

## 울산지역의 대기-대기침적-토양의 UPOPs(PCDD/DFs, Dioxin-like PCBs와 Hexachlorobenzene; HxCB)의 평가

옥곤<sup>†</sup> · 이석형 · 황인자 · 황성민

부경대학교 환경대기과학과, 대학원 지구환경공학과, 다이옥신연구센터

### Evaluation of UPOPs(PCDD/DFs, Dioxin-like PCBs and Hexachlorobenzene; HxCB) in Ambient Air, Air Deposition and Soil of Ulsan, Korea

Gon Ok<sup>†</sup>, Seok-Hyung Lee, In-Ja Hwang, and Sung-Min Hwang

Department of Environmental Atmospheric Sciences, Graduate School of Earth Environmental Engineering, and Dioxin Research Center, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

Received October 19, 2009/Accepted December 31, 2009

This study was performed to figure out the characteristics of concentration and profile pattern of Unintentional Persistent Organic Pollutants(UPOPs; PCDD/DFs, DLPCBs, HxCB) in the ambient air, atmospheric deposition and soil in Ulsan area. The correlation among the concentration of the ambient UPOPs, depositing velocity, flux and other meteorological factors was examined during the ambient process of the UPOPs. Furthermore, deposition flux from the ambient to the surface was calculated to estimate the contribution of deposition to soil pollution. The result shows that the annual deposition flux from the ambient to the soil in Ulsan was 4.6 ng WHO-TEQ/m<sup>2</sup>/year, 3.3ng WHO-TEQ/m<sup>2</sup>/year and 0.2ng van Birgelen<sub>98</sub>-TEQ /m<sup>2</sup>/year, respectively. The total amount of UPOPs fluxing into the ground from the ambient air was estimated as 10.9 g TEQ/year. In this study, deposition flux value of TEQ exceeds the European guideline or limit. The profile patterns of UPOPs in the ambient-deposition-soil were similar. From the study, the importance of the soil pollution by the deposition through the atmospheric process of pollutants exhausted from the sources was proved.

**Key words:** Ambient air, Air deposition, Soil, UPOPs, PCDD/DFs, DLPCBs, HxCB

#### 1. 서 론

유기 염소계 화합물에 의한 환경오염이 인간과 생태계에 미치는 악영향의 문제가 지적되었다<sup>1)</sup>. 최근 이들 합성화합물은 잔류성, 생물농축성, 독성 및 장거리 이동성 등의 특성을 가진 잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutants; POPs)로 취급되고 있다<sup>2)</sup>.

특히, POPs중 다이옥신류(PCDD/DFs 및 PCBs)와 핵사클로로벤젠(HxCB)은 부산물(By-products)의 하나로 비의도적인 잔류성유기 오염물질(Unintentionally

POPs; UPOPs)로 분류되고 있으며, 생물 내 축적·농축 특성으로 먹이사슬을 통한 생태계의 오염 및 최상위단계의 인간의 건강과 환경에 유해한 영향을 초래하는 물질로 지적되고 있다<sup>3-4)</sup>. 또한, HxCB은 PCB 및 기타 유기염소계 화합물과 마찬가지로 인체 조직에서도 확인되고 있으며<sup>5)</sup>, 발암을 일으킬 잠재력을 가진 물질로 정의되었다<sup>6)</sup>. 한편, van Birgelen(1998)<sup>7)</sup> 등은 Ah-수용체에 다이옥신과 마찬가지로 생체 내 높은 축적률을 가지며, *mono-ortho* PCBs의 작용 메카니즘과 유사하며, dioxin-like 화합물로 분류하여 HxCB의

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-51-629-6641, Fax: 82-51-626-9635, E-mail: gonok@pknu.ac.kr

TEF를 0.0001로 제시하고 있다.

POPs는 각종 산업 생산공정, 제품사용에 따른 폐기물, 화학물질의 누출사고, 소각 등의 발생원에서 환경중으로 배출되어 환경매체에서 검출되고 있다. 특히 대기 중에서 이들 화합물은 증기압과 기온에 따른 분배 특성을 가지게 되어 가스상과 입자상의 형태로 존재하고, 습식과 건식의 형태로 대기에서 침적제거 되어 토양 및 해양에 유입되게 된다. 이러한 과정은 POPs가 대기권에서 생물권으로 수송되는 중요 환경기동 중 하나로 지적되고 있다<sup>8-18)</sup>.

대기침적에 의해 지표면에 유입된 POPs 물질은 유기탄소 농도, 오염물질의 특성, 토양 내 여러 물질(공기, 물, 광물, 유기물질)간의 높은 흡착/흡수에 따라 토양 내에서 완전하게 분리되지 않고 고정된 상태로 오래 지속하는 특성을 가지는 것으로 설명되고 있다<sup>16,19-21)</sup>.

대기침적과 토양에 잔존하는 UPOPs와의 상관성을 검토하여 대기로부터 토양으로 유입되는 Sink에 대한

검토가 필요하며, 토양의 UPOPs에 대한 잔류농도와 특성을 파악하여 재비산 등에 의한 Reservoir 과정의 영향도 추정할 필요가 있다.

본 연구는 공업도시인 울산지역의 대기-대기침적-토양 중의 UPOPs(PCDD/DFs, DLPCBs, HxCB)의 농도수준, 분포 특성, 대기와 대기침적 속도 및 플럭스를 산정하여 매체간의 상관성을 파악함으로써 환경매체간의 오염기여의 특성을 파악하고 이동경로에 따른 매체별 수지연구의 기초자료를 확보하기 위하여 수행되었다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시료채취

본 연구를 수행한 울산지역을 Fig. 1에 나타내었다. 대기시료는 Fig. 1에 나타낸 “D” 지점에서 2002년 11월과 2003년 3월 중 각각 하루 24시간 시료채취 하였으며, 대기 침적 시료채취는 2002년 9월-2003년 3월까

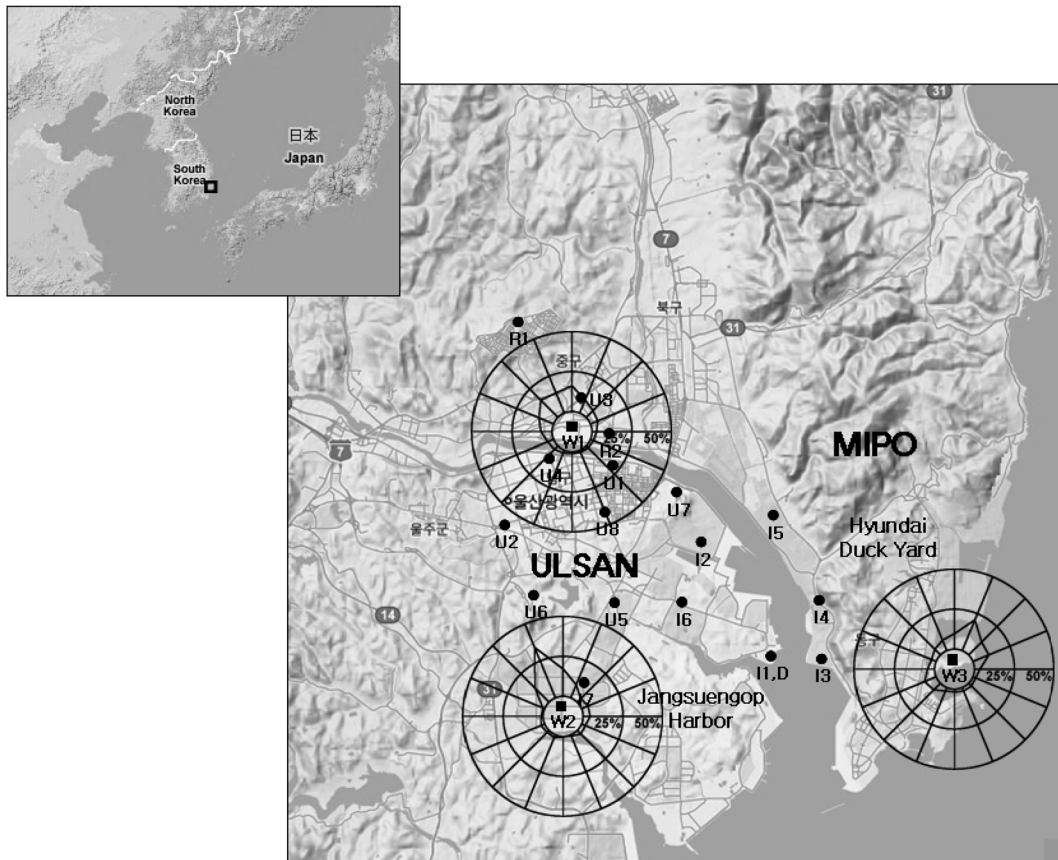


Fig. 1. Map showing sampling locations and windrose diagrams in Ulsan area, Korea (Industrial complex; I1~I7: Urban; U1~U8: Reference; R1~R2: Deposition & Air; D).

**Table 1.** Classification of sampling site for soil, ambient air and deposition

Groups	Sample	Sampling site label	Latitude	Longitude
Industrial complex	Soil	I1	35 30' 15"	129 23' 12"
		I2	35 31' 46"	129 21' 51"
		I3	35 30' 11"	129 23' 52"
		I4	35 31' 1"	129 23' 53"
		I5	35 32' 2"	129 23' 23"
		I6	35 31' 7"	129 21' 33"
		I7	35 31' 17"	129 19' 55"
Urban (residential & traffic)	Soil	U1	35 32' 47"	129 20' 33"
		U2	35 32' 14"	129 18' 48"
		U3	35 33' 33"	129 20' 6"
		U4	35 32' 51"	129 19' 33"
		U5	35 31' 5"	129 20' 28"
		U6	35 31' 19"	129 19' 6"
		U7	35 32' 33"	129 21' 28"
		U8	35 32' 14"	129 20' 28"
Reference	Soil	R1	35 34' 48"	129 18' 58"
		R2	35 33' 13"	129 20' 29"
Ambient air and Deposition		D	35 30' 15"	129 23' 12"

지 7개월에 걸쳐 실시하였다.

토양 시료의 경우는 Fig. 1에 나타난 울산지역에서 2003년 3월에 주변 17개 지점을 선정하였으며, Table 1에 나타난 것과 같이 지역특성을 고려하여 3개 지역으로 구분하였다.

대기시료는 입자상과 가스상을 동시에 포집하기 위하여 유리섬유여과지(Glass fiber filter, GFF, 8×10 inch, Wattman)와 폴리우레탄폼(Polyurethane foam, PUF) 플러그가 장착된 고용량 시료채취기(High volume air sampler, DHA-1000s, SIBATA)를 사용하였다. 시료채취를 위하여 PUF에 EPA-1613CSS(2,3,7,8[37Cl]4-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin; Wellington Laboratories, Canada)를 2 ng을 PUF의 상단에 주입하였다. 시료채취는 800 L/min 유량으로 24시간동안 포집하였다.

대기 습·건식 침적시료채취 장치는 지면에서 높이 150 cm, 내경 49 cm를 갖는 원통형으로 위쪽에는 그물망을 씌운 bulk deposition sampler를 사용하였다.

침적시료의 채취기간 동안 sampler 내에서 조류의 성장을 방지하기 위해 황산구리(Copper sulfate, Junsei, Japan) 1 M 용액 20 mL를 함께 주입하였다. 또한 겨울철에는 sampler 내 세정수의 동결을 방지하기 위해 디에틸렌 글리콜(certificated analysis, Kanto)을 100-

300 mL를 주입하였다. 침적시료는 1개월 동안 채취하였으며, 한 달 동안 포집된 침적시료는 n-헥산 및 세정수로 회수하고 입자상과 수용상을 각각 추출하였다.

토양시료는 표층에서 2 cm×30 cm×30 cm로 17개 지점에서 채취하였다. 채취한 시료는 실온에서 풍건하였으며, 건조된 시료는 나무와 풀, 돌맹이 등의 조대물질을 제거한 후 2 mm체를 이용하여 균질하게 하였다.

**2.2. 추출 및 정제**

채취된 대기분진시료의 GFF는 가로, 세로 각각 0.5 cm의 크기로 자른 후 톨루엔과 아세톤(Ultra residue analysis, J.T. Baker)을 9:1 비율로 200 mL을 사용하여 16시간 속실렛 추출 하였으며, 가스상의 PUF는 아세톤 300 mL을 사용하여 16시간 동안 속실렛 추출하였다.

침적시료는 Glass microfibre filter(GF/C 47 mmØ, Whatman)를 이용하여 수용상과 입자를 필터링하여 분리하였다. 수용상 시료는 톨루엔과 아세톤(3:1)으로 3회 액-액 추출을 하였으며, 입자상 시료는 톨루엔 200 mL로 16시간 동안 속실렛 추출을 하였다.

균질화 된 토양시료는 20 g을 분취하여 톨루엔 200 mL(Ultra residue analysis, J.T. Baker)로 16시간 동안 속실렛 추출하였다. 추출시료는 회전증발농축기(Rotary evaporator, Eyela社, N-N형)를 이용하여 약 10 mL까지 농축하였다.

대기, 대기 침적 및 토양 시료의 추출용액은 n-Hexane으로 용매 전환하여 PCDD/DFs 내부표준물질(EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada)과 DLPCBs 내부표준물질(EC-4977, Cambridge Isotope Laboratories, Inc., USA)을 각각 1 ng 주입하여 정제용 시료로 하였다.

클로로벤젠류(Chlorobenzenes; CBs)의 경우는 n-Hexane으로 전환한 추출용액에 내부표준물질 6종(MCBS, Wellington Laboratories, Canada)을 2 ng 주입하여 정제용 시료로 하였다.

PCDD/DFs의 정제는 다층 실리카겔 칼럼(Multi-layer silica gel column: 70-230 mesh, 중성, Merck)와 활성 알루미늄 칼럼(Activated alumina column: 70-230 mesh, 활성도, Merck)을 사용하여 정제하였다. DLPCBs의 정제는 다층 실리카겔 칼럼(Multi-layer silica gel column: 70-230 mesh, 중성, Merck)사용하여 정제하였으며, 이 용출액을 최종 50 µL로 농축하여 분석용 시료로 하였다. PCDD/DFs 및 DLPCBs의 정제

에 대한 상세한 내용은 이전의 논문에 나타내었다<sup>22-25</sup>).

CBs의 경우는 다층 실리카겔 칼럼(Multi-layer silica gel column: 70-230 mesh, 중성, Merck)을 사용하여 정제 후 최종 50  $\mu$ L로 농축하여 분석용 시료로 하였다<sup>26</sup>).

### 2.3 기기분석(HRGC/HRMS and HRGC/LRMS quantitative analysis)

PCDD/DFs 및 DLPCBs를 분석하기 위하여 HP-6890 고분해능 가스크로마토그래피(High resolution gas chromatography, HRGC)와 JMS 700D 고분해능 질량분석계(High resolution mass spectrometry, HRMS)의 HRGC/HRMS를 사용하였다.

T<sub>4,6</sub>CDD/DFs에 대한 분리 칼럼은 SP-2331 column (60 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.2  $\mu$ m)를 사용하였으며, 시료는 250°C의 injection temperature에서 splitless mode로 주입하였다. Column temperature program은 100°C (1 min)  $\rightarrow$  20°C/min  $\rightarrow$  200°C  $\rightarrow$  2°C/min  $\rightarrow$  250°C (29 min)으로 설정하였다. Mass spectra의 ionization mode는 electron ionization(EI) mode였으며, Ionization energy는 38 eV, Ion source temperature는 250°C, Resolution은  $\geq 10,000$ 에서 선택적 이온검출법(Selected ion monitoring, SIM)으로 분석하였다. H<sub>7</sub>-OCC/DFs의 경우는 HP-5MS column(30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m)를 사용하였으며, 시료는 Injector temperature는 280°C에서 splitless mode로 주입하였다. Column temperature program은 150°C(1 min)  $\rightarrow$  20°C/min  $\rightarrow$  200°C  $\rightarrow$  5°C/min  $\rightarrow$  300°C(4 min)으로 설정하였다. Mass spectra의 ionization mode는 electron ionization(EI) mode였으며, Ionization energy는 38 eV, Ion source temperature는 280°C, Resolution은  $\geq 10,000$ 에서 선택적 이온검출법(Selected ion monitoring, SIM)으로 분석하였다. 검량선용 표준품(Calibration and verification solutions CS0.5-CS5)은 EPA-1613CVS(Wellington Laboratories, Canada)를 사용하여 상대반응계수(Relative response factor, RRF)법으로 정량하였다.

또한, DLPCBs의 경우는 HT-8 column(50 m  $\times$  0.22 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m)을 사용하였으며, 시료는 270°C의 injection temperature에서 splitless mode로 주입하였다. Column temperature program은 90°C(1 min)  $\rightarrow$  20°C/min  $\rightarrow$  170°C(4 min)  $\rightarrow$  3.5°C/min  $\rightarrow$  290°C(5 min)  $\rightarrow$  5°C/min  $\rightarrow$  320°C(0.71 min) 설정하였다. Mass spectra의 ionization mode는 electron ionization(EI)

mode였으며, Ionization energy는 40 eV, Ion source temperature는 270°C, Resolution은  $\geq 10,000$ 에서 선택적 이온검출법(Selected ion monitoring, SIM)으로 분석하였다. 검량선용 표준품(Calibration and verification solutions CS0.2-CS5)은 EPA Method 1668A CS(Wellington Laboratories, Canada)를 사용하여 상대반응계수(Relative response factor, RRF)법으로 정량하였다.

또한, Chlorobenzenes(CBz)의 경우는 HRGC/MSD (SIMADZU GCMS-QP2010)를 사용하였다. 모세관 분리칼럼은 HP-5MS column(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m)을 사용하였으며, 시료는 250°C의 injection temperature에서 splitless mode로 주입하였다. Column temperature program은 80°C(5 min)  $\rightarrow$  5°C/min  $\rightarrow$  120°C  $\rightarrow$  10°C/min  $\rightarrow$  250°C로 설정하였다. Mass spectra의 ionization mode는 electron ionization(EI) mode였으며, Ion source temperature는 200°C에서 선택적 이온검출법(Selected ion monitoring, SIM)으로 분석하였다. 검량선용 표준품(Calibration native chlorobenzene solution/mixture, CBS; Wellington Laboratories, Canada)를 사용하여 정량하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 대기 및 대기 침적시료 중 UPOPs의 농도수준

대기 중 PCDD/DFs의 총 농도는 2002년 11월은 6.9 pg/m<sup>3</sup>, 2003년 3월은 5.2 pg/m<sup>3</sup>으로 나타났으며, WHO<sub>98</sub>-TEQ(PCDD/DFs+DLPCBs)의 농도는 11월은 0.157 pg WHO<sub>98</sub>-TEQ/m<sup>3</sup>, 3월은 0.085 pg WHO<sub>98</sub>-TEQ/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다.

이와 같은 결과는 김 등(2002a)<sup>27</sup>에 의해 1999년 3월-2000년 1월에 조사된 부산지역의 도시 대기 중 3월 봄철의 평균농도 4.58 pg/m<sup>3</sup>과(0.130 pg I-TEQ/m<sup>3</sup>) 가을철의 11월의 평균농도 2.82 pg/m<sup>3</sup>(0.035 pg I-TEQ/m<sup>3</sup>)비교하면 본 연구결과가 높은 것으로 나타났다. 하지만, Lohmann and Jones(1998)<sup>28</sup>에 의해 보고된 세계 다른 여러 나라들의 연구 결과들과 비교하면 낮은 수준으로 평가되었다.

Table 2에 대기 중 농도, 침적플럭스, 속도 등에 대한 각국의 연구결과와 비교하여 나타내었다. 본 연구결과 울산지역의 PCDD/DFs의 침적속도는 0.11~0.13 cm/sec를 나타내었다.

PCDD/DFs의 2002년 11월의 대기 침적플럭스는 24

ng/m<sup>2</sup>/month(0.34 ng TEQ/m<sup>2</sup>/month)를 나타내었으며, 2003년 3월의 대기 침적플럭스는 14 ng/m<sup>2</sup>/month(0.22 ng TEQ/m<sup>2</sup>/month)로 산정되었다.

Table 2에 나타낸 각국의 여러 도시들과 비교하면 작은 소각장이 모여 있는 Ehime(Japan)와는 비슷한 수준이며, 공단 지역인 Blosover(UK)보다 1/2배정도 낮으며, Bayreuth(FRG), Lamar(USA), George(USA)보다는 높은 결과를 나타내었다.

클로로벤젠류(CBs)의 대기 중 농도는 2002년 11월 CBs에는 0.11 ng/m<sup>3</sup>(입자상; 0.01 ng/m<sup>3</sup>, 가스상; 0.11 ng/m<sup>3</sup>), 2003년 3월의 CBs 농도는 0.05 ng/m<sup>3</sup>(입자상; 0.014 ng/m<sup>3</sup>, 가스상; 0.035 ng/m<sup>3</sup>)를 나타내었다.

클로로벤젠류(CBs) 중 헥사클로로벤젠(HxCB)의 2002년 11월의 대기 중 농도는 0.094 ng/m<sup>3</sup>(입자상; 0.003 ng/m<sup>3</sup>, 가스상; 0.091 ng/m<sup>3</sup>), 2003년 3월의 대기 중 농도는 0.028 ng/m<sup>3</sup>(입자상; 0.0008 ng/m<sup>3</sup>, 가스상; 0.027 ng/m<sup>3</sup>)을 나타내었다. 그리고, 클로로벤젠류 중 HxCB가 차지하는 비율은 81-89%를 차지하였으

며, 가스상이 지배적인 결과를 나타내었다.

한편, 클로로벤젠류의 2002년 11월의 대기 침적플럭스는 238.58 ng/m<sup>2</sup>/month로 나타났으며, 이중 HxCB는 49.06 ng/m<sup>2</sup>/month(4.91 pg TEQ/m<sup>2</sup>/month)를 나타내었다. 그리고, 2003년 3월의 클로로벤젠류의 대기 침적플럭스는 1136.65 ng/m<sup>2</sup>/month를 나타내었으며, 이 중 HxCB는 965.62 ng/m<sup>2</sup>/month(96.56 pg TEQ/m<sup>2</sup>/month)로 산정되었다.

이러한 결과는 CBs의 Chemical-Physical property의 특성 중 저염소화 CBs에 비교하여 고염소화의 HxCBs는 대기 중 반감기가 길고 잔류성이 큰 차이 때문으로 사료 된다<sup>30)</sup>.

### 3.2. 토양 중 UPOPs의 농도수준

Fig. 2에 지역특성 그룹별 PCDD/DFs의 동족체 평균농도 및 PCDD/DFs와 DLPCBs의 WHO<sub>98</sub>-TEQ 평균농도를 나타내었다. 토양 중 PCDD/DFs 동족체의 농도범위는 95~1,200 pg/g, d.w.으로 평균 430 pg/

**Table 2.** Air concentration, deposition flux and the ratio of deposition flux to air concentration for PCDD/DFs

Location	Air concentration (pg/m <sup>3</sup> )		Bulk (dry and wet) deposition flux (ng/m <sup>2</sup> /yr)		Ratio of deposition flux to air concentration (cm/s)		Reference	
	PCDD/DFs	TEQ	PCDD/DFs	TEQ	PCDD/DFs	TEQ	Air	Deposition
Ulsan, Korea <sup>a</sup>	6.9	0.12**	290 (24°)	4.1 (0.34°)	0.13	0.11	This study	This study
Ulsan, Korea <sup>b</sup>	5.2	0.08**	170 (14°)	2.6 (0.22°)	0.11	0.10	This study	This study
Nakdong, Korea <sup>a</sup>	6.4	0.11*	190 (16°)	2 (0.17°)	0.10	0.06	Ok et al. (2003)	Ok. (2003) <sup>28)</sup>
Ehime, Japan	14	0.16*	290	3.2	0.07	0.063	Seike et al. (1997)	Seike et al. (1998) <sup>29)</sup>
Bolsover, UK	16	0.33*	550	5.2	0.11	0.050	Jones and Duarte-Davidson(1997)	Jones and Duarte-Davidson(1997) <sup>30)</sup>
Bolsover, UK	8.7	0.21*	170	3.3	0.062	0.051	Jones and Duarte-Davidson(1997)	Jones and Duarte-Davidson(1997) <sup>30)</sup>
Bayreuth, FRG	1.8	0.026*	85	1.1	0.15	0.13	Horstmann and McLachlan (1998)	Horstmann and McLachlan (1998) <sup>18)</sup>
Lamar, USA	0.78	0.0083*	46	0.64	0.19	0.25	Fiedler et al. (1997)	Fiedler et al. (1997) <sup>31)</sup>
George, USA	0.68	0.0063*	49	0.50	0.23	0.25	Fiedler et al. (1997)	Fiedler et al. (1997) <sup>31)</sup>

<sup>a</sup>Sampling period: 2002. 11. 1-30 (one month), <sup>b</sup>Sampling period: 2003. 3. 4-4. 3 (one month), <sup>c</sup>ng/m<sup>2</sup>/month. \*I-TEQ, \*\*WHO-TEQ

g, d.w. 수준이었다. 한편, PCDD/DFs 17종과 DLPCBs 12종의 WHO<sub>98</sub>-TEQ는 각각 0.8~13 pg WHO<sub>98</sub>-TEQ/g, d.w. 및 0.03~27 pg WHO<sub>98</sub>-TEQ/g, d.w.의 범위를 나타내었으며, 평균 각각 4.7 pg WHO<sub>98</sub>-TEQ/g, d.w. 및 4.8 pg WHO<sub>98</sub>-TEQ/g, d.w.를 나타내었다.

지역특성 그룹별 PCDD/DFs 동족체의 평균농도는 각각 Industrial Area는 570 > Urban Area는 340 > Reference Area는 290 pg/g, d.w.를 나타내었으며, PCDD/DFs 및 DLPCBs의 WHO<sub>98</sub>-TEQ 평균농도는 각각 Industrial Area는 6.5 및 5.6 > Urban Area는 3.5 및 4.7 > Reference Area는 2.5 및 1.0 pg WHO<sub>98</sub>-TEQ/g, d.w. 순으로 나타났으며, Industrial Area는 다른 그룹과 비교하여 동족체의 농도와 WHO<sub>98</sub>-TEQ 농도에서 우위를 나타내었다.

이는 Industrial area가 배출원에 의해 많은 영향을 받고 있는 것으로 확인되었으며, Urban Area가 Reference Area보다 약간의 우위를 보이는 것은 Urban Area의 경우 주거 및 도심지역으로서 Reference Area의 공원지역보다 차량 등의 이동 배출원에 의한 영향을 많이 받기 때문으로 사료된다.

한편, 토양 중 CBs의 농도범위 2.3~6,300 pg/g, d.w.로서 평균 1,100 pg/g, d.w.를 나타내었다. 각 지역 그룹별 CBs의 평균 농도는 Industrial Area는 2,157 > Reference Area는 761 > Urban Area는 329 pg/g, d.w. 순으로 나타났으며, Reference Area가 Urban Area보다 2배정도 높았다.

이 중에서 HxCB의 농도범위는 1~4,100 pg/g, d.w.를 나타내었으며, 평균 530 pg/g, d.w.를 나타내었다. 토양 중 HxCB의 평균농도는 경우, Industrial Area 1058 pg/g, d.w.(0.053 pg-TEQ/g, d.w.) > Reference Area 360 pg/g, d.w.(0.036 pg-TEQ/g, d.w.) > Urban Area 106 pg/g, d.w.(0.011 pg-TEQ/g, d.w.)순으로 나타났지만 농도수준의 차이는 거의 없는 결과를 나타내었다.

이와 같이 Industrial Area 그룹이 산업 활동에 의한 부산물로서 생성 배출되는 발생원의 영향이 큰 것으로 추정된다. 또한 Reference Area가 Urban Area보다 높은 것은 Reference Area가 공원 또는 주위 논밭이 있는 지역으로서 과거 유기염소계 농약 사용에 의한 토양잔류의 영향인 것으로 사료된다.

### 3.3. 대기-대기침적-토양 중 UPOPs의 프로파일

대기-대기침적-토양의 PCDD/DFs 동족체 프로파일과 TEQ 17종 이성체 프로파일 특성을 Fig. 3에 나타내었다. PCDD/DFs의 동족체 프로파일의 분포비율이 대기 중에서는 PCDDs 33%, PCDFs 67% 대기침적에서는 PCDDs 36%, PCDFs 64%, 토양에서는 PCDDs가 53% PCDFs가 47%의 비율을 나타내었다.

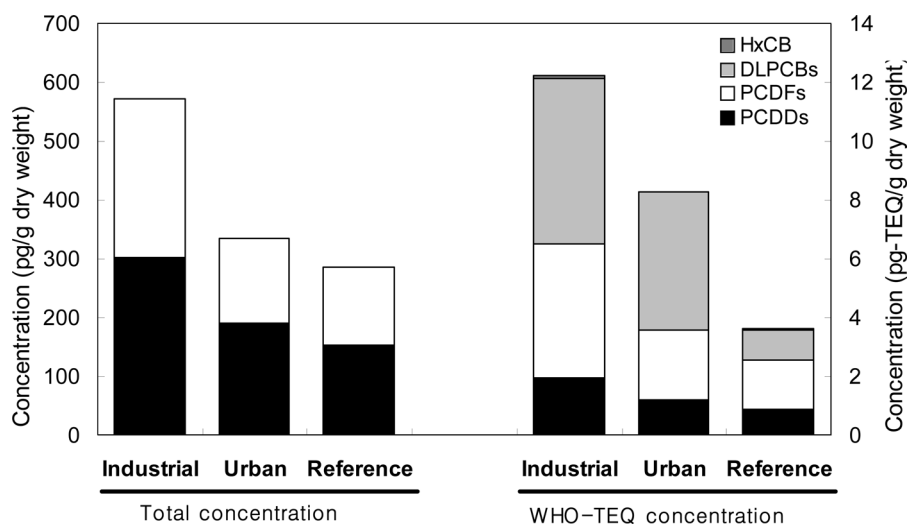


Fig. 2. Comparison of total and WHO<sub>98</sub>-TEQ concentration of PCDD/DFs, DLPCBs and HxCB(Van Birgelen,1998) for each soil sampling group (Industrial: n=7, Urban: n=8, Reference: n=2).

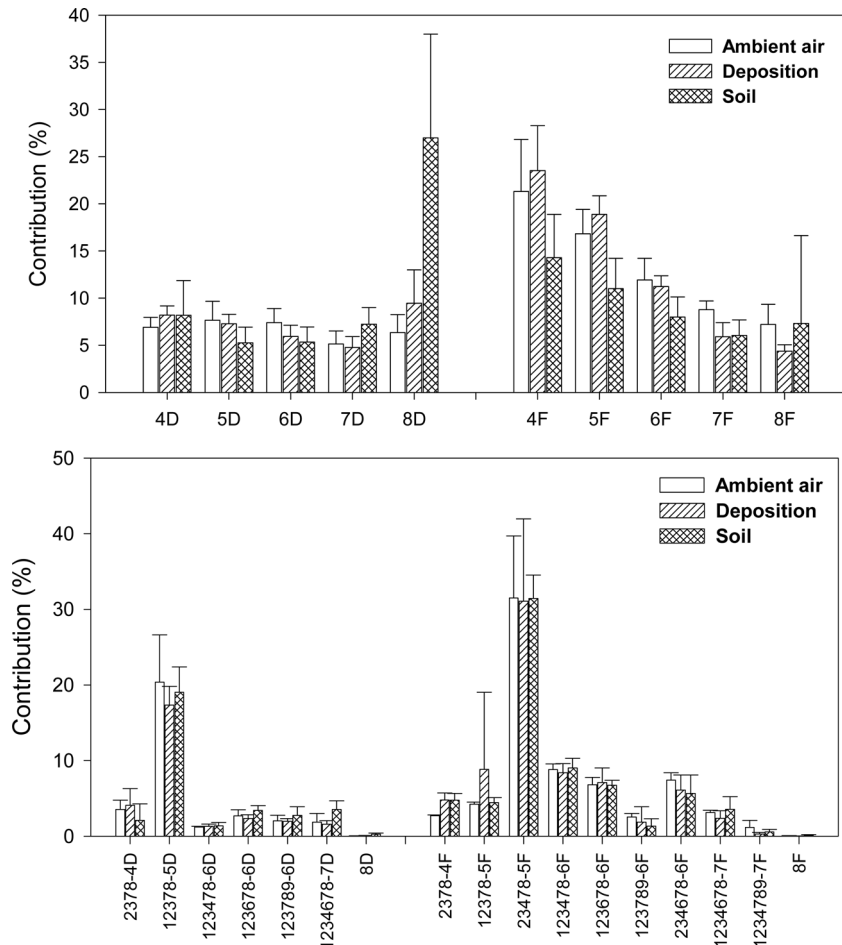


Fig. 3. Comparison of contribution of homologue and 2,3,7,8-substance profiles for PCDD/DFs in ambient air, deposit and soil samples (mean and standard deviation).

Jones and Duarte-Davidson(1997)<sup>31)</sup>에 의하면, 대기 침적 플럭스는 대기 중 가스상, 입자상의 물리·화학적 특성과 가스-입자상의 분배 특성의 차이에도 불구하고 대기 중의 농도에 의해 영향을 많이 받는 것으로 설명하고 있다. 또한, 대기 및 대기침적의 동족체 분포 특성에 대하여 Arnold Schecter(1994)<sup>33)</sup>는 전형적인 연소 관련의 동족체 프로파일이 대기에서 분산과 침적 과정을 거치면서 변화할 수 있는 것으로 설명하고 있다. 대기-대기침적-토양 중의 PCDD/DFs의 동족체 분포는 OCDDs를 제외하고 저 염소화합물에서 고 염소화 화합물로 감소하는 분포 경향을 나타내었으며, 대기-대기침적-토양의 동족체 프로파일의 유사성은 울산지역의 발생원프로파일의 특성을 나타내는 것으로 판단된다. 토양에서의 OCDD를 제외한 이와 같은 프로파일의 결과는 이전의 연구결과들과 유사한 경향을 나타내

었다<sup>34-36)</sup>.

PCDD/DFs의 TEQ 17종 이성체 프로파일에서도 대기-대기침적-토양 모두 PCDDs보다 PCDFs가 68-72%로 높은 비율을 나타내었으며, 대기-대기침적-토양의 TEQ 17종 이성체 프로파일도 유사한 경향을 나타내었다. 이러한 특성은 연소를 비롯한 고정발생원 및 이동 발생원 등으로부터 배출되어 대기에서 확산, 수송, 응결 및 침적 등의 대기프로세스 과정을 통하여 이들 화합물이 토양으로 Sink 및 Reservoir의 과정으로 나타나는 현상으로 설명할 수 있다.

토양 중 고염화 화합물의 분포가 대기과 대기침적보다 높게 나타나는 것은 대기침적 과정 중 광분해 등에 따른 소실의 영향이 적고, 토양으로부터의 휘발이 낮기 때문으로 판단되며, 발생원에서 배출되어 대기침적에 의한 토양으로 유입되는 영향뿐만이 아니라, 토양 중

OCDD가 분해가 늦고 환경 중 지속성이 높은 것에 기인하는 것으로 Czuczwa와 Hites(1984)<sup>37)</sup>는 설명하고 있다.

또한, 저 염화화합물의 비율이 높은 경향성을 나타내는 것은 토양에 침적된 화합물들이 다시 대기 중으로 out gassing과 휘발에 의해 방출되기 쉬운 것에도 영향이 있는 것으로 설명할 수 있다<sup>38-41)</sup>. 그리고, Jones과 Duarte-Davidson(1997)<sup>31)</sup>에 의하면, 휘발은 공기와 토양 사이에서 열역학 또는 분산 정도에 의해 발생하는 것으로 설명하고 있으며, 토양 중의 PCDD/DFs에서 저염소화 화합물의 휘발은 대기 상태에 따라 달라지며, 특히 휘발속도가 기온에 의존하는 특성을 가지는 것에 기인하는 것으로 설명되고 있다.

한편, 토양 중의 PCDD/DFs의 프로파일 특성을 산업지역, 도시, 비교를 위한 교외지역과 비교하여 Fig. 4

에 나타내었다. 이 결과를 보면 모든 지역에서 토양 중 OCDD의 비율이 높게 나타나고 있으며, 비교를 위한 교외지역의 토양에서는 OCDF의 비율이 높은 결과를 나타내어 PCN과 같은 농약류에 의한 영향도 무시할 수 없을 것으로 판단된다.

토양 중 OCDD의 비율이 높게 나타나는 주요한 원인으로 PCP 영향의 가능성을 지적하고 있으며, 토양에서의 PCDD/DFs에 대하여 40%의 기여를 보고한 결과와 비교하면 유사한 결과를 나타내고 있으며, 토양에 잔류하는 PCP관련의 OCDD에 의한 영향도 무시할 수 없는 것으로 판단된다<sup>42)</sup>.

한편, 2,3,7,8-이성체의 프로파일을 보면, 1,2,3,7,8-PeCDD와 2,3,4,7,8-PeCDF가 지배적인 이성체로서 울산지역의 다이옥신류에 대한 지표가 되는 이성체로 확인되었다.

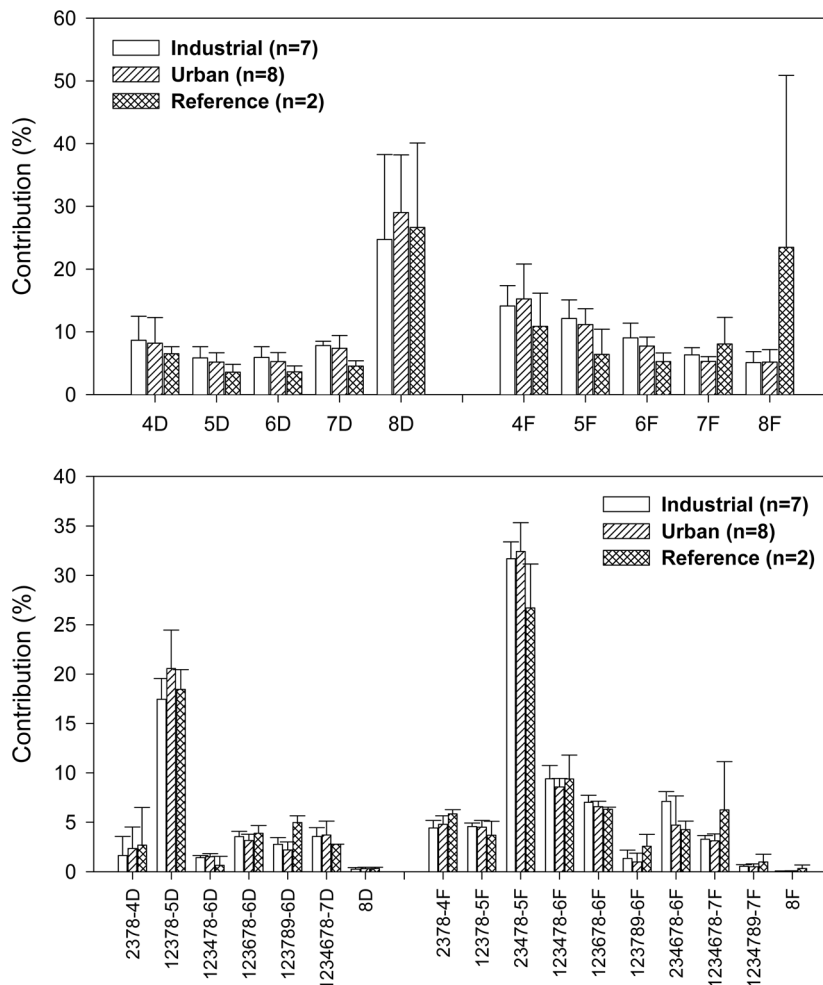


Fig. 4. Comparison of contribution rate of homologue and 2,3,7,8-substance profiles in soil (mean and standard deviation).

DLPCBs의 TEQ 12종 이성체의 대기-대기침적-토양 및 산업지역, 도시, 비교를 위한 교외지역 토양에서의 프로파일의 특성을 비교하여 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5와 6의 결과를 살펴보면 대기-대기침적-토양의 profile도 유사한 경향을 나타내었다. 특히, DLPCBs 중 *non-ortho* DLPCBs가 95-97%를 차지하고, IUPAC No. 126(3,3',4,4',5-PCB)이 83-93%으로 지배적인 비율을 차지하였다. 또한, 지역특성별 토양에서의 프로파일의 특성도 유사한 경향을 나타내었다.

이러한 결과는 PCDD/DFs 및 PCBs에 대한 울산지역의 발생원 및 환경 중 PCB의 지표가 되는 이성체로 확인되었으며, 뿐만이 아니라 발생원을 규명하기위한 지표로서의 활용가능성도 확인되었으며, 또한, 발생원으로부터의 대기프로세스 과정을 통한 토양에 대한

sink와 Reservoir의 결과로 판단된다.

한편, 대기-대기침적-토양 중 CBs 화합물간의 비율을 Fig. 7에 나타내었다. CBs는 대기-대기침적-토양에서 HxCB가 37-78%로 가장 높은 비율을 차지하고 있으며, 대기침적과 토양보다 대기가 2배정도 높게 나타났다. 한편, Technical grade HxCB에는 약 98% HxCB, 1.8%의 pentachlorobenzene과 0.2%의 1,2,4,5-tetrachlorobenzene(IARC 1979) 뿐만 아니라, 불순물로서 hepta와 octachlorodibenzofurans, octachlorodibenzop-dioxin과 decachlorobiphenyl도 포함되어 있는 것으로 알려져 있다<sup>43-44</sup>.

그리고, CBs의 총 농도에 대한 각 화합물의 비율을 지역간의 비교를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 알 수 있듯이, CBs 중 HxCB의 평균 Contribution은

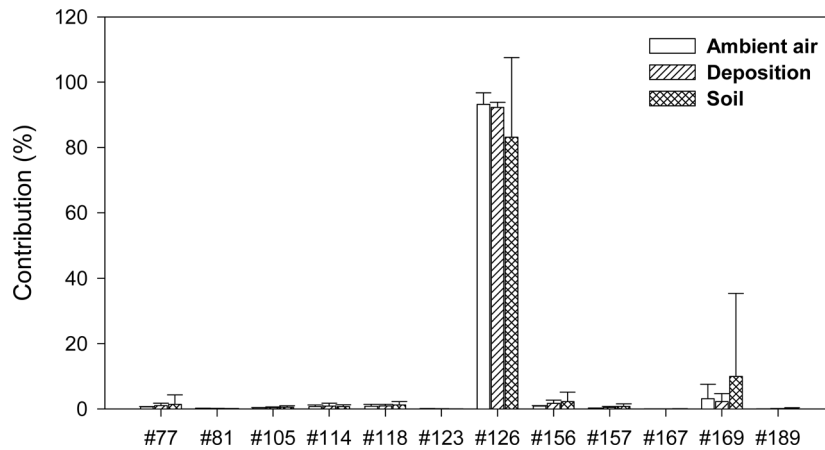


Fig. 5. Comparison of contribution rate of individual compounds profile of total DLPCBs TEQ in ambient air, deposit and soil samples (mean and standard deviation).

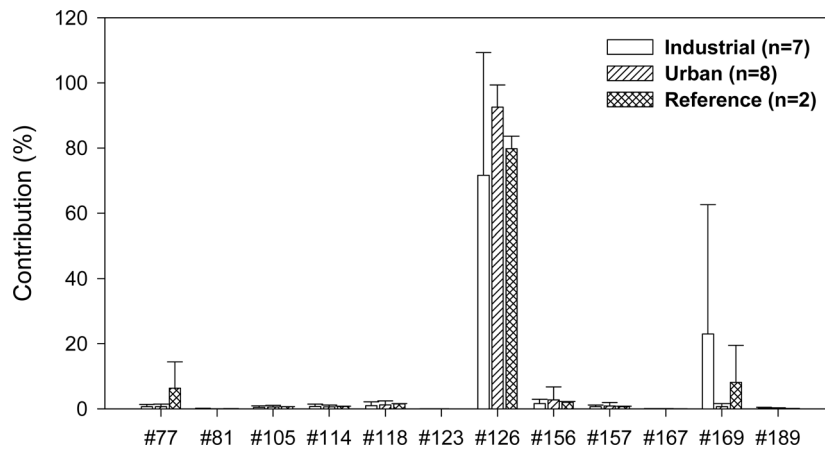


Fig. 6. Comparison of contribution rate of individual compounds profile to the total DLPCBs TEQ in soil for each sample group (mean and standard deviation).

Industrial Area, Urban Area 및 Reference Area는 각각 38%, 35%, 39%로 모든 지역에서 가장 높게 나타났으며, 전반적으로 HxCB의 Contribution이 가장 큰 것으로 확인되었다.

하지만, Fig. 7 및 8의 결과를 통하여, Technical grade HxCB의 사용에 의한 잔류량은 휘발의 영향뿐만 아니라 다른 발생원의 영향도 큰 것으로 판단된다. 또한, 대기 중 HxCB 비율이 가장 높은 것은 Robert (2001)<sup>45)</sup>이 지적한 바와 마찬가지로 CBs가 대기 중에서 대부분 가스상으로 존재하며, 발생원으로부터 클로

로벤젠류의 다양한 배출이 많은 것을 알 수 있다.

### 3.2. 울산지역에 대한 UPOPs의 연간 대기침적량의 산정

대기침적에 대한 2002년 9월-2003년 3월의 기간 동안의 PCDD/DFs, DLPCBs 및 HxCB의 대기침적 flux의 결과를 Table 3에 나타내었다. PCDD/DFs의 침적 결과를 보면, 0.11-0.67ng WHO<sub>98</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>/month를 나타내었으며, DLPCBs는 0.07-0.69 ng WHO<sub>98</sub>-TEQ, HxCB의 경우는 17-965 ng/m<sup>2</sup>/month로서 van Birgelen

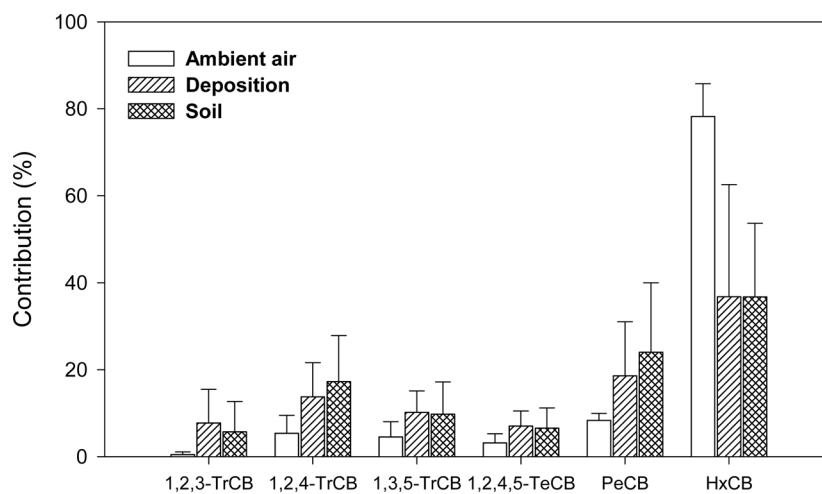


Fig. 7. Comparison of contribution rate of CBs profiles in ambient air, deposit and soil samples(mean and standard deviation).

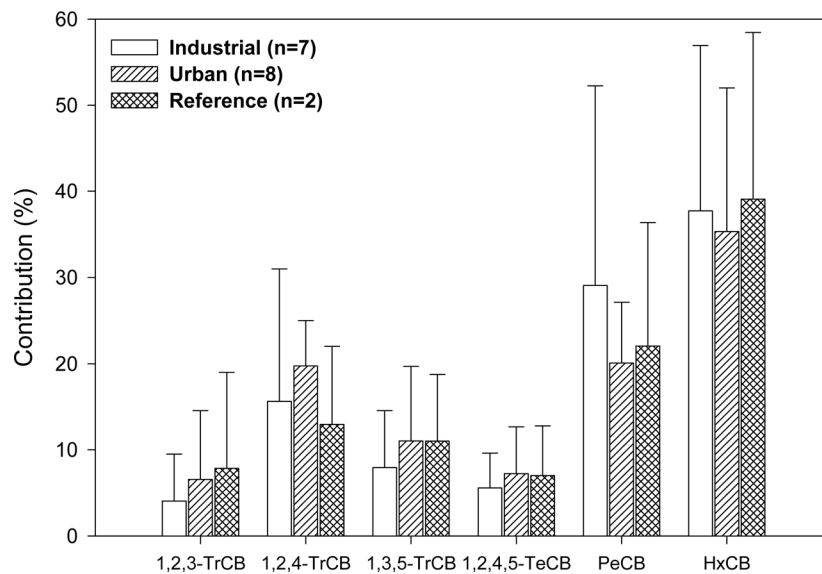


Fig. 8. Comparison of contribution of individual compound to the total CBs in soil for each sample group (mean and standard deviation).

**Table 3.** Deposition fluxes of Total and TEQ for UPOPs in Ulsan area

Deposition sampling period	Precipitation <sup>a</sup> (mm)	Average temperature (°C) <sup>a</sup>	Deposition Flux(ng/m <sup>2</sup> /month)					
			PCDDs/DFs		DLPCBs		CBs	
			Total	TEQ <sup>b</sup>	TEQ <sup>b</sup>	Total	HxCB	TEQ <sup>c</sup>
9-2002	99.9	20.7	7.8	0.11	0.38	84	28	0.028
10-2002	89.9	15.2	17	0.24	0.69	76	17	0.017
11-2002	13.5	7.9	24	0.34	0.34	156	49	0.049
12-2002	47.5	5.3	34	0.49	0.18	103	29	0.029
1-2003	26.7	1.5	46	0.67	0.20	116	37	0.037
2-2003	50.5	5	27	0.59	0.10	186	31	0.031
3-2003	40.4	8	14	0.22	0.07	1030	965	0.97
Ulsan Area (mean: ng/m <sup>2</sup> /year )			290	4.6	3.3	240	3000	0.2
Ulsan Area (mean: g/year)			310	4.9	3.5	250	3175	2.5

<sup>a</sup>Data from the Korea Meteorological Administration<sup>47)</sup>.

<sup>b</sup>TEQ concentration was calculated from WHO-TEF (Van den Berg et al., 1998)<sup>48)</sup>

<sup>c</sup>TEQ concentration was calculated from TEF of van Birgelen. (1998)<sup>7)</sup>

(1998)<sup>7)</sup>가 제시한 HxCB의 TEF 0.0001를 적용하면 0.017-0.97 ng van Birgelen<sub>98</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>/month를 나타내었다.

PCDD/DFs의 침적플럭스는 가을에 비교하여 겨울에 증가하였다. 이와 같은 원인 중의 하나는 여름철의 강수량의 증가에 의한 세정효과와 일정기간 대기 중 입자에 흡착되어 침적까지의 소요 체류시간에 따른 제거 효과에 의한 영향으로 판단된다. 하지만, DLPCBs 플럭스는 겨울보다 가을이 높고 봄에 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과를 나타내는 주요 원인은 기온의 영향으로 판단되며, 여름철이 가을에 비교하여 대기 중으로 휘발량의 증가에 의한 분진과의 흡착에 의한 침적의 영향으로 사료된다. 이에 대하여 습식세정에 의한 PCDD/DFs의 대기로부터의 제거는 저염화 PCDD/DFs보다 고염화 PCDD/DFs가 강수량과의 상관성이 높은 것으로 확인되고 있다<sup>46)</sup>.

침적플럭스의 계절별 변화는 Fig. 9에 나타난 결과에서 알 수 있듯이 대기 중 온도가 낮아지면 PCDD/DFs의 침적 플럭스의 양은 증가하는 결과를 나타내었으며, 온도가 낮아질수록 대기침적에서의 저 염소화합물의 농도도 증가하는 경향을 나타내어 계절적 변동에 따른 기온변화에 의한 영향을 많이 받는 것으로 확인되었다. 또한, 대기 안정도와와의 차이 등에 의한 영향도 크게 받는 것으로 지적되고 있다. 특히 겨울철에 자주 발생하는 역전층 및 낮은 대기경계면 등으로 인한 확산층 감소 등의 원인에 기인하여 겨울에 높은 것으로 설명되고 있다<sup>31,39,49-53)</sup>.

Ogura et al.(2001)<sup>54)</sup>등은 기온, 강수량, 부유입자 농도 그리고 다른 요소들의 기인에 의해 대기침적 속도의 차이를 보이며, 특히, 4-6 염소치환된 동족체들은 기온에 크게 좌우되며, 7-8 염소치환된 동족체들은 30°C 이하의 온도에서는 입자상으로 존재하는 결과를 설명하고 있다. 또한, PCDD/DFs 대기침적 플럭스는 여름보다 겨울이 높은 것으로 보고되었으며, 기상요소에 기인한 대기안정도등의 영향과 기상상-입자상 분배의 특성에 의한 영향을 받는 것으로 설명하고 있다<sup>24, 32, 54-55)</sup>. 또한 대기침적 플럭스는 강우량이 증가함에 따라 항상 증가하는 것은 아니며, 강우 현상 초기에 오염물질을 함유한 대부분의 입자가 대기에서 제거되며, 강우 현상 이후 얼마동안은 건식 침적 플럭스는 감소할 수 있는 것으로 설명하고 있다<sup>55)</sup>.

하지만, HxCB의 경우는 계절적 경향은 명확히 나타나지 않았으며, Fig. 10에서 알 수 있듯이 9월부터 2월까지 HxCB가 22-33%인데 반해 3월에는 HxCB가 94%를 차지하는 결과를 나타내어 주변 발생원으로 부터의 영향으로 판단된다.

본 연구에서 조사된 각 화합물의 연간 침적되는 플럭스에 의한 울산 지역(면적; 1,056 km<sup>2</sup>)에 연간 침적될 수 있는 양에 대한 결과를 Table 3에서 보면 울산 지역에 연간 침적되는 PCDD/DFs, DLPCBs 및 HxCB는 각각 310 g/year(4.9 g WHO-TEQ/year) 및 3.5 g WHO-TEQ/year 및 3,175 g/year(2.5 g van den Berg<sub>98</sub>-TEQ/year)로 추산되었다.

다이옥신류(PCDD/DFs 및 DLPCBs)에 대하여

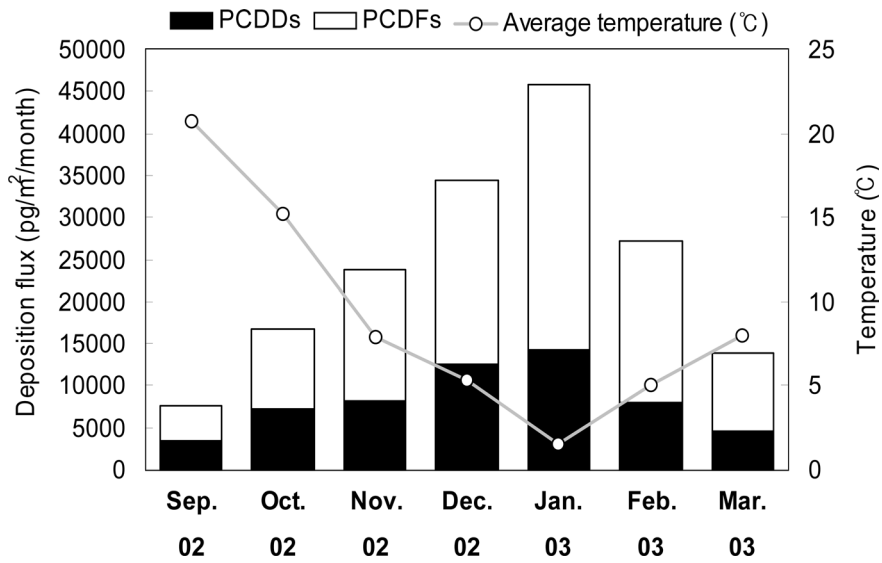


Fig. 9. Comparison between PCDDs/DFs deposition fluxes and ambient temperature.

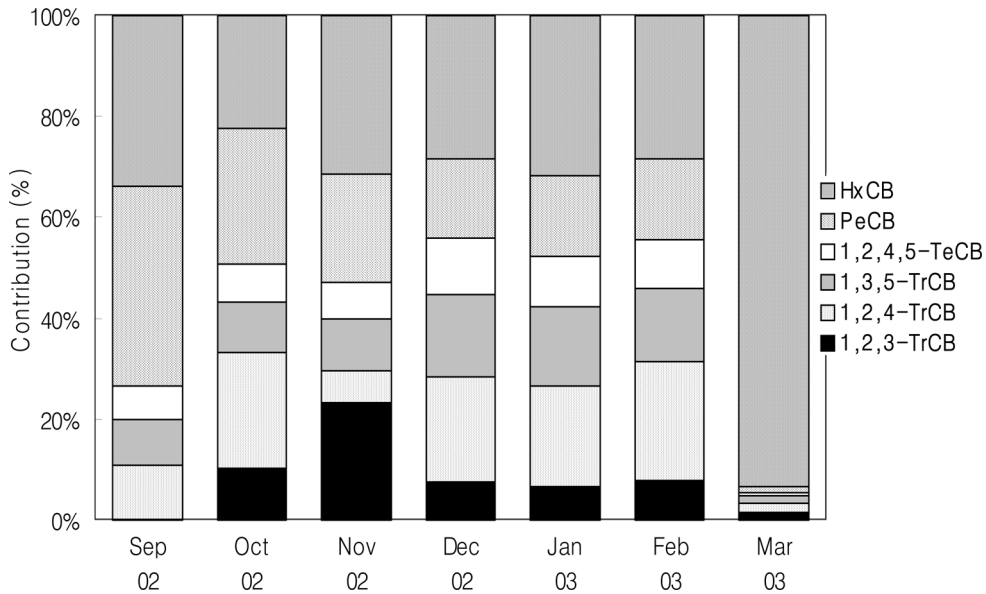


Fig. 10. Contribution of CBs in atmospheric deposition samples.

WHO는 내용 일일 섭취량(TDD)을 1-4 pg-TEQ/kg/day 으로 제시하고 있으며, 또한, De Fré et al.(2000)<sup>56)</sup> 및 유럽연합<sup>57)</sup>은 PCDD/DFs 침적 플럭스와 관련하여 일일섭취량에 대한 Guideline 및 Limit value를 Table 4과 같이 제시하고 있다.

따라서 제시하고 있는 Guideline 및 Limit value을 본 연구결과와 비교하면 PCDD/DFs+DLPCBs의 WHO<sub>98</sub>-TEQ 침적 플럭스는 Guideline 및 Limit value를 초과하였다. 이러한 결과에 대하여 식물연쇄과

Table 4. Proposed limit values, guide values and EU target values

	Deposition flux		Reference
	ng-TEQ/ m <sup>2</sup> /year	pg-TEQ/ m <sup>2</sup> /day	
Guide value	1.3	3.4	De Fret al. <sup>56)</sup> (2000)
EU target value		7	EU <sup>57)</sup>
Limit value	3.8	10	De Fret al. (2000) <sup>56)</sup>

정, 특히 목축을 통한 인체섭취의 현황과 폭로경로 등이 한국의 경우와 유럽이 차이가 있으므로 제시된 Guideline에 대한 적용성의 비교검토는 향후 상세히 검토될 필요가 있는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

1. 울산지역에서의 대기 중 PCDD/DFs의 총 농도는 5.2~6.9 pg/m<sup>3</sup>, 수준으로 나타났으며, PCDD/DFs 및 DLPCBs의 WHO<sub>98</sub>-TEQ 농도는 0.085~0.237 pg WHO<sub>98</sub>-TEQ/m<sup>3</sup>의 농도수준을 나타내었다. 한편, 클로로벤젠류(CBs)의 경우, 대기 중 농도 수준은 0.0 ng/m<sup>3</sup>~0.11 ng/m<sup>3</sup>를 나타내었으며, 이 중 헥사클로로벤젠(HxCB)의 농도는 0.028~0.094 ng/m<sup>3</sup>의 수준으로서 2.8~9.4 fg-TEQ/m<sup>3</sup>을 나타내었다. 또한 특히 HxCB의 비율이 가스상에서 81-89%를 차지하였다.
2. PCDD/DFs 및 DLPCBs의 평균 침적 플럭스는 각각 0.11-0.67 ng WHO<sub>98</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>/month, 0.07-0.69 ng WHO<sub>98</sub>-TEQ 를 나타내었으며, HxCB의 경우는 17-965 ng/m<sup>2</sup>/month로서 van Birgelen<sub>98</sub>(1998)가 제시한 HxCB의 TEF 0.0001를 적용하면 0.017-0.97 ng van den Berg<sub>98</sub>-TEQ/m<sup>2</sup>/month를 나타내었다.
3. 본 연구 결과 대기 중 온도가 낮아지면 PCDD/DFs의 침적 플럭스의 량은 증가하는 결과를 나타내었으며, 온도가 낮아질수록 대기침적에서의 저 염소화합물의 농도도 증가하는 경향을 나타내어 계절적 변동에 따른 기온변화에 의한 영향이 확인되었다.
4. 본 연구에서 조사된 UPOPs의 울산지역의 연간 대기로부터의 침적에 의한 지표면 유입량은 10.9 g/year으로 추산되었으며, 유럽에서 제시한 guideline을 비교하여 TEQ 침적 플럭스는 guide value를 초과했으며, 가장 높은 limit value도 초과하고 있는 것으로 나타났다.  
 하지만, 이러한 결과에 대하여 본 연구에서 조사된 지역이 공단지역인 원인도 있지만, 유럽이 제시한 guideline이 이들 화합물의 식물연쇄과정, 특히 목축 등 농경활동에 대한 섭취의 현황과 인체 폭로경로 등에 대하여 한국과 유럽의 환경적 차이가 있기 때문으로 사료되며, 향후 지속적인 모니터링과 제시된 guideline에 대한 적용성의 비교검토가 더욱 필요할 것으로 판단되었다.

5. 본 연구결과 대기프로세스 과정을 통하여 대기와 토양간의 Sink 및 Reservoir의 과정을 가지는 것으로 확인되었다. 또한, 토양 중 PCP함유 OCDD의 잔류 영향에 대한 PCP자료의 확보필요성도 요구되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 국립수산과학원의 내분비장애물질 연구지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. Carson, R., 1962. *Silent spring*.
2. UNEP, Global Report 2003, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances.
3. Fiedler, H., O. Hutzinger, K. Welsch-Pausch and A. Schmiedinger., Evaluation of the Occurrence of PCDD/PCDF and POPs in Wastes and Their Potential to Enter the Foodchain, Final Report, European Commission, DG Environment, 2000.
4. Smith A. G. and Gangolli S. D., Organochlorine chemicals in seafood; occurrence and health concerns. *Food and Chemical Toxicology*, 2002, 40.
5. Williams, D.T., G.I. LeBel and E. Junkins, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1998, 71, 410-414.
6. Newhook, R. and M.E. Meek, *Environ. Carcino. Ecotox.* 1994, *Rev.* C12, 345-360.
7. van Birgelen, A.P.J.M., *Health Perspect.* 1998, 106 (11), 683-688.
8. Eitzer, B.D. and R.A. Hites., *Environ. Sci. Technol.* 1989, 23, 1389-1395.
9. Eitzer, B.D. and R.A. Hites., *Environ. Sci. Technol.* 1989, 23, 1396-1401.
10. Hites, R.A., *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 194-201.
11. Broman, D., C. Nf and Y. Zebhr., *Environ. Sci. Technol.* 1991, 25, 1841-50.
12. Harrad, S.J. and K.C. Jones, *Sci. Total Environ.* 1992, 126, 89-107.
13. Koester, C.J. and R.A. Hites, *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26, 502-507.
14. Hagenmaier, H. and P. Krauß, *Organo. Comp.* 1993, 12, 81-84.
15. Rappe, C., *Chemosphere*, 1993, 27, 211-225.
16. Brzuzy, L.P. and R.A. Hites., *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 2090-2097.
17. Schrder, J., K.W. Pausch and M.S. McLachlan, *Atmos. Environ.* 1997, 31, 2983-2989.
18. Horstmann, M. and M.S. McLachlan, *Atmos. Environ.*

- 1998, 32 (10), 1799-1809.
19. Paustenbach, D.J., R.J. Wenning, V. Lau, N.W. Harrington, D.K. Rennix, A.H.J. Parsons, *Toxicol. Environ. Health*, 1992, 36, 103-149.
  20. Vassilyeva, G. and V. Shatalov, Behaviour of persistent organic pollutants in soil. EMEP:2002.
  21. Mackay, D., Multimedia environmental models; the fugacity approach. *Lewis Publishers*: Boca Raton, FL. 1991.
  22. Miyata, H., O. Aozasa, Y. Mase, S. Ohta, S. Khono and S. Asada, *Chemosphere*, 1994, 29, 9-11.
  23. Ok, G., H.B. Moon, S.H. Ji and Y.H. Han, *Organo. Comp.* 1999, 43, 209-212.
  24. Ok G., Y. K. Kim., S. J. Kim., S. Y. Kim and H.Y. Moon, *Organo. Comp.* 2001, 51, 100-103.
  25. Ok G., S. H. Ji., S. J. Kim., Y. K. Kim., J. H. Park., Y. S. Kim., Y. H. Han, *Chemosphere*, 2002, 46, 1351-1357.
  26. 정용현, 김상조, 옥곤., 한국환경분석학회지, 2000, 3,3,147-150.
  27. Lohmann, R. and K.C. Jones, *Sci. Total Environ.* 1998, 219, 53-81.
  28. 옥곤, 내분비계장애물질의 해양 내 유입경로 및 특성연구. 해양수산부, 2003, 1-152.
  29. Seike N., Matsuda M., Kawano M., Wakimoto T., J. Japan Environ. Chem. 1998, 8, 23-31.
  30. Mark, H.H., C.L. Monosmith and T. Michelle Donnelly-kelleher, *Atmos. Environ.* 1997, 31, 567-573.
  31. Jones, K.C. and R. Duarte-Davidson, *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 2937-2943.
  32. Fiedler, H., C. Lau, K. Cooper, R. Andersson, M. Hjelt, C. Rappe, M. Bonner and F. Howell., *Organo. Comp.* 1997, 33, 122-127.
  33. Arnold Schecter., Dioxins and Health. *Plenum Press · New York and London*, 1994, 82-94.
  34. Alcock, R.E., M.S. Mchachlan, A.E. Johnston, and K.C. Jones., *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 1580-1587.
  35. Weiss, P, A. Riss, E. Gschmeidler and H. Schentz, *Chemosphere*. 1994, 29, 2223-2236.
  36. Kim, S.J., Ok, G., Kim, Y.K., Kim, D.H., Kim, S.Y. and J.H. Park, *Organohalogen compounds*, 2001, 51 146~149.
  37. Czuczwa, J.M. and R.A. Hites., *Environ. Sci. Technol.* 1984, 18, 444-450.
  38. Mackay, D., W.Y. Shiu and K.C. Ma, Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume II. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans, *Lewis Publisher*: Boca Raton, FL. 1992.
  39. Harner, T, D. Mackay and K.C. Jones, *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 1200-1209.
  40. Hippelein, M., H. Kaupp, G. Dorr, M.S. McLachlan and O. Hutzinger, *Chemosphere*, 1996, 32, 1605-1616.
  41. McLachlan, M.S., *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 252-259.
  42. Eduljee, G. H., Persistent Organic Pollutants, Environmental behaviour and pathways of human exposure. Kluwer Academic Publishers, 2001, 1-28.
  43. Goldstein J. A., Toxicology and applied pharmacology, 1978, 46, 633-649.
  44. Villanueva, E.C., Journal of agricultural and food chemistry, 1974, 22, 916-917.
  45. Robert E. Bailey, *Chemosphere*, 2001, 43, 167-182.
  46. Moon H. B., Lee S. J., Choi H. G., Ok G. *Chemosphere*, 2005, 58, 1525-1534.
  47. <http://www.kma.go.kr/>.
  48. van den Berg, M., L. Birnbaum and A.T.C. Bosveld, *Environ. Health Perspect.* 1998, 106 (12), 775-792.
  49. Seinfeld, J.H., Atmospheric chemistry and physics of air pollution. *Wiley and Sons*, 1986, p.738.
  50. Knig J., J. Theisen, WJ. Gnther, K.H. Liebl and M. Bchen, *Chemosphere*, 1993, 26, 851-861.
  51. Suigta K., S. Asada, T. Yokochi, T. Okazawa, M. Ono and S. Goto, *Chemosphere*, 1994, 29, 2215-2221.
  52. 김지훈, 김영교, 옥곤., 한국환경분석학회 추계학술대회 논문집, 2002, 87-93.
  53. 김지훈, 김동환, 김영교, 김성용, 옥곤., 한국환경분석학회 추계학술대회논문집, 2002, 131-134.
  54. Ogura, I., S. Masunaga, J. Nakanishi, *Chemosphere*, 2001, 44, 1473-1487.
  55. Koester, C.J. and R.A. Hites, *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26, 1375-1382.
  56. De Fr, R., C. Cornelis, C. Mensink, J. Nouwen, G. Schoeters and E. Roekens., *Organo. Comp.* 2000, 45, 324-327.
  57. European Commission, EU strategy on dioxins, furans and polychlorobiphenyls. 2001.