

## 일본 요코하마 대기 중 PCBs의 가스-입자 분배 Gas-Particle Partitioning of PCBs in Ambient Air, Yokohama Japan

김 경 수

전북대학교 화학물질안전관리연구센터

(2004년 12월 28일 접수, 2005년 5월 20일 채택)

Kyoung-Soo Kim

Center for Chemical Safety Management, Chonbuk National University

(Received 28 December 2004, accepted 20 May 2005)

### Abstract

This study was aimed at estimation of gas-particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air. The samples were collected at urban site in Japan from March 2002 to January 2003. The concentration of total PCBs (from 4 CB to 10 CB) and TEQ (Toxic equivalent) ranged from 62 to 247  $\text{pg}/\text{m}^3$  and from 2 to 14  $\text{fgTEQ}/\text{m}^3$ , respectively. The average contribution (%) of gas phase to total PCBs concentration was above 80%, which suggests that in the atmosphere PCBs predominantly existed in the gas phase. The weak correlations between total PCBs concentration and temperature was found. However this result was due to a typhoon during summer and raining during sampling period. The gas-particle partition coefficient ( $K_p$ ) was obtained as a function of temperature. The partition ratio of gaseous and particulate phase PCBs can be estimated for an arbitrary temperature. The plot of gas/particle partition coefficient ( $\log K_p$ ) vs. sub-cooled liquid vapor pressure ( $\log P_L$ ) had reasonable correlations for individual samples but the slope varied among the samples (coefficients of determination for  $\log K_p$  versus  $\log P_L$  plot were  $>0.76$  ( $p < 0.0001$ ), except for 3 samples). As a result, the variations in the slope among the sampling period may be due to change of temperature, raining during sampling period and wind in this study.

**Key words :** PCBs, Gas-particle partitioning, Subcooled liquid vapor pressure, Ambient air

### 1. 서 론

1881년 최초로 합성된 폴리염화비페닐 (Polychlorinated Biphenyl, 이하 PCBs)은 내산·내알칼리성,

뛰어난 전기절연성 및 열·화학적 안정성 때문에 변압기, 축전기, 잉크 등 많은 산업분야에 사용되어져 왔다. 1960년대 후반부터 그 사용 및 제조가 금지되기 시작하여 지금은 생산하거나 사용하고 있지 않지만 농약과 페인트 등 산업분야에서 부산물로 생성되거나 소각과정에서 발생되어 환경 중으로 유입되고 있다(Erickson, 1992; Hutzinger *et al.*, 1983).

Corresponding author

Tel : +82-(0)63-270-2448, E-mail: skysil99@empal.com

발생원에서 배출된 PCBs와 같은 반휘발성 유기오염물질은 주로 대기를 통하여 발생원에서 환경매체로 이동하기 때문에 이들 화합물의 거동을 이해하기 위해서 대기에서의 거동을 이해하는게 중요하다. 대기 중에서 반휘발성 화합물의 농도는 대기와 다른 매체(토양, 물 등) 간의 분배 평형에 의해 영향을 받는다. 따라서 환경 매체간의 화합물 분배는 환경 중에서 이들 화합물의 거동을 결정하는 중요한 인자이다 (Cotham and Bidleman, 1995; Pankow and Bidleman, 1992). 대기로 유입된 화합물은 가스상과 입자상으로 존재하게 되고, 이들 분배를 이해하는 것은 대기 중 거동을 이해하는데 기초가 된다. 현재까지 다환방향족탄화수소, 다이옥신 및 PCBs의 가스-입자 분배에 대한 많은 연구들이 수행되어져 왔으며 (Mandalakis *et al.*, 2002; Falconer and Harner, 2000; Yamasaki *et al.*, 1982; Junge, 1977), 온도 이외에도 습도, 풍향 및 풍속 등의 인자도 대기 중 PCBs의 농도에 영향을 미치는 인자로 알려져 있다 (Currado *et al.*, 2000; Hillery *et al.*, 1997; Honrath, 1997).

국내에서 대기 중 PCBs를 대상으로 한 연구는 많지 않으나, 여현구 등(2002)은 서울시 대기 중 3염소화에서 10염소화 동족체 중 32개의 PCBs 이성질체를 분석하여 농도와 온도와의 상관관계를 통하여 온도의존성을 확인하였으며, 증기압과 기온과의 관계를 이용하여 대상 측정지점의 대기 중 PCBs는 주변에서의 휘발에 의한 결과로 해석을 하였다.

PCBs는 치환된 염소수가 1~10개까지 총 209개의 이성질체가 존재하기 때문에 이들의 물리·화학적 특성도 다양하여 환경 중 거동에 있어서도 서로 다른 경향을 나타낼 것으로 사료된다. 그러나 현재까지의 연구는 209개의 PCBs 이성질체 중 각 동족체 별로 몇 개의 이성질체만을 분석하여 기온 및 증기압과의 관련성을 고찰한 연구들이었으며, PCBs 각 동족체별 전 이성질체 분석을 통한 가스-입자 분배에 대한 연구나 기온의 변화에 따른 가스-입자 분배 계수의 변화에 대한 연구는 거의 없었다. 또한 일반적으로 강우 시에는 시료를 채취하지 않기 때문에 가스-입자 분배에 있어서 강우에 영향을 관한 연구도 그 수가 적다.

따라서 본 연구에서는 약 1년간 월별 측정된 대기 시료 중 209개의 PCBs 이성질체 분석을 통하여 기온의 변화에 따른 대기 중 PCBs의 가스-입자 분배

**Table 1. Ambient air sampling conditions.**

| Sample ID | Sampling period      | Mean temp. (°C) | TSP <sup>a</sup> (mg/m <sup>3</sup> ) | Rainfal <sup>b</sup> (mm) | Mean wind speed (m/s) |
|-----------|----------------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Mar.      | 25 Mar. ~ 1 Apr. 02  | 13.8            | 91.4                                  | 71                        | 1.78                  |
| Apr.      | 16 Apr. ~ 22 Apr. 02 | 18.4            | 141.1                                 | 38.5                      | 3.58                  |
| May       | 14 May ~ 21 May 02   | 18.5            | 47.6                                  | 40.5                      | 1.38                  |
| June      | 13 Jun. ~ 19 Jun. 02 | 22.2            | 59.3                                  | 116.5                     | 1.36                  |
| July      | 12 Jul. ~ 22 Jul. 02 | 29.7            | 35.4                                  | 85.5                      | 3.78                  |
| Aug.      | 12 Aug. ~ 19 Aug. 02 | 29.1            | 43.5                                  | 124                       | 2.29                  |
| Sep.      | 18 Sep. ~ 25 Sep. 02 | 22.5            | 48.5                                  | 9                         | 1.19                  |
| Oct.      | 28 Oct. ~ 5 Nov. 02  | 14.5            | 48.4                                  | 8                         | 1.36                  |
| Nov.      | 29 Nov. ~ 6 Dec. 02  | 11.6            | 54.8                                  | 25.5                      | 1.08                  |
| Dec.      | 20 Dec. ~ 27 Dec. 02 | 7.3             | 77.7                                  | 29.5                      | 1.28                  |
| Jan.      | 30 Jan. ~ 6 Feb. 03  | 7.9             | 79.6                                  | 0                         | 1.35                  |

<sup>a</sup>: TSP is total suspended particles,  
<sup>b</sup>: total precipitation during the sampling period.

를 이해하고자 한다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1 시료 채취

대기시료는 Low volume air sampler (SIBATA사, HV100F)를 이용하여 2002년 3월부터 2003년 1월까지 인구 340만 명 정도가 거주하는 일본 요코하마시에서 반경 1 km 이내에는 특정 소각시설이 존재하지 않는 요코하마 국립대학 환경정보학부 건물의 옥상에서 매월 1주일씩 1년간 채취하였다. 가스상과 입자상을 나누어 채취하기 위하여 glass fiber filter (GFF)와 polyurethane foam (PUF)을 사용하였으며, GFF와 PUF는 사용 전에 각각 450°C에서 4.5시간, 아세톤을 이용한 Soxhlet 추출 8시간을 행한 후 사용하였다. 일주일간의 총 포집된 유량은 약 1,000 m<sup>3</sup> 정도였다. 시료채취시의 기상조건을 표 1에 정리하여 나타내었다.

**2. 2 정제 및 분석**

채취된 대기 시료의 분석은 EPA Method 1613과 1668A에 따라 행하였으며, 먼저 증류된 톨루엔으로 PUF와 GFF를 각각 24시간 Soxhlet 추출을 하였으며 추출전에 <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-labeled PCBs 표준물질 (MBP-MXP, MBP-MXK, WP-LCS)을 주입하였다. 주입한 표준 물질은 Co-PCBs 12개 이성질체와 각 동족체별로 1 개 이상의 이성질체가 포함되도록 하였다.

Soxhlet 추출액은 1 mL까지 농축한 후 황산실리카 겔 컬럼(컬럼의 아래부터 유리섬유, 무수 황산나트륨, Wako silicagel 0.5 g, 황산실리카겔 12 g, Merck silicagel 1g, 무수황산나트륨 순으로 충전)으로 증류한 헥산 150 mL로 용출하여 다검체 농축장치 (BÜCHI Syncore)를 이용 1 mL까지 농축한 후 다시 질소농축기를 이용하여 100 µL까지 농축하여 활성탄 컬럼의 시료액으로 하였다. 활성탄 컬럼으로 PCBs를 다이옥신과 분획하여, Mono-ortho PCBs 및 4~10염소화물 PCBs를 25 mL의 디클로로메탄 : 헥산 1 : 3 (v/v)으로 회수하였으며, Non-ortho PCBs (PCBs-81, 77, 126과 169)는 톨루엔 200 mL을 사용하여 회수하였다.

현재 209개 PCBs 이성질체를 개별적으로 모두 분리 가능한 컬럼은 존재하지 않기 때문에 본 연구에서는 비교적 많은 연구에서 사용되고 내구성이 강한

DB-5 컬럼 (60 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness)을 사용하여 HRGC (HP 6890)/HRMS (Autospec Ultima, Micromass)로 분해능 10,000 이상에서 SIM모드로 4염소화 동족체에서 10염소화 동족체의 모든 이성질체 (170개 이성질체)를 분석대상으로 하였다. 기기분석의 조건을 표 2에 나타내었다. GC컬럼 앞부분에는 불활성 컬럼을 장착하여 본 컬럼의 오염을 방지하였으며, 본 컬럼의 뒷부분에도 불활성 컬럼을 장착하여 컬럼 유래의 백그라운드 레벨을 낮추었다. 정제 방법 및 기기분석에 대한 자세한 내용은 김경수 등(2003)의 논문에 나타나있다.

**2. 3 정도관리**

시료를 채취하는 과정 동안 breakthrough 현상이 일어나는지를 검토하기 위해 7월과 8월의 시료는 PUF를 상단과 하단으로 나누어서 분석을 하였다. 그 결과 전체 PUF 농도에 대한 하단 PUF 중 PCBs 농도의 비율은 0.03에서 0.12으로 나타나 breakthrough의 가능성은 적은 것으로 나타났다. 블랭크 실험 결과 PUF와 GFF는 PCBs 개별 이성질체에서 각각 0.0008~0.26 ng과 0.0002~0.43 ng으로 나타났으며 이들 블랭크 값은 검출된 농도에서 뺀 값을 실제 농도로 사용하였다.

또한 시료의 추출에서 농축 및 정제, 분석과정까지에서 PCBs 표준물질의 회수율은 4염소화 동족체 이상에서는 50~85%로 양호한 결과를 나타냈으나 3염소화 동족체 이하에서는 10~50%로 낮게 나타나 이들 저염소화 동족체 분석결과는 데이터 해석에는 이용하지 않았다.

**Table 2. HRGC/HRMS conditions for PCBs analysis.**

| HRGC               |   |
|--------------------|---|
| Instrument         | Aglient HP 6890   |
| Injection mode     | Splitless   |
| Carrier gas        | He (99.9999%)   |
| Sample volume      | 1~2 µL  |
| Column             | J&W Scientific DB-5, 60 m (length) × 0.25 mm (I.D.) × 0.25 µm (film)                      |
| Temp. program      | 70°C (1 min) - 190°C (40°C/min, 0 min) - 240°C (1°C/min, 0 min) - 320°C (10°C/min, 2 min) |
| HRMS               |   |
| Instrument         | Micromass VG Autospec Ultima  |
| Ion source         | EI ion source, positive   |
| Source temp.       | 250°C   |
| Detection mode     | Selected ion monitoring (SIM)   |
| Ionization voltage | 35 eV   |
| Trap current       | 500 µA  |
| Accel. voltage     | 7500 V  |
| Resolution         | > 10,000 (10% valley)   |

**3. 결과 및 고찰**

**3. 1 대기 중 PCBs의 농도**

분석된 대기 중 PCBs 농도를 표 3에 나타내었다. PCBs 이성질체는 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) number로 나타내었으며 TEQ (Toxic equivalent)농도는 WHO-TEF (World Health Organization-Toxic Equivalency Factor)를 사용하여 계산하였다.

대기 중 PCBs의 총 농도는 62~247 pg/m<sup>3</sup>, TEQ 농도는 2~14 fgTEQ/m<sup>3</sup>으로 나타났다. 동족체별 평

**Table 3. Sum of gaseous and particulate PCBs congener concentrations. (pg/m<sup>3</sup>)**

| IUPAC No. <sup>a</sup>                         | Mar.   | Apr.   | May    | June  | July  | Aug.  | Sep.  | Oct.  | Nov.  | Dec.  | Jan.  |
|--|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 81   | 0.042  | 0.025  | 0.028  | 0.035 | 0.019 | 0.030 | 0.075 | 0.095 | 0.13  | 0.078 | 0.049 |
| 77   | 0.36   | 0.29   | 0.31   | 0.37  | 0.32  | 0.48  | 1.0   | 0.72  | 1.1   | 0.60  | 0.38  |
| 123  | 0.0051 | 0.0057 | 0.0049 | 0.19  | 0.10  | 0.12  | 0.68  | 0.16  | 0.19  | 0.12  | 0.057 |
| 118  | 1.4    | 2.0    | 2.6    | 2.5   | 2.0   | 3.5   | 5.9   | 2.4   | 3.7   | 1.9   | 1.1   |
| 114  | 0.074  | 0.084  | 0.074  | 0.095 | 0.11  | 0.13  | 0.24  | 0.079 | 0.13  | 0.054 | 0.042 |
| 105  | 0.58   | 0.78   | 0.69   | 0.88  | 0.87  | 1.6   | 2.7   | 0.83  | 1.5   | 0.74  | 0.19  |
| 126  | 0.051  | 0.022  | 0.025  | 0.027 | 0.015 | 0.026 | 0.078 | 0.059 | 0.13  | 0.13  | 0.076 |
| 167  | 0.056  | 0.054  | 0.052  | 0.059 | 0.066 | 0.073 | 0.17  | 0.11  | 0.18  | 0.10  | 0.074 |
| 156  | 0.098  | 0.099  | 0.093  | 0.11  | 0.097 | 0.15  | 0.24  | 0.15  | 0.24  | 0.17  | 0.11  |
| 157  | 0.035  | 0.029  | 0.033  | 0.029 | 0.035 | 0.029 | 0.062 | 0.053 | 0.089 | 0.054 | 0.035 |
| 169  | 0.011  | 0.007  | 0.013  | 0.012 | 0.003 | 0.004 | 0.053 | 0.055 | 0.030 | 0.041 | 0.024 |
| 189  | 0.030  | 0.013  | 0.013  | 0.017 | 0.007 | 0.009 | 0.043 | 0.051 | 0.065 | 0.054 | 0.035 |
| 4 CB <sup>c</sup>                              | 53     | 67     | 67     | 67    | 55    | 76    | 150   | 82    | 85    | 71    | 37    |
| 5 CB <sup>c</sup>                              | 17     | 31     | 32     | 32    | 24    | 48    | 69    | 30    | 47    | 10    | 16    |
| 6 CB <sup>c</sup>                              | 6.5    | 11     | 6.6    | 9.2   | 10    | 15    | 22    | 10    | 22    | 9.9   | 6.4   |
| 7 CB <sup>c</sup>                              | 2.1    | 1.8    | 1.4    | 1.9   | 2.5   | 3.1   | 4.4   | 1.8   | 2.6   | 2.0   | 1.8   |
| 8 CB <sup>c</sup>                              | 0.31   | 0.28   | 0.26   | 0.40  | 0.45  | 0.33  | 0.87  | 0.62  | 0.81  | 0.66  | 0.64  |
| 9 CB <sup>c</sup>                              | 0.10   | 0.084  | 0.094  | 0.080 | 0.053 | 0.037 | 0.19  | 0.21  | 0.29  | 0.14  | 0.12  |
| 10 CB <sup>c</sup>                             | 0.074  | 0.058  | 0.058  | 0.047 | 0.03  | 0.026 | 0.29  | 0.20  | 0.25  | 0.21  | 0.17  |
| Co-PCBs  | 2.7    | 3.5    | 4.0    | 4.3   | 3.7   | 6.2   | 11    | 4.7   | 7.5   | 4.0   | 2.1   |
| Total conc. <sup>d</sup>                       | 79.1   | 111    | 107    | 111   | 92.0  | 143   | 247   | 125   | 158   | 93.9  | 62.1  |
| Total TEQ <sup>b</sup> (fgTEQ/m <sup>3</sup> ) | 5.5    | 2.7    | 3.1    | 3.4   | 2.0   | 3.4   | 9.7   | 7.0   | 14    | 14    | 8.1   |

<sup>a</sup>: IUPAC NO. is elution order from DB-5 column, <sup>b</sup>: TEQ concentration is calculated using WHO-TEF, <sup>c</sup>: Sum of all congeners, <sup>d</sup>: Sum of all congeners between tetra-CB and deca-CB.

균 농도는 4 CB (Σ42 congeners, 74.6 pg/m<sup>3</sup>) > 5 CB (Σ46 congeners, 32.4 pg/m<sup>3</sup>) > 6 CB (Σ42 congeners, 11.7 pg/m<sup>3</sup>) > 7 CB (Σ24 congeners, 2.3 pg/m<sup>3</sup>) > 8 CB (Σ12 congeners, 0.5 pg/m<sup>3</sup>) > 9 CB (Σ3 congeners, 0.13 pg/m<sup>3</sup>), 10 CB (0.13 pg/m<sup>3</sup>)의 순으로 높은 농도를 나타내었다. 즉 치환된 염소수가 증가할수록 대기 중의 농도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 저염소화 동족체일수록 년간 농도의 변화가 심하였다. 이것은 PCBs의 물리화학적 특징인 log K<sub>oa</sub> (octanol-air partition coefficients), 증기압 (vapor pressure) 등으로 설명될 수 있다. 저염소화 동족체는 고염소화 동족체에 비하여 상대적으로 증기압이 커서 주로 가스상으로 대기 중에 존재하기 때문에 이와 같은 결과가 나타난 것으로 판단된다(여현구 등, 2002). 측정 분석된 PCBs의 이성체수의 차이에 의해 정확한 비교는 어렵지만, 김은정 등(2000)은 광양, 여천, 부천 세 지역의 PCBs 총농도가 각각 0.26, 0.22, 1.19 ng/m<sup>3</sup>으로 보고하였으며, 서울 대기(여현구 등, 2002) 중 PCBs 32개 이성체의 총농도는 29.6~137 pg/m<sup>3</sup>, 영국 Bir-

mingham (Currae *et al.*, 2000)이 76~1,000 pg/m<sup>3</sup>, 미국 Chicago (Simick *et al.*, 1997)가 270~14,200 pg/m<sup>3</sup>, 영국 Manchester (도시 지역)와 Coastal Woodland (교외 지역)가 각각 223~2,360, 48~268 pg/m<sup>3</sup> 등으로 보고(Halsall *et al.*, 1999) 되고 있어, 국내·외의 공단 및 도심지역에 비하여는 낮은 농도수준을 나타내었으며 전원지역과는 유사한 수준이었다.

본 연구에서 조사된 ICES (International Council for Exploration of the Sea)에서 모니터링을 목적으로 추천하고 있는 7개의 이성질체 (PCB-28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)의 평균 농도는 46.6 pg/m<sup>3</sup>으로 나타나 서울 (23.32 pg/m<sup>3</sup>) 및 영국의 Lake District (11.58 pg/m<sup>3</sup>)보다는 높은 농도를 나타냈으나 도심지역인 Chicago (713 pg/m<sup>3</sup>)나 Manchester (437.3 pg/m<sup>3</sup>)에 비해서는 10배 이상의 낮은 농도를 보였다(여현구 등, 2002; Halsall *et al.*, 1999; Simick *et al.*, 1997). 이들 7개 이성질체의 분포는 저염소화물에서 고염소화물 이성질체로 갈수록 농도가 낮아지는 경향을 나타내었다.

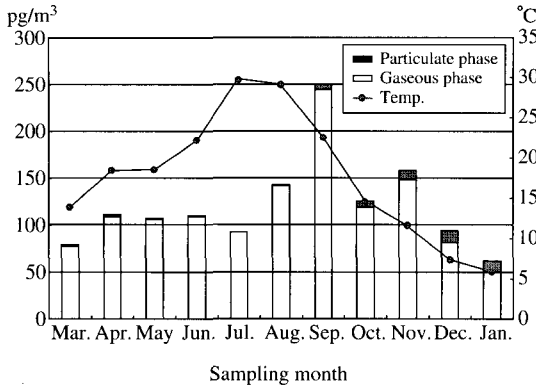


Fig. 1. The PCBs concentration in air and mean temperature during the sampling period.

독성이 다이옥신과 유사한 Co-PCBs의 농도는 2.1~11 pg/m<sup>3</sup>으로 검출되었으며, 각 이성체별 비율은 PCB118>PCB105>PCB77>PCB156의 순으로 높았으며, 이들 이성체는 전주지역의 대기시료(김경수 등, 2003)에서도 높은 비율을 차지하고 있었다. 또한 PCBs 제품 중 하나인 Kanechlor에서는 거의 존재하지 않으나 소각로 배출가스에서는 비교적 높은 비율로 존재하는 PCB126, PCB169 및 PCB189 이성체(김경수 등, 2003; Ogura *et al.*, 2002)도 검출되어 소각유래의 영향도 있음을 추정할 수 있다.

그림 1에 본 연구에서 측정된 대기 중 PCBs의 농도와 샘플링 기간 중 평균 기온을 나타내었다. 대기 중 PCBs 농도는 9월, 10월, 11월 등 가을철에 높았으며, 기온이 높은 여름철(6~8월)에는 낮은 농도를 나타내었다. 가스상과 입자상의 PCBs 농도비율은 기온의 변화(5~30°C)에 관계없이 가스상의 농도가 전체 농도의 82% 이상으로 높았으며, 겨울철에 입자상의 농도가 여름철에 비해 높은 비율을 차지하고 있었다. 가스상 PCBs 농도와 기온과의 상관성은 나타나지 않았으나, 입자상 PCBs 농도와 기온과는 음의 상관성(correlation)을 보였다( $r = 0.838$ ,  $p$ -value 0.0001). 따라서 가스상 PCBs 농도와 기온과의 상관성이 없는 것은 1차 오염원의 영향이나 장거리 이동에 의한 영향을 고려해 볼 수 있으나, 채취된 전 시료 중 PCBs 이성체 패턴은 샘플링 시점에 상관없이 동일한 패턴을 보이고 있어, 1차 오염원이나 장거리 이동의 영향보다는 기상조건에 의한 영향이 더 큰 것으

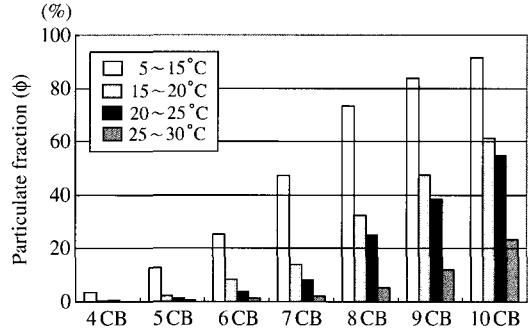


Fig. 2. Percentage of particulate fraction for each homologue at different temperature range.

로 생각된다.

### 3.2 가스-입자 분배

대기 중으로 유입된 PCBs는 가스와 입자상으로 존재하게 되고, 이들 분배는 입자의 특성과 유기탄소 함량 등에 의해 영향을 받는다. 또한 이들 분배는 총 부유입자(TSP, Total suspended particle)와 온도에 의존하게 된다. 이 가스-입자 분배계수( $K_p$ )는 아래와 같은 식으로 계산할 수 있다.

$$K_p = (F/TSP)/A \tag{1}$$

여기서,  $K_p$  (m<sup>3</sup>/pg)는 분배계수,  $F$  (pg/m<sup>3</sup>)은 입자상의 농도,  $A$  (pg/m<sup>3</sup>)는 가스상 농도를 나타낸다.

Yamasaki *et al.* (1982)은 TSP농도가 입자의 표면적과 선형적인 관계를 갖는다는 가정 하에서 식(1)를 제안했으며 Pankow (1991)와 Pankow and Bidleman (1992)이 실험적인 연구를 통하여 위 관계의 타당성을 입증했다. 입자결합비율( $\phi$ )은 대기 중 TSP농도를 고려하여 식(2)로 나타낼 수 있다.

$$\phi = F/(F + A) = (K_p \times TSP)/(1 + K_p \times TSP) \tag{2}$$

다이옥신류나 PCBs의  $K_p$ 의 온도에 의한 변화에 대하여 van't Hoff의 식(Atkins, 1993)이 성립된다고 보고 되고 있으며 (Pankow, 1991; Yamasaki *et al.*, 1982),  $K_p$ 와 기온과는 아래와 같은 관계가 성립한다.

$$\log K_p = m_T/T + b_T \tag{3}$$

각 동족체별 가스-입자 분배계수와 기온과의 관계를 그림 2와 표 4에 나타내었다.

식(2)와 (3)을 이용하여 입자의 온도에서 각 동족체별 입자결합비율을 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\phi = \{TSP \times 10^{(m_T/T+b_T)}\} / \{1 + TSP \times 10^{(m_T/T+b_T)}\} \quad (4)$$

그림 2에서 보이는 바와 같이, 치환된 염소수가 증가할수록 동족체별 입자상 농도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 같은 동족체 내에서는 온도가 증가할수록 입자상 농도가 감소하는 경향을 나타내어 대기 중 PCBs의 가스-입자 분배에 기온이 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 표 4에는 기온의 역수와 가스-입자 분배계수의 선형관계식을 나타내었다. 모든 동족체에서 결정계수가 0.6 이상으로 좋은 선형성을 나타내고 있으며, 통계적으로도 유의한 결과임을 알 수 있다.

$\log Kp$ 는 과냉각액체증기압 (sun-cooled liquid vapor pressure,  $\log P_L$ )과는 선형적인 관계를 나타내며 식 5와 같이 묘사된다(Lohmann *et al.*, 2000).

$$\log Kp = m \log P_L + b \quad (5)$$

본 연구에서 과냉각액체증기압은 Falconer and Bidleman (1994)의 연구결과를 이용하여 계산하였으며 정량한계 및 컬럼에서의 이성질체 분리정도에 따라서 총 41개의 이성질체만을 고려하였다. 가스-입자 분배계수와 증기압과의 관계를 그림 3과 표 5에 나타내었다.

기울기인  $m$ 은 가스-입자의 분배 평형의 정도를 나타내며 (Pankow and Bidleman, 1992),  $m$  값의 변화는 절편  $b$  값에 영향을 미친다. 가스-입자가 평형에 도달했을 때 식(6)의 기울기  $m$ 은 이론적으로 -1에 가깝게 된다(Pankow, 1994a). 표 5에서 보이는 바와 같이 기울기는 0.48~0.97의 범위를 나타내었다. 이러한 기울기의 변화는 대기의 온도나 TSP 농도의 변

Table 4. Relationship between  $\log Kp$  vs.  $1/T$ .

| Homologue | $\log Kp = m_T/T + b_T$ |                     |  |         |
|-----------|-------------------------|---------------------|--|---------|
|           | Slope ( $m_T$ )         | Intercept ( $b_T$ ) | Coefficient of determination ( $R^2$ ) | P value |
| 4 CB      | 5732                    | -23.8               | 0.57                                   | 0.0075  |
| 5 CB      | 6066                    | -24.3               | 0.79                                   | 0.0002  |
| 6 CB      | 5690                    | -22.5               | 0.82                                   | 0.0001  |
| 7 CB      | 6874                    | -26.2               | 0.85                                   | 0.0005  |
| 8 CB      | 7629                    | -28.2               | 0.82                                   | 0.0001  |
| 9 CB      | 7161                    | -26.3               | 0.82                                   | 0.0001  |
| 10 CB     | 7502                    | -27.1               | 0.78                                   | 0.0003  |

Table 5. Relationship between  $\log Kp$  vs.  $\log P_L$ .

| Sample I.D. | $\log Kp = m \log P_L + b$ |               |  |         |
|-------------|----------------------------|---------------|--|---------|
|             | Slope (m)                  | Intercept (b) | Coefficient of determination ( $R^2$ ) | P value |
| March       | -0.67                      | -5.44         | 0.76                                   | <0.0001 |
| April       | -0.64                      | -5.36         | 0.81                                   | <0.0001 |
| May         | -0.79                      | -5.61         | 0.79                                   | <0.0001 |
| June        | -0.73                      | -5.74         | 0.62                                   | <0.0001 |
| July        | -0.48                      | -4.91         | 0.36                                   | <0.0001 |
| August      | -0.56                      | -4.88         | 0.48                                   | <0.0001 |
| Sept.       | -0.68                      | -4.99         | 0.81                                   | <0.0001 |
| Oct.        | -0.88                      | -5.59         | 0.85                                   | <0.0001 |
| Nov.        | -0.90                      | -5.81         | 0.80                                   | <0.0001 |
| Dec.        | -0.83                      | -5.36         | 0.82                                   | <0.0001 |
| Jan.        | -0.97                      | -5.94         | 0.87                                   | <0.0001 |

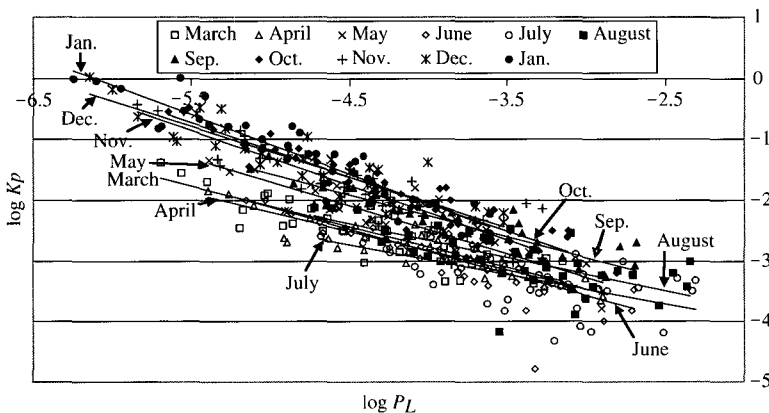


Fig. 3. Plot of  $\log Kp$  vs.  $\log P_L$  for PCB congeners in air samples.

화가 원인이 될 수 있다(Yeo *et al.*, 2003; Oh *et al.*, 2001; Falconer and Harner, 2000; Lee and Jones, 1999). 본 연구에서 온도와 TSP 농도의 변화는 각각 7~30°C, 35~141 µg/m<sup>3</sup>의 범위를 보여, 샘플링 기간 중에 온도와 TSP 농도 같은 환경적인 인자의 연속적인 변화에 의해 평형에 도달하지 못하여 기울기가 -1에 근접하지 못한 것으로 판단되며, 이 이외에도 샘플링 기구상의 오차나 분석상의 오차도 원인이 될 수 있다(Lohmann *et al.*, 2000). 기온이 높았던 봄이나 여름에 비하여 상대적으로 겨울철이 기울기가 -1에 근접한 경향을 나타내었다. 기온이 낮을수록, 강우량이 적을수록 가스-입자 분배계수와 과냉각액체증기압과의 회귀식 기울기의 절대값은 커지는 경향을 나타내었다. 결정계수(R<sup>2</sup>)도 기온이 높았던 6, 7월 및 8월에 낮은 값을 보였으며, 7월과 8월에는 태풍의 내습으로 인한 영향(강우와 강한 풍속)도 고려될 수 있다. 그림 3에서 보듯이, 7월과 8월의 시료는 다른 시기의 시료와는 다르게 기울기의 절대값이 작았으며 이것은 가스-입자 분배에 있어서 고염소화물의 변화, 즉 강우에 의하여 입자상 물질이 제거되어 가스-입자 분배계수가 작아졌기 때문으로 생각된다. 또한 3월과 4월의 경우에는 기온의 영향에 의하여 6CB 이하의 염소화물의 가스-입자 분배의 변화, 즉, 가스상 물질의 농도가 증가하여 가스-입자 분배계수가 작아지게 되어 기울기의 절대값이 작아지게 되었다고 판단된다. 따라서 본 연구에서 이러한 기울기의 변화에는 기온 및 강우가 영향을 주었다는 것을 알 수 있었다. 다른 시기에 있어서는 결정계수가 0.75 이상의 좋은 관계를 나타내었으며 통계적으로도 유의한 결과를 보였다.

Simcik *et al.* (1998)은 호소 위와 풍하방향의 지역에서 채취한 대기 시료에서 PCBs에 대한 기울기가 비슷하다는 것을 발견했으며, 이 두 경우 PCBs는 주변의 대기와 평형상태에 있었음에도 불구하고 log *K<sub>p</sub>*와 log *P<sub>L</sub>* 관계식의 기울기가 -1에 도달하지 못했다고 제안하였다. 따라서 평형상태에서는 기울기가 모든 경우에 -1에 도달하는 것은 아니며, 다른 인자들이 기울기에 영향을 미친다고 볼 수 있다. 이러한 인자들은 1) 흡착, 흡수 평형이 항상 대기에서 도달하는 것은 아니며, 항상 가역적이지 않다. 2) 시료채취 기간동안 대기 농도의 변화, 3) TSP농도의 변화, 4) 입자상 물질의 여과, 5) 열역학적 열량(thermodynamic

quantity)의 변화, 6) 기상조건의 변화(주로 기온 등), 7) 입자표면의 불규칙성, 8) 입자크기의 다양함 등이 제안되고 있다(Tasdemir *et al.*, 2004; Yeo *et al.*, 2003; Simcik *et al.*, 1998; Goss and Schwarzenbach, 1998; Hoff *et al.*, 1996; Pankow and Bidleman, 1992). 상대적으로 긴 샘플링 기간은 기울기의 큰 변화와 회귀식의 낮은 결정계수값을 나타낸다는 보고도 있다(Tasdemir *et al.*, 2004).

현재까지 가스-입자의 분배가 일어나는 과정이 흡수에 의한 기작, 흡착에 의한 기작 중 어느 기작이 주 기작인지 연구자들 사이에서 일치할 보지 못하고 있으며, 가스-입자 분배를 초기에 증기압으로 설명하고자 했던 연구에서 과냉각액체증기압(log *P<sub>L</sub>*) 대신에 log *K<sub>oa</sub>*를 사용하여 가스-입자 분배를 이해하려는 연구들도 행해지고 있다. 그러나 PCBs에 대한 log *K<sub>oa</sub>*값은 일부 몇 개의 이성질체에 한정되어 보고되고 있어 본 연구에서는 log *K<sub>oa</sub>*와 log *K<sub>p</sub>*의 관계를 검토하지 않았으나 향후 연구를 수행할 계획이다.

#### 4. 결 론

본 연구는 기온의 변화에 의한 대기 중 PCBs의 가스-입자 분배를 이해하기 위하여 2002년 3월부터 2003년 1월까지 약 1년여에 걸쳐서 채취된 대기 시료를 가스와 입자상으로 나누어 PCBs 전이성질체 분석을 하였다.

대기 중 PCBs는 대부분이 가스상으로 존재하고 있었으며 PCBs의 입자결합비율은 치환된 염소수가 증가할수록 증가하였으며, 같은 동족체 내에서는 샘플링 기간 중 기온이 상승할수록 낮아지는 경향을 나타내었다. 따라서 대기 중 PCBs의 가스와 입자간의 분배는 기본적으로 기온에 의해서 지배되고 있음을 알 수 있었다.

가스-입자 분배계수(log *K<sub>p</sub>*)와 기온과의 관계에 있어서 PCBs 각 동족체별로 좋은 선형적 관계를 나타내었으며, 치환된 염소수가 증가할수록 회귀식의 기울기가 증가하였다.

가스-입자 분배계수(log *K<sub>p</sub>*)와 과냉각액체증기압(log *P<sub>L</sub>*)의 관련성을 살펴본 결과, 샘플링 기간 중 태풍의 영향이 있었던 7월과 8월의 경우 완전한 회귀식 기울기를 나타내었으며 (-0.48과 -0.56), 기온이

상대적으로 낮은 겨울철(11월~1월)은 급격한 회귀 식 기온기를 나타내어 각 샘플링 시기에 따라서 기온기와 절편값이 변화하였다. 따라서 대기 중 PCBs의 가스-입자 분배에는 기온뿐만 아니라 강우, 풍속도 영향을 미치고 있는 것을 알 수 있었다.

가스-입자 분배계수와 기온, 과냉각액체증기압과의 관련성이 나타났으며 이들 관계의 기온기 및 절정계수 값을 통하여 PCBs가 오염된 공기의 장거리 이동으로 유입되었는지 시료 채취지점 부근에서 대기로 휘발된 것인지를 추정하는데 이용될 수 있으며 측정지점 주변에서 PCBs의 재 휘발에 의한 영향이 있는 것으로 판단된다. 또한 Co-PCBs 이성체의 분포를 통하여 소각 등의 1차 오염에 의한 영향도 있는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 입자의 특성에 따른 가스-입자 분배의 변화, 입자상 물질의 여과 등 세부적인 내용의 검토는 어려웠으나, 기온의 변화에 따른 PCBs 각 동족체별 가스-입자 분배계수의 변화 및 영향인자를 추정할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 일본 생명재단의 한일공동연구 지원사업으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

- 김경수, 송병주, 김종국(2003) 대기 시료 중 PCBs 전 이성체 분석에 관한 연구, 분석과학회지, 16(3), 309-319.
- 김은정, 오정은, 최진수, 장윤석(2000) 국내 환경대기 중 PCBs의 농도와 분포 특성, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 332-333.
- 여현구, 최민규, 천만영, 김태욱, 선우영(2002) 서울 대기 중 PCBs의 온도 의존성, 한국대기환경학회지, 18(3), 193-204.
- Atkins, P.W. (1993) Physical Chemistry Fourth Edition. Oxford University Press.
- Cotham, W.E. and T. Bidleman (1995) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near lake Michigan, Environmental Science and Technology, 29, 2782-2789.
- Currado, G.M. and S. Harrad (2000) Factors influencing atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls in Birmingham, U.K. Environmental Science and Technology, 34, 78-82.
- Erickson, M.D. (1992) Analytical Chemistry of PCBs, Lewis Publishers, Boston, 1-14.
- Falconer, R.L. and T.F. Bidleman (1994) Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution, Atmospheric Environment, 28, 547-554.
- Falconer, R.L. and T. Harner (2000) Comparison of the octanol-airpartition coefficient and liquid-phase vapor pressure as descriptors for particle/gas partitioning using laboratory and field data for PCBs and PCNs, Atmospheric Environment, 34, 4043-4046.
- Goss, K.U. and R. Schwarzenbach (1998) Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants, Environmental Science and Technology, 32, 2025-2032.
- Halsall, C.J., B. Gevao, M. Howsam, R.G.M. Lee, W.A. Ockenden, and K.C. Jones (1999) Temperature dependence of PCBs in the UK atmosphere, Atmospheric Environment, 33, 541-552.
- Hillery, B.R., I. Basu, C.W. Sweet, and R.A. Hites (1997) Temporal and spatial in a long-term study of gas-phase PCBs concentrations near Great lakes, Environmental Science and Technology, 31, 1811-1816.
- Hoff, R.M., W.M.J. Strachan, C.W. Sweet, C.H. Chan, M. Shackelton, T.F. Bidleman, K.A. Brice, D.A. Burniston, S. Cussion, D.F. Gatz, K. Harlin, and W.H. Schroeder (1996) Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great Lakes: a review of data through 1994, Atmospheric Environment, 30, 3505-3527.
- Honrath, R.E., C.I. Sweet, and C.J. Plouff (1997) Surface exchange and transport processes governing atmospheric PCBs levels over Lake Superior, Environmental Science and Technology, 31, 842-852.
- Hutzinger, O., S. Safe, and V. Zitko (1983) The Chemistry of PCB's, 2nd Ed., Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1-17.
- Jung, C.E. (1997) In: Suffet, I.H. (Ed.), Fate of Pollutants in the Air and Water Environments, Part. Wiley, New



- York, 7-26.
- Lohmann, R., R.G.M. Lee, N.J.L. Green, and K.C. Jones (2000) Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples, *Atmospheric Environment*, 34, 2529-2537.
- Lee, R.G.M. and K.C. Jones (1999) Gas-particle partitioning of atmospheric PCDD/Fs: Measurement and observation on modeling, *Environmental Science and Technology*, 33, 3596-3604.
- Mandalakis, M., M. Tsapakis, A. Tsoga, and E.G. Stephanou (2002) Gas-particle concentration and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmospheric environment*, 36, 4023-4035.
- Ogura, I., S. Masunaga, K. Yoshida, and J. Nakanishi (2002) Sources of PCBs in urban air and factors affecting their concentrations, *Organohalogen Compounds*, 56, 197-200.
- Oh, J.E., J.S. Choi, and Y.S. Chang (2001) Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models, *Atmospheric Environment*, 35, 4125-4134.
- Pankow, J.F. (1991) Common  $\gamma$ -intercept and single compound regressions of gas-particles partitioning data vs  $1/T$ , *Atmospheric Environment*, 25A, 2229-2239.
- Pankow, J.F. (1994a) An absorption model of gas/particle partitioning in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 28, 185-188.
- Pankow, J.F. and T.F. Bidleman (1992) Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure- 1. Theory and analysis of available data, *Atmospheric environment*, 26A, 1071-1080.
- Simcik, M.F., T.P. Franz, H. Zhang, and S.J. Eisenreich (1998) Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: state of equilibrium, *Environmental Science and Technology*, 32, 251-257.
- Tasdemir, Y., N. Vardar, T. Odabasi, and T.M. Holsen (2004) Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago, *Environmental Pollution*, 131, 35-44.
- Yamassaki, H., K. Kuwata, and H. Miyamoto (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 16, 189-194.
- Yeo, H.G., M.K. Choi, M.Y. Chun, and Y.S. Woo (2003) Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea, *Atmospheric Environment*, 37, 3561-3570.