

2010년 봄 황사시 서울시 PCDDs/Fs 분포특성

환경연구개발팀

배일상 · 박진아 · 이제승 · 김진아 · 어수미 · 김주형

Distributional Characteristics of Dioxins Levels During the Yellow Sand Period in Spring 2010 at Seoul

Environmental Research & Development Team

**Il-sang Bae, Jin-a Park, Je-seung Lee, Jin-a Kim,
Soo-mi Eo and Joo-hyung Kim**

Abstract

This study was conducted to assess the distribution characteristics of the dioxins levels in ambient air due to yellow sand from China. Samples were collected in Seoul between the non yellow sand period of march 9, 2010 and the yellow sand period of march 20, 2010, using a high-volume sampler, equipped with a filter and PUF cartridge. The samples were collected at Yangjae sites and the concentrations of TSP, PM₁₀, PM_{2.5} and PCDDs/PCDFs analyzed. The concentrations of TSP, PM₁₀, PM_{2.5} and dioxins were increased by 17.18, 19.35, 5.31 and 1.79 times more than usual, respectively, during the yellow sand period and; thus, the increase in the dioxins level was lowest. The dominant congeners during the non yellow sand period were(in descending order): 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDD, OCDF, 1,2,3,7,8-HeCDF and 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD. During the yellow sand period 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF had the highest concentration followed by OCDF, OCDD, and 1,2,3,4,7,8-HxCDF.

Key words : dioxins, ambient air, yellow sand, PM_{2.5}

서 론

주로 3, 4, 5월에 걸쳐 발생하는 황사현상은 대표적인 자연발생 분진이며, 우리나라에서 관측되

는 대기오염물질의 장거리 이동현상을 대표한다. 중국과 몽고의 사막지대 등과 황하중류의 황토지대에 저기압이 통과할 때 다량의 누런 먼지가 강한 바람이나 난류를 타고 상승했다가 공중에 부유

하거나 지면에 하강하면서 생기는 시정장애 현상인 황사는 발원지로부터 약 3~5일만에 우리나라에 영향을 미치며 구성성분은 발원지에 따라 다르나 사막지대에서 발원한 황사는 규소가 주성분이고 황토지대는 장석이 주성분이며 알루미늄, 철, 칼슘 등의 성분이 많이 포함되어 있다.

황사는 발원지의 강수량이 적고 풍속이 강한 기상조건에서 발생하며 강한 편서풍류가 통과하는 3~5월에 우리나라에 영향을 미치며, 최근 중국의 공업발전예 따른 황해연안의 개발과 에너지 수요의 증가에 의하여 많은 대기오염물질이 황사먼지에 함유되어 우리나라에 영향을 미치고 있다. 이에 따라 매년 봄마다 우리나라는 몽골(고비사막) 및 중국으로부터 발생하는 황사의 영향을 받고 있으며, 그 영향 및 피해는 갈 수록 증가하고 있다. 이에 본 연구에서는 황사 시와 비황사 시에 먼지 중에 존재하는 다이옥신 농도를 분석하여 황사에 의한 다이옥신 독성영향을 평가하였다.

실험 및 방법

황사기간 중 서울시 대기 중 다이옥신 농도 변화를 파악하기 위해 2010년 3월 9일 비행사 기간 동안 양재동 측정소에서 입자상 물질(TSP, PM₁₀, PM_{2.5})과 다이옥신을 측정하였으며, 몽골(고비사막)과 중국 북부지방에서 황사가 발생하여 강한

대륙의 고기압의 확장에 따라 우리나라에 영향을 준 3월 20일 황사측정용 다이옥신을 시료 채취 하였으며, 입자상물질도 측정하였다. 다이옥신 시료 포집은 Sibata PUF sampler를 사용하여 800 mL/min의 속도도 채취하였으며, 채취 시간은 PM₁₀ 농도 200 ug/m³을 기준으로 그 이상 되었을 때 채취를 시작하였으며, 그 이하 때는 채취를 중단하였다.

본 연구에 분석용 시약으로 사용한 유기용매는 다이옥신분석용(특급, Wako)으로 아세톤, 메탄올, 톨루엔, 디클로메탄, 헥산, 노난 등을 사용하였다. 표준물질은 검량선 표준물질(EDF-999, Cambridge Isotope Laboratories : CIL), 정량용 내부표준물질(EDF-8999, CIL), 실린지첨가용 내부표준물질(EDF-5999, CIL)을 각각 사용하였다. 황산은 중금속분석용(특급, Wako)으로 사용하였으며, 칼럼정제에는 실리카겔(100~200 mesh, Supelco)과 알루미나(0.063~0.200 mm, Merck)를 사용하였다. 가스크로마토그래피는 Thermo TRACE GC ULTRA를 이용하였으며, 칼럼은 SP-2331(60 m 0.32 mm ID 0.25 μm film thickness, Supelco)를 사용하였다. HRMS는 DFS(Thermo)를 사용하였으며, 시료 전처리인 EPA method 1613에 의거 실시하였다. 채취된 시료는 알루미늄 호일에 잘 싸서 실험실로 바로 운반하였으며, ¹³C₁₂-labeled 표준물질을 첨가하여 바로 속실험 추출과정을 거쳤다. 바로 시료 전처

Table 1. HRGC/HRMS conditions for the determination of PCDD/Fs

Injection mode	Splitless
Carrier gas	He, 1.3 mL/min
Injector Temp.	260°C
Column	SP-2331(60m × 0.32mm × 0.25μm)
Oven	100°C(1min), 230°C(15°C/min, 1.0min), 265°C(10°C/min, 25.5 min)
Ionization mode	EI 30 eV
Detection mode	SIM
Resolution	>10,000
Monitoring	MID, 4 windows
Ion Source	260°C

리를 할 수 없는 경우 냉동보관(-4℃ 이하)하였다. 시료 추출과정이 끝난 후 황산처리를 하고 다층실리카겔 컬럼과 알루미늄 칼럼으로 정제를 실시하였다. 최종 농축 후 회수율 측정용 표준물질을 주입하여 HRGC/HRMS 분석용 시료로 사용하였다(1). HRGC/HRMS에 의한 다이옥신 분석조건은 표 1과 같다.

결과 및 고찰

1. 황사 기간 중 양재지역 먼지와 다이옥신 농도

미세먼지로 불리는 PM₁₀은 비교적 대기 중 체류기간이 길며 호흡기나 심장 질환이 있는 어린이나 노인 등에게 직접적으로 건강에 영향을 미칠 수 있고 시정장애를 일으킬 수 있는 물질이다(2). 초미세먼지로 불리는 PM_{2.5}는 주로 자동차 배기가스 및 화석연료로부터 배출되며 그 크기로 인해 폐질환, 심장병 등 인체영향이 PM₁₀ 보다 훨씬 크다. 또한 사망률과 관계가 다른 대기오염물질보다 더 높다고 보고되고 있다(3). 따라서 표 2에서 보는 바와 같이 황사와 비황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5}를 비교하면 비황사 시 PM₁₀ 중 PM_{2.5}의 비율은 65%로써 미세먼지인 PM₁₀ 중 인위적오염물질인 PM_{2.5}의 비율이 2/3정도로 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있으며, 황사 시 PM₁₀ 중 PM_{2.5}의 비율은 17.8%로 미세먼지 중 인위적오염물질은 1/5 수준임을 알 수 있다. PM₁₀에서 PM_{2.5}를 뺀 차이인 PM_{10-2.5}를 미세먼지 중 조대입자로 정의하면 황사기간 중에는 미세먼지 중 조대입자 비율이 82.2%로 황사 중 미세먼지의 대부분은 자동차에 기인한 인위적오염물질이 아니라 황사 흩먼지에

기인함을 알 수 있다.

한편 황사기간 중 입자상물질과 다이옥신의 농도변화를 살펴보면 비황사시와 비교하여 황사기간 중 TSP는 17.18배 증가하였으며, PM₁₀은 19.35배 증가, PM_{2.5}는 5.31배 증가하였으나, 다이옥신은 1.79배 증가로 다른 항목에 비해 상대적으로 증가폭이 적었다. 그러므로 황사기간중 대기중 다이옥신 농도는 대기 먼지입자의 큰 증가폭에 비해 다소 증가폭이 적었다. 이는 김(4)의 중금속 및 입자와 달리 다이옥신과 같은 잔류성유기오염물질은 황사에 큰 영향이 없었다는 결과와 일치한다.

2. 이성질체별 다이옥신 분포 특성

1) 이성질체별 다이옥신 농도(pg/Sm³)

대기환경 중 비황사 시 이성질체별 다이옥신 농도(pg/Sm³) 분포를 살펴보면(그림 1) 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF가 전체의 20%로 가장 높게 나타났으며, 그 다음이 OCDD, OCDF, 1,2,3,7,8-HeCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 순으로 각각 10%, 9%, 9%, 8%였으며, 7,8염화물 비율이 전체의 51%를 차지하였다. 한편 황사 시 이성질체별 다이옥신농도(pg/Sm³)를 살펴보면(그림 2) 1,2, 3,4,6,7,8-HpCDF가 전체의 22%로 가장 높게 나타났으며, 그 다음이 OCDF, OCDD, 1,2,3,4, 7,8-HxCDF 순으로 각각 19%, 10%, 7%였으며, 7,8염화물 비율이 전체의 61%로서 비황사 시 보다 다소 높게 나타났다. 이는 황사 시 PM_{2.5}의 농도가 13 μg/m³에서 69 μg/m³로 증가한 것과 연관성이 높을 것으로 판단한다. 이는 Oh 등(5)이 주장한 입자크기에 따른 다이옥신의 분포는 미세입자 일수록 고염화 화합물의 비율이 높다는 연구결과와 일치하는 결과이다.

Table 2. Concentration distribution between non yellow sand and yellow sand periods in Yangjae site(TSP, PM₁₀, PM_{2.5} : ug/Sm³. Dioxins : pg/Sm³)

	TSP*	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀ /TSP	PM _{2.5} /PM ₁₀	Dioxins
Yellow Sand	567	387	69	0.68	0.18	1.25
Non Yellow	33	20	13	0.61	0.65	0.7
Yellow/Non Yellow	17.18	19.35	5.31	1.11	0.28	1.79

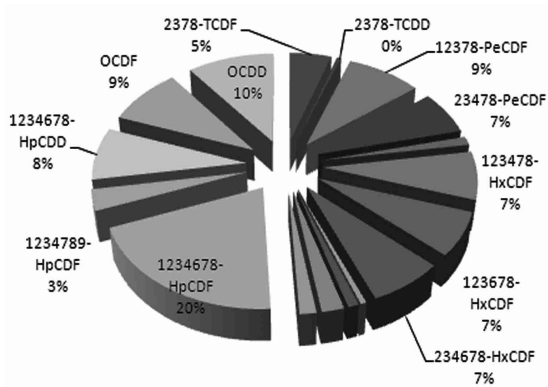


Fig. 1. Distribution of PCDDs/Fs concentration profiles during non yellow sand (pg/Sm³).

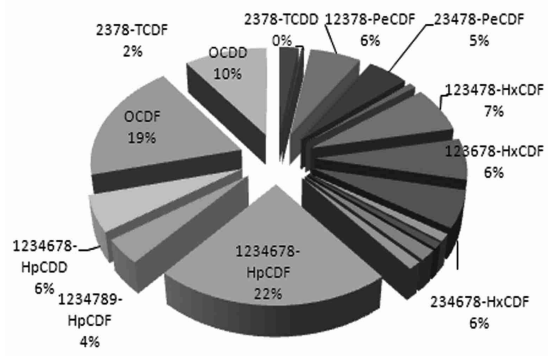


Fig. 2. Distribution of PCDDs/Fs concentration profiles during yellow sand (pg/Sm³).

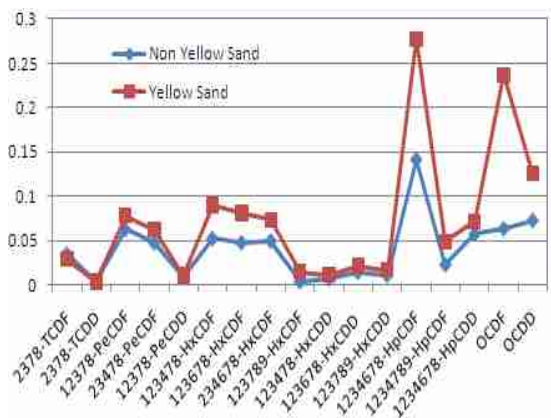


Fig. 3. PCDDs/Fs (pg/Sm³) distribution between non yellow sand and yellow sand periods.

그림 3은 황사와 비황사 시 다이옥신의 농도변화를 나타내고 있다. 7,8염화물 중 대표적인 1,2,3, 4,6,7,8-HpCDF와 OCDF 농도는 비황사 시보다 황사 시에 각각 2배, 4배 증가하였다.

2) 이성질체별 TEQ 다이옥신 농도 (pg-TEQ/Sm³)

독성 또는 위해도 평가를 실시할 때 각각의 이성체에 대한 상대적독성등가계수 (TEFs : Toxic Equivalent Factors)를 사용하여 독성등가환산 농도인 TEQ (Toxicity Equivalent) (6)개념을 도입한다. 다이옥신 이성체의 독성 잠재력은 2,3, 7,8-TCDD를 1로 하고 이와 비교하는 TEQ로 나타낸다. 각 이성질체별 다이옥신의 위해도 평가를 위한 TEQ 농도 (pg-TEQ/Sm³) 분포를 살펴보면 (그림 4~5) 비황사 시와 황사 시 다이옥신류와 퓨란류 함유량이 각각 22%, 78%와 20%, 80%로 차이가 없었으며, 다이옥신 농도 분포도가 가장 큰 퓨란류 중에서 2,3,4,7,8-PeCDF가 비황사 시와 황사 시 거의 비슷한 40%를 나타냈다. 또한 그림 4와 5에서 보는바와 같이 전반적으로 비황사 시와 황사 시 이성질체별 다이옥신 TEQ 농도 (pg-TEQ/Sm³) 분포는 뚜렷한 차이 없었다. 또한 황사 시와 비황사 시 다이옥신 농도 (pg-TEQ/Sm³)는 0.08과 0.07로 거의 유사하였다. 따라서 황사에 의한 다이옥신 인체 독성 영향이 비황사 시와 비슷함을 알 수 있었다. 한편 추후에는 측정

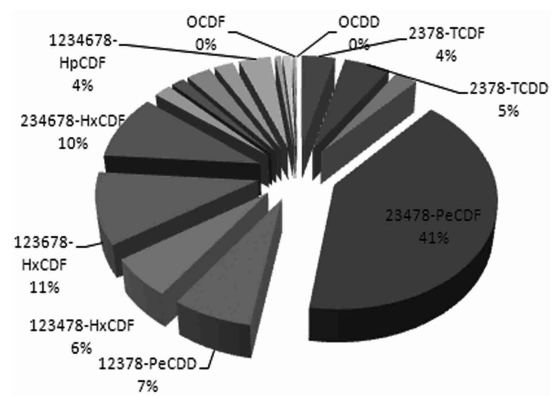


Fig. 4. Distribution of PCDDs/Fs concentration profiles during yellow sand (pg-TEQ/Sm³).

지점과 횟수를 좀더 확대하여 샘플링에 대한 대표성을 강화해야 할 것이며, 연도별 자료 및 타기관의 자료도 활용하여 데이터의 신뢰성을 확보해야 할 것으로 판단한다.

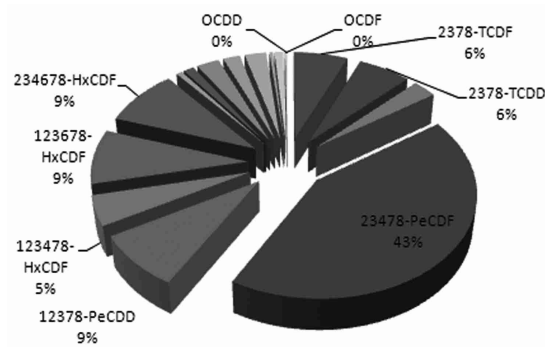


Fig. 5. Distribution of PCDDs/Fs concentration profiles during non yellow sand (pg-TEQ/Sm³).

결론

서울시에 위치한 양재동 측정소에서 2010년도 3월 황사 시 다이옥신류를 측정·분석한 결과는 다음과 같다.

1. 비황사와 비교하여 황사기간 중 TSP는 17.18배, PM₁₀은 19.35배, PM_{2.5}는 5.31배 증가하였으나, 다이옥신 농도(pg/Sm³)는 대기 먼지 입자의 큰 증가폭에 비해 다소 적은 1.79배 증가하였다.
2. 황사 시 대기환경 중 이성질체별 7,8염화물의 다이옥신 농도(pg/Sm³) 비율은 전체의 61%로 비황사시 50%보다 다소 높았다.
3. 황사 시와 비황사 시 다이옥신 농도(pg-TEQ/Sm³)는 0.08과 0.07로 거의 유사하였으며, 황사에 의한 다이옥신 인체 독성 영향이 비황사 시와 비슷함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. U.S. EPA : U.S. EPA method 1613, Tetra Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, Revision B, 1996.
2. 안미진, 이상열, 김두래, 이용민, 정권 : KZ 필터링 및 중회귀 모델을 이용한 서울지역 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 농도의 장기추세. 서울시보건환경연구원보, 44:217~224, 2008.
3. Laden F, Schwartz J, Speizer FE and Dockery DW : Reduction in Fine Particulate Air Pollution and Mortality : Extended Follow-Up of the Harvard Six Cities Study. Am. J. Respir. Crit. Care Med., 173:667~672, 2006.
4. 김영성 : 2001년 11월 오염시기와 2002년 봄 황사시기 제주도 고산에서의 잔류성유기오염물질의 농도변화. 한국대기환경학회지, 19(5): 469~490, 2003.
5. Oh JE, Chang YC, Kim EJ and Lee DW : Distribution of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans in different sizes of airborne particles. Atmos. Environ., 36:5109~4187, 2002.
6. Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Veto M, Farland W, Feeley M, Fiedler H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Safe S, Schrenk, D, Tohyama C, Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N and Peterson RE : The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian 2 Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compound. Toxicological Science, 93(2):223~242, 2006.