BgP/InP according to the sampling sites.

대기 중 PM-10 농도와 입자상 PAHs 및 입자상 Co-planar PCBs와의 상관관계를 보면 모든 항목에서 r^2 값의 범위가 0.0066~0.0738로 모든 항목과 유의성이 없는 것으로 나타나 대기 중 존재하는 입자상 PAHs 및 입자상 Co-planar PCBs와 PM-10과는 상관이 없는 것으로 나타났다. 이는 PAHs는 분자량에 따라 상분포가 각각 다르며, 또한 대기 온도에 따라 상분포가 많이 달라진다는 Papa georgeorgopoulou A. 등³⁰⁾의 연구결과와 허 등¹⁹⁾의 입자상 Co-planar PCBs와 PM-10과는 유의한 상관관계가 있다는 연구결과와는 다르게 나타났다.

이는 각 지역별로 POPs 물질들의 검출특징이 다른데도 불구하고 지역구분없이 전 지역을 통합하여 상관관계를 조사했기 때문에 전체적으로 상관이 적은 것으로 판단되었으며, 따라서 추후 장기적인 추가 연구를 통해서 상관관계를 구명할 수 있는 데이터를 축적하여 각 지역별로 구분하여 상관관계를 구하는 것이 더 나을 것으로 판단되었다.

대기오염물질과 POPs의 상관관계

2007년부터 2년간 조사한 HCB, PAHs(carcinogen, total), Co-planar PCBs(real values, TEQ values) 및 dioxin(real values, I-TEQ, WHO-TEQ)과 O₃, SO₂,

CO, NO₂, NO 및 NO_x와 상관관계를 조사한 결과는 Table 6에 나타내었다.

O₃와의 상관계수를 보면 O₃-Co-planar PCBs(실측값)와의 상관계수를 제외한 모든 항목과 유의성 있는 부의 상관을 나타내었으나, SO₂와는 이와는 반대로 Co-planar PCBs의 실측값과 TEQ값을 제외한 나머지 항목과는 유의성 없는 것으로 나타났으며, CO와는 전 항목에서 유의성 없는 것으로 나타났다. 질소산화물과의 상관계수 조사결과, NO₂의 경우 HCB와의 상관계수가 0.325로 유의성 있는 것으로 나타났으나 다른항목과는 유의성 없는 것으로 나타났다. 그러나 NO₂와는 달리 NO 및 NO_x의 경우 Co-planar PCBs(실측값)를 제외하고는 모든 항목에서 고도의 유의성 있는 상관으로 나타났다. Lohmann 등^{40,41)}은 다이옥신의 대기 중 계절별 변화는 난방이나 온도변화, 대기 중 제거 작용, 공기의 이동 등에 의해 계절적인 변화가 일어난다고 하였다. Loren H. R. 등⁴²⁾의 연구결과에서도 본 연구결과와 마찬가지로 다이옥신류와 NO_x 및 NO와는 유의성 있는 양의 상관관계를 나타내었다고 보고하였으며, 또한 오존 및 온도와는 부의 상관을, 그리고 NO 및 NO_x와는 양의 상관을 나타내었으며, SO_x와는 유의한 수준이 아니었다고 보고하였다.

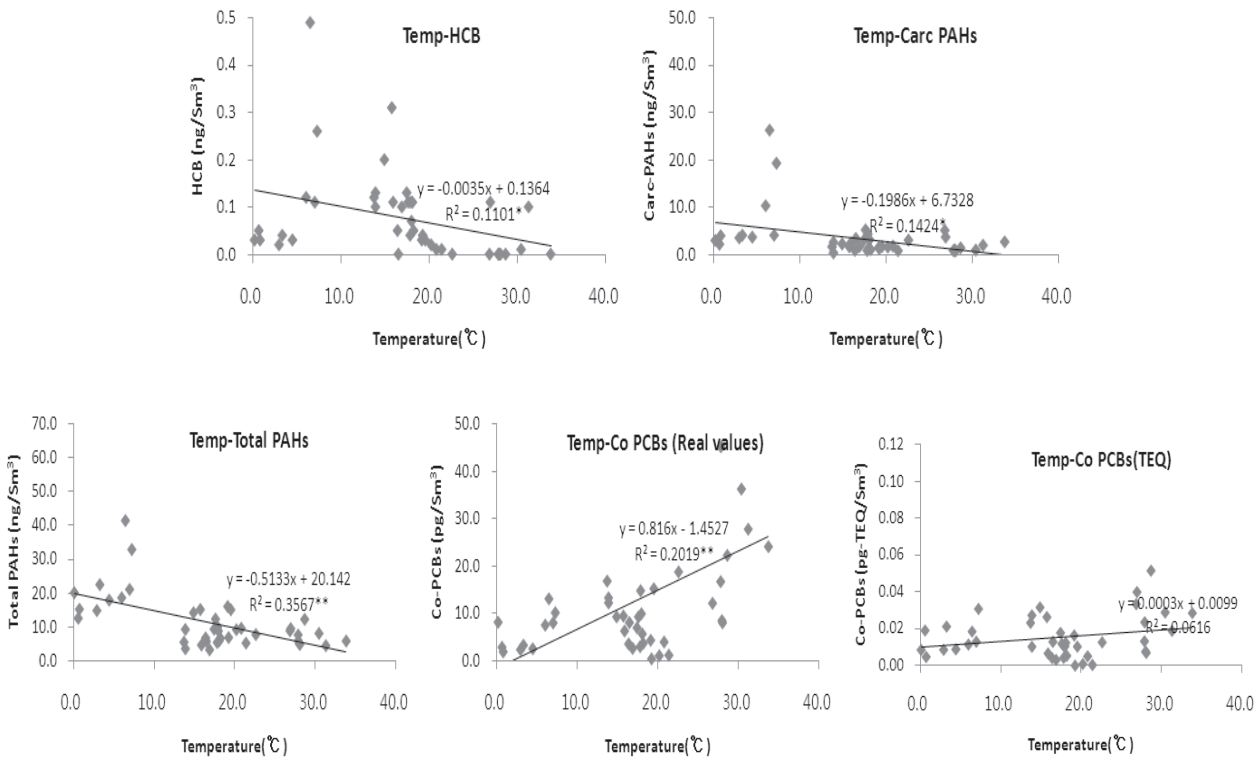


Fig. 8. Relationships between temperature and POPs compounds in ambient air

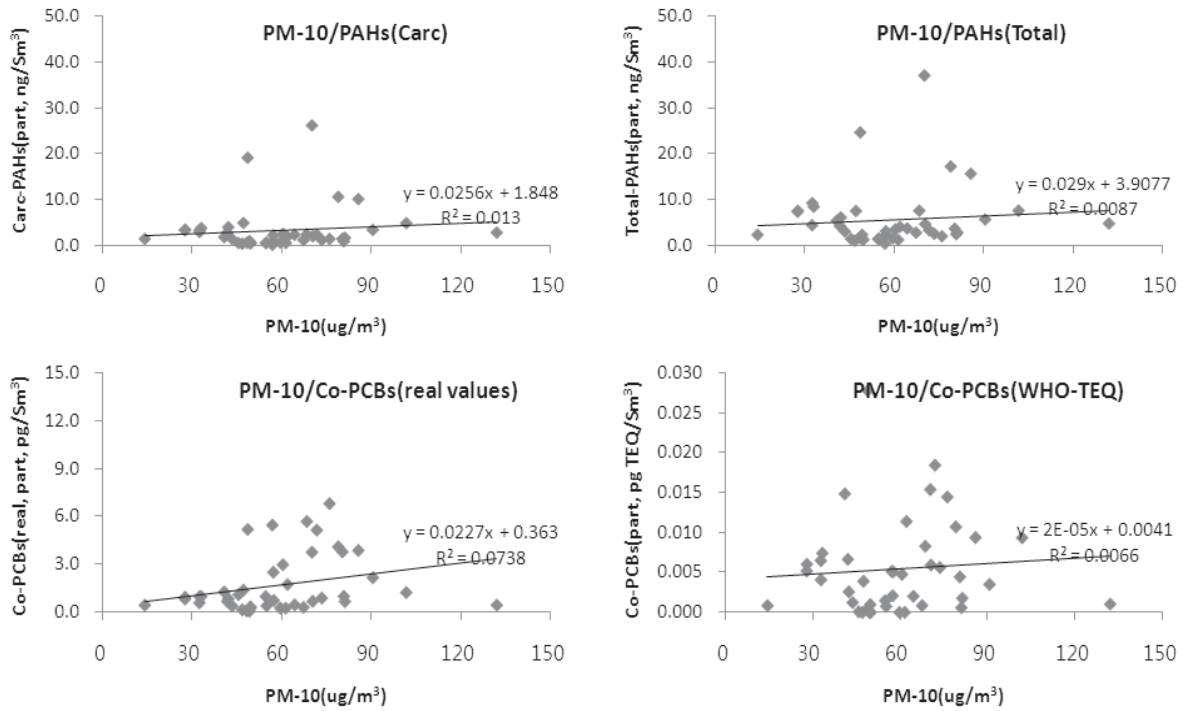


Fig. 9. Relationships between PM-10 and particulate compounds of POPs compounds in ambient air

Table 6. Correlation coefficients between air pollutants and POPs compounds

	O ₃	SO ₂	CO	NO ₂	NO	NOx	HCB	PAHs (carc)	PAHs (total)	Co-PCBs (Real)	Co-PCBs (TEQ)	Dioxin (Real)	Dioxin (I-TEQ)	Dioxin (WHO-TEQ)
O ₃	1.000													
SO ₂	-0.071	1.000												
CO	-0.017	0.106	1.000											
NO ₂	-0.083	0.054	0.466	** 1.000										
NO	-0.521	**0.243	0.289	0.546	** 1.000									
NOx	-0.382	* 0.185	0.412	** 0.835	** 0.917	** 1.000								
HCB	-0.515	**0.219	-0.035	0.325	* 0.637	** 0.573	** 1.000							
PAHs(carc)	-0.537	**0.279	0.120	0.296	0.776	** 0.651	** 0.743	** 1.000						
PAHs(total)	-0.606	**0.277	0.147	0.231	0.780	** 0.622	** 0.680	** 0.924	** 1.000					
Co-PCBs(Real)	-0.089	0.514	**0.172	0.192	0.030	0.111	0.032	0.025	-0.038	1.000				
Co-PCBs(TEQ)	-0.406	**0.345	* -0.042	0.251	0.554	** 0.484	** 0.442	** 0.676	** 0.683	** 0.373	* 1.000			
Dioxin(Real)	-0.414	**0.246	-0.099	0.236	0.653	** 0.542	** 0.518	** 0.714	** 0.785	** -0.009	0.800	** 1.000		
Dioxin(I-TEQ)	-0.368	* 0.161	-0.031	0.276	0.636	** 0.549	** 0.402	** 0.677	** 0.705	** -0.031	0.622	** 0.845	** 1.000	
Dioxin(WHO-TEQ)	-0.452	**0.266	-0.048	0.241	0.694	** 0.570	** 0.585	** 0.818	** 0.864	** 0.036	0.849	** 0.959	** 0.834	** 1.000

결 론

부산시내 각 지역을 토지이용형태별로 구분하여 공업지역(IA-1, IA-2), 상업지역(CA-1), 주거지역(RA-1, RA-2, RA-3) 등 총 6개 지역의 시료를 계절별로 2008년 1월, 4월, 7월 및 10월에 각각 채취하여 Co-planar PCBs, POPs 중 농약류 그리고 PAHs를 분석한 결과는

다음과 같다.

Co-planar PCBs 조사 결과 연평균 실측값의 경우 상업지역인 CA-1 지역이 14.4 pg/Sm³으로 가장 높게 검출되었으며, 그 다음으로는 IA-2(12.3) > RA-1(11.7) > IA-1(9.7) > RA-3(3.7) ≒ RA-2(3.7)순으로 나타났다. 계절별 추이를 살펴보면 조사대상 전 지역에서 여름철에 가장 많이 검출되었으며, 겨울철에 가장 낮게 검출되었

다. WHO에서 2005년에 재설정된 독성등가값을 적용시켰을 경우에는 연평균 농도는 IA-1 지역이 $0.028 \text{ pg WHO-TEQ/Sm}^3$ 으로 가장 높게 검출되었으며, 그 다음으로는 IA-2(0.016) > RA-1(0.015) > CA-1(0.010) > RA-2 = RA-3(0.005) 순으로 나타났다. 계절별 검출특성을 살펴보면 IA-1, CA-1 및 RA-1 지역의 경우 여름철에, RA-2 및 RA-3 지역에서는 겨울철에 그리고 IA-2 지역의 경우 봄철에 가장 높게 나타나 지역별로는 발생원의 영향을 받지만 계절적으로는 온도보다는 풍향이나 대기혼합 등 기상적 영향을 많이 받는 것으로 판단되었다. Co-planar PCBs의 상분포 특성을 보면, 실측값과 WHO-TEQ값 모두 대부분의 지역에서 가스상 물질이 더 많이 검출되었으며, 계절별로는 겨울철에서만 입자상 물질이 가스상 물질보다 많이 검출되었다. Congener별 분포특성을 보면, 실측값의 경우 IA-2 지역을 제외한 대부분의 지역에서 2,3',4,4',5-PeCB가 가장 많이 검출되었으며, WHO-TEQ값은 WHO-TEF값이 가장 높은 3,3',4,4',5-PeCB가 가장 높은 것으로 나타났으며, 그 외의 다른 congener들은 WHO-TEF값이 너무 낮아 일정한 경향을 찾기는 어려웠다.

POPs 중 농약류 18종을 조사한 결과 HCB만 검출되었으며, 공업지역인 IA-1과 IA-2 지역에서 비교적 많이 검출되었으며, 계절적으로는 조사대상 전 지역에서 봄철인 4월에 가장 많이 검출되었고, 또한 입자상물질로는 전혀 검출되지 않고, 가스상 물질로만 검출되었다.

US-EPA에서 관리대상으로 정한 PAHs류 16종을 조사한 결과 공업지역인 IA-2 지역과 IA-1 지역의 연평균 농도가 각각 14.33 및 14.07 ng/Sm^3 으로 가장 높게 나타났으며, 시기별로는 가을철에 가장 높게 검출된 IA-1 지역을 제외한 조사대상 전 지역에서 겨울철에 가장 높게 검출되었다. 이러한 현상은 겨울철 난방을 위한 화석연료의 사용 등에 의한 PAHs류의 배출 증가에 의한 것으로 해석되었다. 조사한 16개 PAHs 중 IARC에서 발암성 물질로 분류하고 있는 6개 발암성 PAHs는 공업지역에서 오히려 낮게 검출되었으며, 그 외 지역에서는 지역별로 큰 차이를 보이지 않았다. PAHs의 상분포 특성을 보면, 발암성 PAHs의 경우 공업지역인 IA-1 지역 및 IA-2 지역에서는 가을철에, 상업지역인 CA-1 지역에서는 여름철에, 그리고 주거지역인 RA-1 지역, RA-2 지역 및 RA-3 지역에서는 겨울철에 입자상/가스상 물질의 비가 가장 높게 나타나 지역별 분포특성이 뚜렷이 나타났으며, 계절별로는 겨울철에 14.79 ng/Sm^3 으로 입자상 물질이 가스상 물질에 비해 훨씬 더 많이 검출되었다. 총 PAHs의 경우 대부분의 지역에서 발암성 PAHs와는 달리 가스상 물질이 더 많이 검출되는 것으로 나타났다. PAHs의 물질분포는 조사대상 전 지역에서 phenanthrene이 가장 많이 검출되었으

며, PAHs의 발생원을 조사한 결과 공업지역인 IA-1 지역은 열분해가 주 오염원이고, 나머지 지역에서는 뚜렷한 경향을 보이지 않고 여러 가지 복합 오염원의 영향인 것으로 판단되었다. 또한 조사대상 전 지역에서 자동차의 영향으로 발생하는 phenanthrene이 많이 검출되어 부산지역 대기 중 PAHs는 자동차의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단되며, BgP/InP의 비율이 1.0 부근으로 나타나 부산지역 대기 중에 존재하는 자동차의 영향을 받는 PAHs의 대부분은 디젤차량의 영향인 것으로 판단되었다.

대기오염물질간의 상관관계를 조사한 결과 온도-HCB, 온도-PAHs와는 부의 상관이었으며, 온도-Co-planar PCBs(실측값)과는 양의 상관이었다. 그리고 대기 중 PM-10 농도와 입자상 POPs 물질들간의 상관관계는 모든 항목과 유의성이 없는 것으로 나타났다.

O₃와의 상관계수를 보면 O₃-Co-planar PCBs(실측값)을 제외한 모든 항목과 유의성 있는 부의 상관을 나타내었으나, SO₂와는 Co-planar PCBs의 실측값과 TEQ값을 제외한 나머지 항목과는 유의성 없는 것으로 나타났으며, CO와는 전 항목에서 유의성 없는 것으로 나타났다. 질소산화물과의 상관계수 조사결과, NO₂와 HCB와의 상관계수가 0.325로 유의성 있는 것으로 나타났으나 다른항목과는 유의성 없는 것으로 나타났다. 그러나 NO₂와는 달리 NO 및 NOx의 경우 Co-planar PCBs(실측값)를 제외하고는 모든 항목에서 고도의 유의성 있는 상관으로 나타났다.

참고문헌

1. 이도수, 신용승, 조규탁, "잔류성유기오염물질의 국제공동규제에 대한 대응방안", 한국화학공학회지, 18(5), 543-550(2000).
2. 유엔환경계획(UNEP), "잔류성유기오염물질의 국제적 규제를 위한 스톡홀름 협약", 유넵프레스, (2003).
3. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants(POPs), <http://www.pops.int>, (2008)
4. 환경부, <http://www.moe.go.kr>, (2008)
5. 서용찬, "슬러지 건조 상 인근 대기 중의 PCBs 분석", 한국환경분석학회지, 9(4), 230-234(2006).
6. 김경수, 송병주, 김종국, 김교근, "한국과 일본의 환경대기 중 폴리염화비페닐의 농도수준 및 발생원 해석에 관한 연구", 대한환경공학회지, 27(2), 170-176(2005).
7. 김지현, "잔류성유기오염물질의 규제협약 대응방안에 관한 연구", 환경정책, 10(1), 33-64(2002).
8. 김태승, 신선경, "환경 중의 다환방향족탄화수소류의 배출 및 분석현황", 한국분석과학회지, 14(4), 47A-

- 74A(2001).
9. International Agency for Research on Cancer, <http://www.iarc.fr>, "Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans", 43-53(1991)
 10. 김상조, 정용현, 옥곤, "창원시 토양 중 다환방향족탄화수소화합물의 농도수준 및 분포특성", 한국환경분석학회지, 3(3), 171-175(2000).
 11. 옥곤, 문효방, 지성희, 한영호, "대기 부유분진 중 다환방향족탄화수소의 농도 수준 및 특성", 한국환경분석학회지, 1(3), 265-274(1998).
 12. 환경부, "잔류성유기오염물질 공정시험방법", (2008).
 13. JIS method K 0311, Method for determination of tetra-through octachloro dibenzo-p-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in stationary source emissions, Japanese Industrial Standard, (2005)
 14. JIS method K 0312, Method for determination of tetra-through octachloro dibenzo-p-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in industrial water and waste water. Japanese Industrial Standard, (2005)
 15. US EPA method 1668 revision B, "Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS", (1999).
 16. US EPA method 3620C, "Florisil Cleanup", (2000).
 17. 환경부, 대기오염공정시험방법, (2007).
 18. US EPA method 610, "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons".
 19. 허중원, 김구환, 이진경, 김동기, 박익범, 문희천, "경기 도내 대기 중 PCDDs/PCDFs와 co-PCBs의 분포특성", 경기도보건환경연구원보, 19, 99-104(2006).
 20. Kazutoshi S., Shozo A., Tetsuaki Y., Tsuyoshi O., Mitsuhiro O. and Sumio G., "Survey of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in urban air", Chemosphere, 29(9-11), 2215-2221(1994).
 21. Maggie P. K. C., Simon K. M. H., Benny K. L. S., Zongwei C., Alexis K. H. L. and Ming H. W., "PCDD/F and dioxin-like PCB in Hong Kong air in relation to their regional transport in the Pearl River Delta region", Chemosphere, 71(2), 211-218(2008)
 22. Peter J. C., Robert G. M. L., Ruth E. A. and Kevin C. J., "Observations on PAH, PCB and PCDD/F trends in U.K. urban air, 1991-1995", Environ. Sci. Technol., 31(7), 2120-2124 (1997).
 23. Kim K. S. and Shigeki M., "Behavior and source characteristics of PCBs in urban ambient air of Yokohama, Japan", Environmental Pollution, 138 (2), 290-298(2005).
 24. Trembly and Gilman A. P., "Human health, the Great Lakes and environmental pollution", Environ Health Perspect, 103, 1-120(1995).
 25. 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), 1-44(2005).
 26. 국립환경과학원, "내분비계장애물질 조사·연구사업 결과보고", (2008).
 27. 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), 867-878(2004).
 28. 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), 91-100(1999).
 29. 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), 5307-5317(2003).
 30. Papageorgeorgopoulou A., Manoli E., Touloumi E. and Samara C., "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants", Chemosphere, 39(3), 2183-299(1999).
 31. 백성옥, 최진수, "환경대기 중 다환방향족탄화수소의 출현양상과 거동(1)", 대한환경공학회지, 18(4), 465-480(1996).
 32. 강정원, 김기범, 이창복, "동해 상 대기의 입자상 PAHs 농도수준 : 기단 이동양상과의 관련성", 한국환경분석학회지, 7(2), 53-60(2004).

33. 표희수, 홍지은, 이강진, 박송자, 이원, "대기중 다환방향족탄화수소류의 분석에 관한 연구", 한국분석과학회지, 13(4), 453-465(2000).
34. Alexander A., Eva L. G., Helene B. and Eric V., "Polycyclic aromatic hydrocarbons, nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area(South of France) : Concentrations and sources", Science of Total Environment, 384(1-3), 280-292(2007).
35. 백성욱, 최진수, "대기 중 다환방향족탄화수소의 기체-입자상 농도분포에 미치는 주변 온도의 영향", 한국대기보전학회, 14(2), 117-132(1998).
36. 박찬구, 윤중섭, 김민영, 손종열, 모세영, "발생원별에 따른 PAHs 배출특성", 한국대기환경학회지, 20(3), 331-343(2004).
37. Hyo-Bang Moon, Sung-Kyung Kang, Hye-Seon Kim, Min-Kyu Choi, Jun Yu, Hee-Gu Choi and Jong-Soo Park, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in seawater and marine sediments from Mokpo coast in Korea", J. of the Korea Society for Environmental Analysis, 10(2), 83-90(2007).
38. Juan C. C., Emillen P., Charles B., Michel K. and Jose A. C., "Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study : Rio de la plata estuary, Argentina", Environ. Sci. Technol., 23, 888-894(1989).
39. 강정원, 김기범, 이창복, "동해 상 대기의 입자상 PAHs 농도수준 : 기단 이동양상과의 관련성", 한국환경분석학회지, 7(2), 53-60(2004).
40. Lohmann R., Jones K. C., "Dioxins and furans in air and deposition : a review of levels, behaviour and processes", Science of the Total Environment, 219, 53-81(1998).
41. Lohmann R., Green N., J., L., Jones K. C., "Atmospheric transport of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans(PCDDs/Fs) in air masses across the United Kingdom and Ireland : evidence of emissions and depletion", Environmental Science and Technology, 33, 2872-2878(1999b).
42. Loren H. R., Oscar C., Hanadi R., Monica S., Larry K., "Statistical investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Houston, Texas", Chemosphere, 60(7), 973-989(2005).