

서울시 자동차 전용 도로변 퇴적물 중
Polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDDs)/
Polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDFs)
농도에 관한 연구

미량물질분석팀

최용석 · 엄정훈 · 정종흡 · 엄석원 · 윤중섭 · 김민영

**PCDDs/PCDFs Level of Soil Accumulation
on the Edges of Highway, Seoul**

Micro Pollutant Analysis Team

**Yong-suk Choi, Jeung-hoon Eom, Jong-heub Jung,
Seok-won Eom, Joong-sup Yun, and Min-young Kim**

Abstract

2,3,7,8-Tetrachlorinated dibenzo-p-dioxins(TCDD) and its related compounds have been known as extremely toxic, persistent in the environment and bio-accumulative. The most important sources of them are combustion processes. However, we must not neglect the other sources such as chemical, industrial and traffic ones. There are five highways in Seoul. The highways have been polluted by smoke and soot including hydrophobic compounds such as dioxins that come from automobile exhaust gas. The contaminants have been absorbed in particle such as soil and have been accumulated on the edges of highways. In this study, a research has been conducted on the PCDDs/PCDFs level of soil accumulation on the edges of highway and We inquired relative abundance of PCDDs/Fs isomers. We also compared with Dioxin isomer profiles in soil accumulation on the edges of highway and in soil around municipal waster incinerator.

The total concentration of PCDDs/Fs in the entire samples range from 652 to 1345 pg/g dry weight, and TEQ values of them range from 23.37 to 39.22 pg-TEQ/g

Key words : 2,3,7,8-TCDD, highway, soil, exhaust gas, pg-TEQ/g

서 론

다이옥신류의 주된 생성원인은 쓰레기 소각장에서 배출가스에 기인한다고 알려져 있다^{1~3)}. 그 밖에 농약제조, pulp 제조과정에서 부산물로 생성되기도 하고, 자동차배가스도 다이옥신의 생성원인 중에 하나이다. Miyabara⁴⁾ 등은 일본내 자동차 배출가스 입자중 다이옥신류의 농도는 4.2-242 pg I-TEQ/g이었으며, 일본에서 배출하는 다이옥신류의 약 0.3%에 달한다고 추정하였다. 도로변에서의 다이옥신 농도는 자동차로부터 직·간접으로 많은 영향을 받고 있으며, 이들이 비산할 경우 운전자의 호흡기를 통해 건강에 직접적으로 영향을 미칠 수 있다⁵⁾.

본 연구는 서울시의 교통의 중추적인 역할을 하는 자동차 전용도로 5곳에서의 도로변 퇴적물을 대상으로 다이옥신류의 농도와 분포특성을 조사하였다.

실험방법

1. 시료채취

서울시 자동차 전용도로인 올림픽대로, 강변북로, 동부간선도로, 서부간선도로, 내부순환도로에서 각각 5개 지점을 선정하여 2002년 3월부터 5월까지 도로변에 퇴적되어있는 흙 등 기타 물질이 섞여있는 퇴적물을 채취를 하였다. 이들을 실온에서 풍건시킨 후 건조된 시료를 균질화하여 88 μ m 표준체를 통과시켜 갈색병에 넣고 시료 전처리 때까지 -4 $^{\circ}$ C에서 보관하였다.

2. 시약 및 장치

본 연구에 분석용 시약으로 사용한 유기용매는 다이옥신분석용으로 아세톤, 메탄올, 톨루엔, 디클로로메탄, 헥산, 노난 등을 사용하였다. 표준물질은 Cambridge Isotope Laboratories, Inc에서 제공된 검량선 표준물질(EDF-9999), 정량용 내부표준물질(EDF-89999:100~200ng/ml), 회수율 표준물질(EDF-5999:200ng/ml)³⁾을 각각 사

용하였다. 황산은 중금속분석용으로 특급 시약을 사용하였으며, 정제에는 실리카겔과 알루미늄을 사용하였다.

가스크로마토그래피는 Fisons사의 GC8000 series를 이용하였으며, 컬럼은 SP-2331(60m 0.32mm i.d 0.25 μ m film thickness)를 사용하였다. HRMS(High Resolution Mass Spectrometer)는 Micromass사의 VG Autospec Ultima를 사용하여 분해능 10000(10% valley기준)이상에서 SIM(Selected Ion Monitoring)방법으로 정량하였다.

3. 시료 전처리

시료 전처리는 EPA method 1613을 참고하였다. 보관된 시료 적량을 취해 내부표준물질로써 13C12-labeled 표준물질을 첨가하고, 속실렛 추출을 하였다. 황산 처리를 하고 다층실리카겔 컬럼과 알루미늄 컬럼을 거쳤다. 최종 농축 후 회수율표준물질을 주입하고 HRGC/HRMS 분석용 시료로 하였다^{6,7)}.

4. HRGC/HRMS 분석

HRGC/HRMS에 의한 다이옥신 분석 조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Analytical conditions of PCDDs / PCDFs

GC/MS	VG Co., Autospec Ultima
Injector Temp.	260 $^{\circ}$ C
Column	SP-2331, 100 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 230 $^{\circ}$ C(15 $^{\circ}$ C/min, 5min) \rightarrow 265 $^{\circ}$ C(10 $^{\circ}$ C/min, 20min)
Carrier Gsa	He, 1.2ml/min
Injecton Port	Splitless
Resolution	10,000(10% valley)
Trap current	500uA
Electron energy	36ev
Ionization method	EI +
Monitoring	SIM, 4 Function

결과 및 고찰

자동차 전용도로변에 퇴적잔류물은 페타이어가루, 매연찌꺼기, 흙, 모래 등이 섞여 주로 검은색을 띄었다. 올림픽대로와 동부간선도로, 서부간선도로에서의 시료 성상은 서로 비슷하였는데, 주로 검은빛을 띄고, 모래와 흙먼지 그리고 기타 잡물들이 비교적 고르게 섞여 있었다. 내부순환도로는 개통된 지 오래되지 않았고, 도로 특성상 덤프트럭 등의 진입이 통제되어 모래 등의 유입은 거의 없었기 때문에 다른 자동차전용도로변보다 도로변 퇴적물은 매우 적었고, 퇴적물의 주성분은 흙먼지나 모래가 아닌 검은 색의 미세한 입자가 많았다. 강변북로는 주로 한강변 위를 지나가는 고가도로가 많았으며, 이곳에서 채취한 시료는 주로 흙과 모래 성분으로 다른 지점의 시료들과는 차이가 있었다.

1. PCDDs/PCDFs 총 농도

각각의 자동차 전용도로변에 축적된 흙·먼지 등에서 다이옥신류를 검사한 결과 PCDDs/PCDFs 중 OCDD가 가장 많은 양으로 나타났다. 그리고 퓨란류는 7~8염화물이, 다이옥신류는 7염화물 등이 많이 검출되어 고염화물일 수록 뚜렷하게 높은 경향을 나타냈다(Fig. 1). PCDDs/PCDFs의 총 농도는 651~1345pg/g d.m.였다.

2. TEQ 값

자동차 전용 도로변 퇴적잔류물에서의 다이옥신

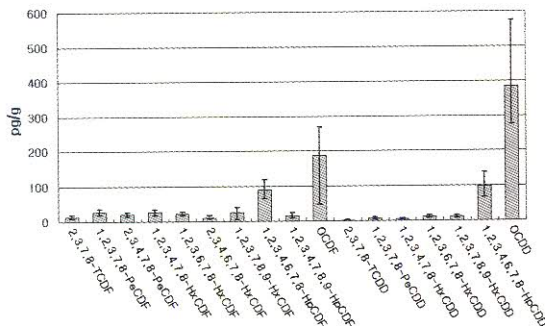


Fig. 1. Relative abundance of PCDDs/PCDFs.

TEQ 값은 올림픽대로 39.14pg I-TEQ/g, 강변북로 23.37pg I-TEQ/g, 동부간선도로 29pg I-TEQ/g, 서부간선도로 39.22pg I-TEQ/g, 내부순환도로 32.33pg I-TEQ/g으로 나타났다. 이들 각 샘플에서 TEQ 값에 가장 많은 기여를 한 isomer는 2,3,4,7,8-PeCDF로 6.52~12.87pg I-TEQ/g 범위를 나타내며 TEQ 값에 약 30%정도를 차지하고 있다. TCDD, TCDF, PeCDD, PeCDF 등 저염화물이 TEQ 값의 60% 가까이 기여하고 있다. 또한 Dioxin과 Furan류중 퓨란류가 전체 TEQ 값에서 약 60% 이상을 차지하고 있다 (Table 2).

도로변 퇴적물들 중 비산가능한 입자형태의 물질에서의 PCDDs/PCDFs는 Kim⁷⁾등에 의한 고속도로주변의 토양의 PCDDs/PCDFs 농도보다 약 10배 가량 높게 나타났다. Eom⁸⁾등이 조사한 도시 토양중 다이옥신류의 농도보다는 약 20배 가량 높게 나타났다.

도로변 흙, 먼지등 퇴적물에서의 다이옥신의 농도가 위의 다른 토양보다 높은 이유는 이들 퇴적물은 차량에서 나오는 미세 분진 및 매연 등과 공기중에 있는 기타 오염물질들로 주로 이루어져 있기 때문에, 주로 표면에만 오염물질에 영향을 받은 토양에서보다 높은 농도를 나타낸 것으로 생각되고, 또한 이 시료들은 위의 Kim 등과 Eom등이 사용한 sieve보다 미세한 체로 쳐 시료의 밀도와 크기의 차이 때문에 나타날 수도 있다. 미세한 먼지에 흡착되어있는 다이옥신은 자동차의 흐름에 의해 비산되기 쉽고 호흡기를 통해 인체에 침투할 수 있을 것으로 생각된다.

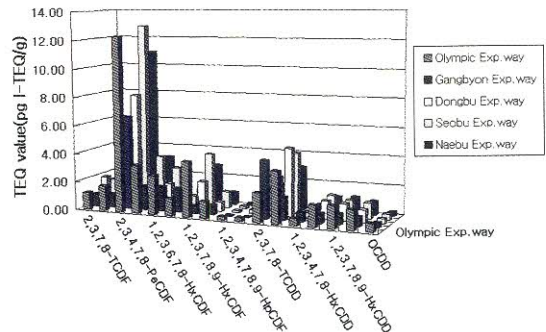


Fig. 2. Isomer profiles of PCDDs/PCDFs.

3. 다른 지점에서의 relative abundance(I-TEQ value) 비교

각 지점에서 나온 다이옥신 농도를 I-TEQ 값으로 환산하여 다음과 같은 그래프를 얻었다(Fig.2). 자동차전용도로 5지점의 샘플에서 얻어진 결과를 보면 각각의 다이옥신 패턴들이 서로 유사하게 나타나는 것을 알 수 있다. Pai-Chen Cheng 등¹⁰⁾에 의한 MSWI(Municipal Solid Waste Incinerator) 주변에서의 공기 중 다이옥신 농도 패턴은 자동차전용도로변의 흙·먼지에서 나온 다이옥신 패턴과 Eom 등⁸⁾과 Choi 등⁹⁾이 조사한 토양 및 저질에서의 패턴이 총 농도에서 비교할 때와 마찬가지로, 거의 모두 일치하는 것을 볼 수 있다. 또한 Ko 등²⁾이 조사한 디젤엔진 배기가스에서의 다이옥신 패턴과도 거의 일치한다.

결론

자동차 전용도로변에 퇴적잔류물은 페타이어가루, 매연찌꺼기, 흙, 모래 등이 섞여 주로 검은색을 띄었으며, 이들 퇴적잔류물에서의 다이옥신 TEQ 값은 올림픽대로 39.14pg I-TEQ/g, 강변북로 23.37pg I-TEQ/g, 동부간선도로 29pg I-TEQ/g, 서부간선도로 39.22pg I-TEQ/g, 내부순환도로 32.33pg I-TEQ/g으로 나타났다. 5지점 샘플 모두의 다이옥신 isomer 패턴은 거의 일치하였으며, 기타 다른 지점의 토양이나 공기, 저질 등에서의 isomer 패턴과도 유사하였다. 자동차 전용도로변의 퇴적 잔류물에서 다이옥신농도는 이들 자동차 배기가스가 큰 영향을 주었을 것으로 추정되고, 그 외에도 중·대형 소각로부터 나온 배기가

Table 2. The TEQ level of dioxins in soil on the edges of highway(pg I-TEQ/g n=5)

	Isomers	Olympic Exp.way	Gangbyon Exp.way	Dongbu Exp.way	Seobu Exp.way	Naebu Exp.way
Furan	2,3,7,8-TCDF	1.21	0.85	1.88	1.47	1.01
	1,2,3,7,8-PeCDF	1.75	0.92	1.04	1.77	1.40
	2,3,4,7,8-PeCDF	12.29	6.52	7.96	12.87	10.93
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	3.34	1.68	2.21	3.38	3.16
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.67	1.71	1.71	2.61	2.44
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.21	1.66	0.71	0.68	0.97
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	3.83	0.54	1.98	3.75	2.74
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.18	0.65	0.66	1.13	0.86
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.24	0.09	0.12	0.18	0.13
	OCDF	0.26	0.05	0.27	0.22	0.13
	2,3,7,8-TCDD	2.04	4.02	1.74	2.46	1.69
	1,2,3,7,8-PeCDD	3.56	1.61	4.70	4.17	3.00
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.52	0.65	0.40	0.47	0.41
Dioxin	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.49	0.68	1.27	1.40	1.09
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.58	0.76	1.17	1.18	1.13
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.38	0.66	0.85	1.08	0.94
	OCDD	0.57	0.34	0.34	0.38	0.28
	PCDFs	28.00	14.66	18.52	28.08	23.78
	PCDDs	11.14	8.71	10.47	11.14	8.55
	Total(PCDFs+PCDDs)	39.14	23.37	29.00	39.22	32.33

스 그리고 기타 광범위한 공기의 오염으로부터도 영향을 받은 것으로 추정된다.

REFERENCE

1. Saito, K., Takekuma, M., Ogawa, M., Kobayashi, S., Sugawara, U., Ishizuka, M., Nakazawa, H., and Matsuki, Y. : Study of extraction and cleanup methods of dioxins in house dust, organohalogen compounds, 50:134(2001)
2. Ko, Y.H., Kim, K.S., Yoon, K.D., Eom, M.D., and Kim, M.G. : A study of gas and solid phase distribution of PCDD/Fs of a diesel engine with variable load rate, organohalogen compounds, 50:370 (2001)
3. Hori, Y., Yamada, M., Saito, T., Takeda, N., and Fujiwara, T. : Analysis of chlorophenol monitored by an on-line monitoring system for dioxin precursor in flue gas, organohalogen compounds, 50:217(2001)
4. Miyabara, Y., Haxhimoto, S., Sagai, M., and Morita, M. : Chemosphere 39:143 (1999)
5. OK, G., Moon, H.B., Ji, S.H., Han, Y. H. : Organohalogen Compounds, 40:209 (1999)
6. U.S. EPA method 1613, Tetra Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, Reversion B.(1996)
7. Kim, Y.K., Kim, S.Y., Kim, D.H., Park, J.H., Kim, J.H., Chung, Y.H., Ji, S.H., and OK, G. : PCDDs/DFs in Soil and Atmosphere at Vicinity of Express Highway(2001)
8. Eom, S.K., Ryu, I.C., Eom, J.H., Choi, Y. S., Jung, J.H., and Kim, M.Y. : Vertical distribtribution of PCDDs/Fs in soil urban areas, Organohalogen Compounds, 51:43(2000)
9. Choi, Y.S., Ryu, I.C., Eom, S.K., Kim, M.Y., and Yu, M.J. : The concentration and characteristics of PCDDs/Fs in sediment of the Han-river and the tributaries, Organohalogen Compounds, 46:358(2000)
10. Cheng, I.C., Hsu, M.S., Ma, E., Chou, U., and Ling, Y.C. : Levels of PCDD/FS in ambientair during the trial burns of a municipal solid waste incinerator in Taiwan, Organohalogen Compounds, 51: 26(2001)