

Passive Air Sampler (PAS)와 기체/입자 분배모델을 이용한 대기 중 PCB 농도 산정

Estimation of Air Concentrations of PCBs using Passive Air Samplers (PAS) and a Gas/particle Partition Model

백 송 이 · 최 성 득¹⁾ · 장 윤 석*

포항공과대학교 환경공학부, ¹⁾토론토대학교 물리·환경과학과

(2007년 10월 3일 접수, 2007년 11월 9일 채택)

Song-Yee Baek, Sung-Deuk Choi¹⁾ and Yoon-Seok Chang*

School of Environmental Science and Engineering,

Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

¹⁾*Department of Physical and Environmental Sciences,*

University of Toronto Scarborough

(Received 3 October 2007, accepted 9 November 2007)

Abstract

Polyurethane foam-disk passive air samplers (PAS) were deployed in a southern area of Korea for three months. The target compounds were 12 coplanar polychlorinated biphenyls (PCBs). The congener profiles measured in this study were the same as those in ambient air and emission gas from the incinerator. A gradient of the total PCBs in different regions (industrial > residential > rural) was observed, suggesting the industrial complex may be an important source of coplanar PCBs. In general, only gas-phase compounds are mainly sequestered by PAS. In order to estimate the concentration of particle-phase PCBs, a gas/particle partition model was used. A combined result (gas+particle-phase PCBs) was compared with previous results, indicating that the level of coplanar PCBs in our study area is comparable to those in other urban sites in the world. The validation of this method for estimating the total concentration is required through additional backup studies.

Key words : Passive air sampler (PAS), Coplanar PCBs, Gas/particle partition

1. 서 론

잔류성 유기오염물질 (persistent organic pollutants: POPs)은 비교적 안정한 화합물이며, 대부분 반 휘발성

유기화합물 (semi-volatile organic compounds: SVOCs) 이므로 휘발과 침적을 반복하며 전 지구적으로 분포한다 (Wania and Mackay, 1996). 지금까지는 대기 중 POPs 농도를 측정하기 위하여 대부분 고용량 공기 채취기 (high volume sampler: HiVol)를 사용해 왔다. 그러나 HiVol은 모터를 이용하여 공기를 채집하는 장치이므로 (1) 지속적인 전기의 공급이 필요하며,

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)54-279-2281, E-mail : yschang@postech.ac.kr

(2) 가격이 높으므로 많은 지점에 동시설치하기 어렵다. (3) 또한 장기 모니터링의 경우, 입자시료 채취를 위한 유리섬유 필터(glass fiber filter)와 기체시료 채취를 위한 폴리우레탄폼(polyurethane foam: PUF)을 주기적으로 교체해야 하는 불편함이 있다(최성득과 장윤석, 2005).

이러한 HiVol의 단점을 보완하기 위하여, 최근에는 가격이 저렴하고 설치 및 사용이 쉬운 다양한 수동대기채취기(passive air sampler: PAS)를 개발하고 있다. PAS는 일반적으로 스테인리스 재질의 용기 내부에 XAD-resin, PUF 등의 수착제(sorbent)를 장착하여, 대기 중 SVOCs를 분자확산에 의해 수동으로 채취하는 장치이다. 그러므로 분석기기를 이용하여 POPs를 정량하기 위해서는 보통 수개월 이상 환경 대기 중에 노출시켜야 한다. 따라서 다수의 PAS를 설치하여 공간 해상도를 증가시키고, 장기 모니터링을 수행함으로써 오염수준과 공간 분포를 효과적으로 파악할 수 있다. PAS의 원리, 종류, 연구동향에 대한 설명은 최성득과 장윤석(2005)에 자세히 소개되어 있다. 현재, 해외에서는 PAS를 이용하여 POPs 배출원과 이동경로를 파악하고, 전 지구적 오염수준을 밝히려는 연구들이 활발히 진행되고 있다(e.g., Pozo *et al.*, 2006; Harner *et al.*, 2004; Jaward *et al.*, 2004). 국내에서는 본 연구진이 포항시를 대상으로 PAS를 이용하여 다환방향족 탄화수소(polynuclear aromatic hydrocarbons: PAHs), 폴리염화비페닐(polychlorinated biphenyls: PCBs), 폴리브롬화디페닐에테르(polybrominated diphenyl ethers: PBDEs)의 농도분포와 오염원에 대해 보고했으며(Choi *et al.*, 2007a, b), 남극 세종기지 대기 중 PCB 농도를 분석하여, 장거리 이동뿐만 아니라 세종기지 자체가 PCB 오염원일 가능성이 크다는 결과도 보고하였다(최성득 등, 2007). 한편, 국내 연구진에 의해 이산화질소와 오존의 모니터링을 위한 PAS가 개발되어 사용되고 있으며(김선규 등, 2006; Yim and Kim, 2006; 임봉빈 등, 2004; Kim and Kim, 2002), 점차 다양한 오염물질에 대한 PAS 개발 및 모니터링 수요가 증가할 것으로 예상된다.

PAS는 주로 기체상 SVOCs를 채취하므로, 실제 환경대기 중의 농도수준과는 다소 차이가 있는 분석 결과를 제공한다. 따라서 기존 연구에 보고된 농도(기체상+입자상 농도의 합)와 직접적인 비교가 불가

능한 경우가 있다. 특히, 입자상에 많이 존재하는 고염화 다이옥신류(polychlorinated dibenzo-p-dioxin/furans: PCDD/Fs)의 경우에는 PAS 모니터링 기법으로 대기 중 농도를 산정하는 것이 부적절하다고 판단된다. 따라서 새로운 PAS 모니터링이나 모델링 기법을 이용하여, 입자상 농도를 포함한 전체 농도를 산정하는 기법을 개발할 필요가 있다. 이러한 연구의 일환으로, 본 연구진은 PAS 시료를 채취하여 12종의 coplanar PCBs(77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189)를 분석하여 시료채취 지역별 오염수준 및 특성을 파악하였다. 이후, 기체/입자 분배 모델을 이용하여 입자상 농도를 구하고, 최종적으로 대기 중 농도(기체상+입자상)를 산정하여 다른 지역의 농도수준과 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 채취

본 연구에서는 캐나다 환경부(Environment Canada)에서 개발한 PUF-PAS (Shoebib and Harner, 2002)를 사용하였다(그림 1). PUF-PAS는 최근 가장 많이 사용되고 있는 PAS로서 PUF disk(지름 14 cm, 두께 1.35 cm)를 스테인리스 용기 안에 장착하는 간단한 장치이다. PUF는 사용 전에 아세톤(acetone)으로 24시간, 이염화메탄(dichloro methane: DCM)으로 24시간 동안 속슬렛(Soxhlet) 추출법으로 세척하였으며, 용매로 세척한 알루미늄 호일에 싸서 테시케이터 안에 보관하였다.

시료는 남해안에 위치한 공단지역1(A01~09), 주거지역(A10~13), 농촌지역(A14~17), 공단지역2(A18~19)의 총 4개 지역, 19개 지점에서 3개월(2006년 1~4월) 동안 채취하였다(그림 2). 시료채취 기간이 3개월 이상일 경우에는 휘발성이 강한 물질들이 PUF disk와 대기 사이에서 화학평형에 도달할 수 있기 때문에, PUF-PAS의 설치기간은 보통 3개월이 적당하다(Harner *et al.*, 2004). 시료채취 기간의 평균 기온은 8.2°C, 평균 풍속은 2.4 m/s로서 수동채취에 적합한 조건이 유지되었다.

또한 농도수준을 교차확인하기 위하여, 2006년 4월 14~15일에 연구지역의 세 지점(A10, A13, A16)에서 HiVol(DHA-1000S, SIBATA)을 이용하여 기체

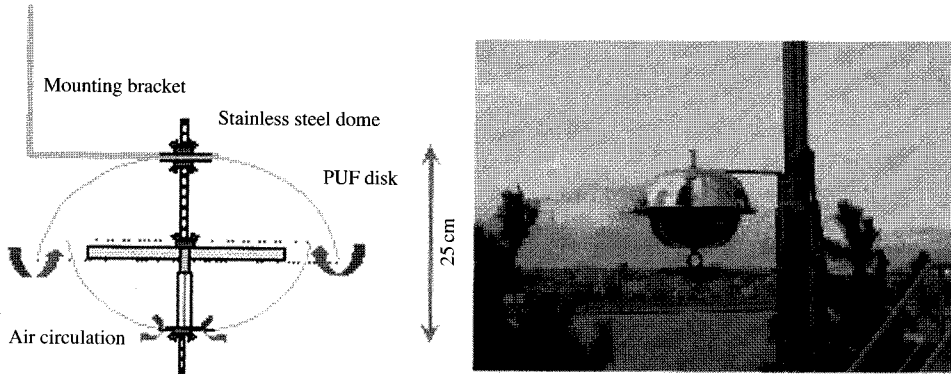


Fig. 1. Schematic diagram and deployment of PUF-disk PAS.

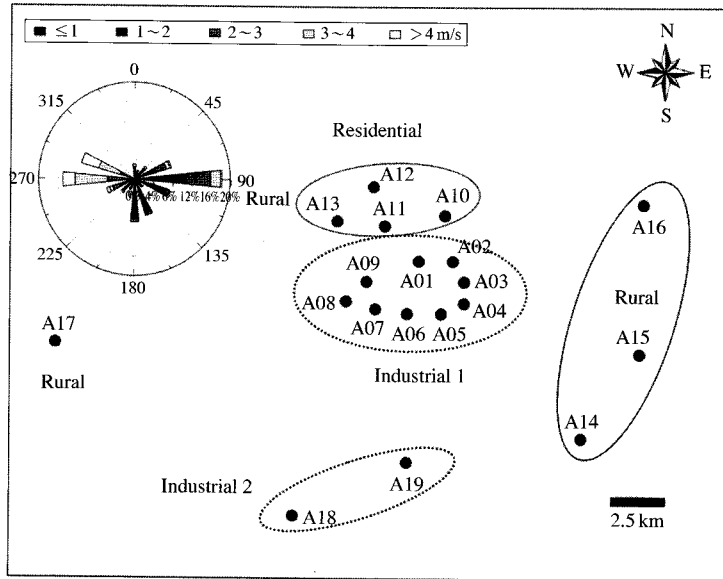


Fig. 2. Locations of passive air sampling sites (A01 ~ A19) and a wind-rose diagram for the sampling period.

상과 입자상 시료를 채취하였다. 시료채취 시간은 약 24시간이었으며, 총 유량은 1,000 m³ 내외였다. 시료 채취 전, 유리섬유 필터는 450°C에서 12시간 동안 가열하였으며, PUF는 24시간 동안 DCM과 함께 속슬렛에 넣어 불순물을 제거하였다.

2.2 시료 전처리 및 분석

회수한 PUF는 분석 전까지 갈색병에 넣고 -4°C의 냉동고에 보관하였다. 시료를 추출하기 전에 내부

표준물질 (internal standard)로서 ¹³C-PCBs (77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189)를 주입하였으며, DCM을 이용하여 20시간 동안 속슬렛 추출하였다. 이후, 시료의 정제를 위해 황산/중화처리를 하였으며, 다층 실리카 컬럼 (2g 중성, 4g 염기성, 2g 중성, 8g 산성, 2g 중성)에 주입한 후, 70 mL의 헥산 (hexane)/DCM (v/v=1:1) 혼합용매로 용출시켰다. 용출액은 회전증발기를 이용하여 농축하고 다시 GC vial에 옮겨 최종 농축하였다. 기기분석 직전에 회수

Table 1. Operating conditions for HRGC/HRMS.

| GC condition (HP 6890 series GC, Agilent) | |
|---|---|
| Inlet | 300°C |
| Column | DB-5MS column (60 m × 0.25 mm, 0.25 μm thickness) |
| Carrier gas | He, constant flow mode |
| Flow rate | 1 mL/min |
| Oven temperature | 100°C (0 min) → 25°C/min → 180°C (1 min) → 1.8°C/min → 220°C (0 min) → 10°C/min → 300°C (6 min) |
| MS condition (JMS-700T, JEOL) | |
| Ionizing energy | 38 eV |
| Resolution | 10,000 |

표준물질 (recovery standard)로서 ^{13}C -PCBs (70, 111, 138, 170)를 GC vial에 첨가하였다. 기기분석을 위해 고분해능 질량분석기 (HRGC/HRMS)를 이용하였으며, 분석조건을 표 1에 나타내었다.

PCB 회수율은 92~103% (평균 96%) 범위로서 양호한 수준이었다. 총 3개의 공시료 (procedure blank)를 분석하였으며, 대부분의 공시료에서 PCB 118 (평균 328 pg)과 PCB 105 (평균 81 pg)가 주로 검출되었고, 나머지 물질들은 불검출되거나 미량으로 검출되었다. 본 논문에 제시된 분석결과는 공시료 분석값으로 보정한 수치이다.

2.3 대기농도 환산

PUF disk의 기기 분석값은 시료채취 기간(3개월)에 채취된 PCBs의 양($\text{pg} \cdot \text{PAS}^{-1}$)을 나타낸다. 따라서 식 (1)을 이용하여 대기 중 농도($\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)로 환산해야 한다.

$$C_{\text{PAS}} = C_{\text{Air}} R t \quad (1)$$

C_{PAS} : amount of chemical in a PAS ($\text{pg} \cdot \text{PAS}^{-1}$)

C_{Air} : concentration of chemical in ambient air ($\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$)

R: sampling rate ($\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{PAS}^{-1}$)

t: sampling period (day)

공기 채취율 (R: $\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{PAS}^{-1}$)은 풍속의 영향을 받으므로 (Tuduri *et al.*, 2006), 광역 모니터링을 할 때는 depuration compounds (Pozo *et al.*, 2004)를 사용하여 측정 지점별로 시료채취율을 구하는 것이 권장된다. 그러나 본 연구에서는 시료채취 지점들이 비교적 가까이 위치하고 있으므로 (19개 지점이 모두

30 km 이내에 위치) 풍속의 차이가 작을 것으로 예상되었다. 따라서 공기 채취율을 새롭게 산정하지 않고, 이전 연구 (Harner *et al.*, 2006; Gouin *et al.*, 2005; Shoenib and Harner, 2002)의 평균값인 $3 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$ 을 사용하였다. 실제 시료채취 기간 중 평균 풍속은 2.4 m/s로서 PUF-PAS의 공기 채취율에 큰 영향을 미치는 풍속 (3.5~4.0 m/s, Tuduri *et al.*, 2006)보다 작은 값을 확인하였다.

한편, 상대적으로 휘발성이 강한 ($\log K_{\text{OA}} < 10$) 화학물질들은 온도조건에 따라 3개월의 시료채취 기간 이내에도 서서히 화학평형에 도달하여 선형흡수가 되지 않을 가능성이 있다 (Harner *et al.*, 2004). 따라서 저염화 PCBs의 경우에는 공기 채취량 ($\text{m}^3 \cdot \text{R} \cdot \text{t}$)을 보정할 필요가 있다. 그러나 coplanar PCB 12종은 모두 4염화 이상으로서, 3개월의 시료채취 기간에는 지속적인 선형흡수가 예상되므로 공기 채취량 보정은 필요하지 않았다.

2.4 기체/입자 분배모델

SVOCs는 대기 중에서 기체와 입자에 동시에 존재한다. 이 때 기체와 입자에 존재하는 비율은 화학물질 자체의 특성, 기온을 포함한 기상조건, 분진의 양과 탄소의 비율 등 다양한 환경인자의 영향을 받는다 (Lohmann and Lammel, 2004). 이러한 기체/입자 분배특성의 파악은 SVOCs의 환경거동을 평가하는데 유용하게 사용될 수 있다. 입자상 비율 (Φ)은 기체상 농도 (C_G)와 입자상 농도 (C_P)를 이용한 식 (2)를 이용하여 계산될 수 있다.

$$\Phi = \frac{C_P}{C_G + C_P} \quad (2)$$

현재 사용되고 있는 기체/입자 분배모델로는 과냉각 액체증기압 (sub-cooled liquid vapor pressure: P_L^*)을 이용한 Junge-Pankow 흡착모델 (Pankow, 1987), 옥탄올/공기 분배계수 (K_{OA})를 이용한 Finizio 흡수모델 (Finizio *et al.*, 1997), Finizio 모델에 유기물 비율 개념을 추가한 Harner-Bidleman 흡수모델 (Harner and Bidleman, 1998), 흡착 및 흡수를 모두 고려한 이중 (dual) 모델 (Lohmann and Lammel, 2004)이 있다. 각 모델에 따라 분배계산 결과에 차이가 날 수 있으나, P_L^* 과 K_{OA} 값 자체의 불확도로 인해 특정 모델이 더 신뢰성이 있다고 판단하기는 어렵다 (Xiao and Wania,

2003). 따라서 본 연구에서는 지금까지 가장 많이 사용되고 있는 Junge-Pankow 모델을 사용하였다.

$$\Phi = \frac{c\theta}{c\theta + P_L^*} \quad (3)$$

이 식에서 $c=0.172 \text{ Pa} \cdot \text{m}$, $\theta=4.2 \times 10^{-5}$ (배경농도 지역), 1.5×10^{-4} (시골지역), $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3$ (도시지역) 값을 사용하였다 (Lohmann *et al.*, 2000; Cotham and Bidleman, 1995). 온도에 따른 P_L^* 값은 식 (4)로 계산하였으며, 개별 PCB의 m_L 과 b_L 값은 Falconer and Bidleman (1994)에 제시된 값을 사용하였다.

$$P_L^* = \frac{m_L}{T} + b_L \quad (4)$$

3. 결과 및 토의

3.1 분석결과

19개 지점의 PAS 시료를 분석하여 대기 중 농도로 환산한 결과와 세 개 지점에서 HiVol로 측정된 기체

상 농도를 표 2에 나타내었다. 19개 지점 대부분에서 총 농도가 수 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 이상으로 검출되어 ($0.38 \sim 13.37 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$), 국내 다른 지역의 PAS 모니터링 결과 (Choi *et al.*, 2007b)와 비슷한 수준을 보였다. 12종의 coplanar PCBs 중에서 PCB 118이 가장 높은 농도로 검출되었으며, PCB 105, 77이 그 뒤를 따르고 있다. 반면에 PCB 81, 169는 거의 검출되지 않았고,

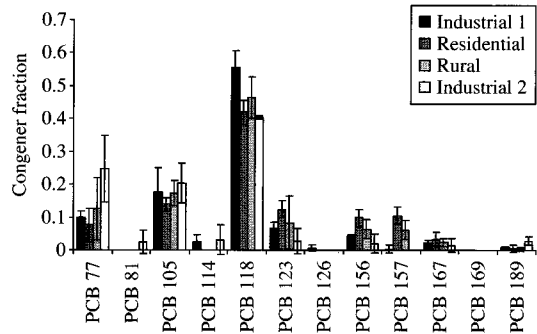


Fig. 3. Congener profiles of coplanar PCBs sequestered by passive air samplers at different regions. Error bars indicate standard deviations.

Table 2. Time-averaged concentration of coplanar PCBs sequestered by passive air samplers (A01 ~ A19) and gaseous concentrations at site A10, A13, and A16 measured using high volume samplers (H10, H13, H16).

| Site | PCB congener ($\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$) | | | | | | | | | | | | | Total |
|------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|-------|-------|
| | 77 | 81 | 105 | 114 | 118 | 123 | 126 | 156 | 157 | 167 | 169 | 189 | | |
| A01 | 0.26 | ND | 0.30 | ND | 1.22 | 0.14 | ND | 0.08 | ND | 0.02 | ND | 0.03 | 2.05 | |
| A02 | 0.18 | ND | 0.31 | ND | 0.86 | 0.07 | ND | 0.05 | ND | 0.02 | ND | ND | 1.48 | |
| A03 | 0.14 | ND | 0.31 | 0.10 | 0.83 | 0.19 | ND | 0.07 | 0.06 | 0.03 | ND | 0.02 | 1.75 | |
| A04 | 0.21 | ND | 0.36 | 0.11 | 1.22 | 0.15 | 0.05 | 0.10 | ND | 0.08 | ND | 0.03 | 2.30 | |
| A05 | 0.15 | ND | 0.41 | ND | 1.09 | 0.13 | ND | 0.07 | ND | 0.04 | ND | 0.01 | 1.91 | |
| A06 | 0.49 | ND | ND | 0.18 | 2.53 | 0.31 | 0.08 | 0.16 | ND | 0.11 | ND | 0.04 | 3.90 | |
| A07 | 1.09 | ND | 2.99 | 0.25 | 6.70 | 0.62 | 0.08 | 0.61 | 0.00 | 0.25 | ND | 0.05 | 12.65 | |
| A08 | 1.25 | ND | 3.12 | 0.35 | 6.95 | 0.74 | ND | 0.64 | 0.01 | 0.28 | ND | 0.03 | 13.37 | |
| A09 | 0.52 | ND | 1.27 | 0.21 | 3.15 | 0.35 | 0.06 | 0.23 | ND | 0.13 | ND | 0.02 | 5.94 | |
| A10 | 0.31 | ND | 0.42 | ND | 1.20 | 0.29 | ND | 0.25 | 0.27 | 0.11 | ND | 0.06 | 2.92 | |
| A11 | 0.30 | ND | 0.43 | ND | 1.13 | 0.34 | ND | 0.27 | 0.33 | 0.11 | ND | ND | 2.91 | |
| A12 | 0.29 | ND | 0.46 | ND | 1.44 | 0.38 | ND | 0.23 | 0.23 | ND | ND | ND | 3.04 | |
| A13 | ND | ND | 0.24 | ND | 0.88 | 0.34 | ND | 0.29 | 0.29 | 0.12 | ND | ND | 2.15 | |
| A14 | 0.08 | ND | 0.07 | ND | 0.17 | ND | ND | 0.02 | 0.02 | 0.01 | ND | ND | 0.38 | |
| A15 | 0.20 | ND | 0.25 | ND | 0.96 | 0.16 | ND | 0.07 | 0.07 | 0.03 | ND | ND | 1.73 | |
| A16 | ND | ND | 0.34 | ND | 0.96 | 0.44 | ND | 0.25 | 0.24 | 0.10 | ND | ND | 2.33 | |
| A17 | 0.31 | ND | 0.41 | ND | 0.81 | 0.10 | ND | 0.09 | 0.09 | 0.03 | ND | 0.02 | 1.86 | |
| A18 | 0.17 | ND | 0.13 | ND | 0.22 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.02 | 0.54 | |
| A19 | 0.71 | 0.20 | 0.64 | 0.25 | 1.63 | 0.22 | ND | 0.16 | ND | 0.12 | ND | 0.08 | 4.01 | |
| H10 | 0.07 | ND | 0.15 | ND | 0.50 | 0.07 | ND | 0.04 | 0.04 | 0.02 | ND | ND | 0.89 | |
| H13 | ND | ND | 0.21 | ND | 0.72 | 0.74 | ND | 0.06 | 0.06 | 0.04 | ND | ND | 1.83 | |
| H16 | ND | ND | 0.20 | ND | 0.74 | 0.08 | ND | 0.07 | 0.07 | 0.04 | ND | ND | 1.18 | |

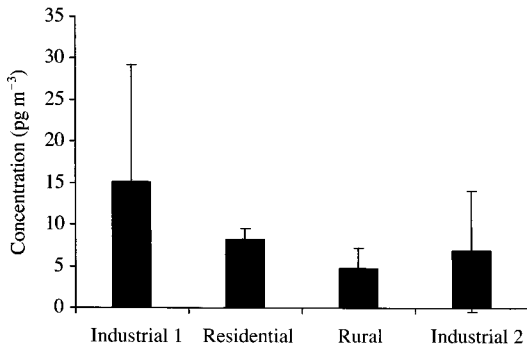


Fig. 4. Average total concentrations of coplanar PCBs collected at different areas (Industrial 1: n=9, Residential: n=4, Rural: n=4, Industrial 2: n=2). Error bars indicate standard deviations.

Table 3. Particle fractions of coplanar PCBs predicted by the Junge-Pankow model.

| Congener | log P _L ^o | Particle fraction (Φ) in % | | |
|----------|---------------------------------|----------------------------|-------|-------|
| | | Clean | Rural | Urban |
| PCB 77 | -2.9 | 0.6 | 2.0 | 12.8 |
| PCB 81 | -3.5 | 2.1 | 7.0 | 35.4 |
| PCB 105 | -4.0 | 6.9 | 20.9 | 66.0 |
| PCB 114 | -3.8 | 4.8 | 15.2 | 56.8 |
| PCB 118 | -3.9 | 4.9 | 15.7 | 57.7 |
| PCB 123 | -3.8 | 4.6 | 14.6 | 55.7 |
| PCB 126 | -4.3 | 12.7 | 34.2 | 79.3 |
| PCB 156 | -4.7 | 24.4 | 53.6 | 89.4 |
| PCB 157 | -4.7 | 26.6 | 56.4 | 90.5 |
| PCB 167 | -4.6 | 20.4 | 47.8 | 87.0 |
| PCB 169 | -5.2 | 55.9 | 81.9 | 97.1 |
| PCB 189 | -5.4 | 63.3 | 86.0 | 97.8 |

PCB 114, 126도 많은 시료에서 검출되지 않았다. 이러한 PCB 패턴은 시료채취 지역별로도 큰 차이를 보이지 않았으며(그림 3), 도시 폐기물 소각로 등의 배출가스와 일반 환경대기의 PCB 패턴과 일치한다(Cleverly *et al.*, 2007; Min *et al.*, 2004). HiVol로 측정된 기체상 농도 역시 비슷한 PCB 패턴을 보였으나, 같은 지점에서 측정된 PAS 결과보다는 평균 2배 정도 작은 값이었다. 이 분석값은 하루 동안 채취한 시료의 농도로서 시료채취 당일 기상조건의 영향을 받았을 가능성이 크므로, PAS 결과와 직접적으로 비교하는 때는 무리가 따른다.

지역별 평균 농도수준은 공단지역1이 가장 높고,

주거지역, 공단지역2, 농촌지역 순이다(그림 4). 공단지역1이 평균적으로 가장 높은 농도를 보이지만, 각 지점별로는 편차가 크다. 즉, 같은 공단(5 km 이내)에서도 시료채취 지점에 따라 9배 이상 차이가 났다. 공단지역2에서는 두 지점(A18, A19)에서 시료를 채취했으며, 역시 상당히 큰 농도차이를 보인다. 이와 같이 가까운 지점들에서 농도차이가 심한 이유는 오염원과 시료채취 지점과의 위치 및 주 풍향의 영향으로 보인다. A19 지점은 오염원에 근접해 있으며 풍하 방향에 위치하며, A18 지점은 오염원과 다소 멀리 떨어져 있고 주풍향의 영향을 적게 받았을 가능성이 있다. 이 결과는 공단 내 특정 지점의 오염수준이 주변 지역의 오염수준을 대표할 수 없으며, 시료채취 지점 선정이 상당히 중요함을 시사한다.

공단지역2 결과를 제외하면, 공단지역1 > 주거지역 > 농촌지역 순으로 PCB 농도구배를 확인할 수 있다. 특히, 주거지역이 공단과 비교적 가까이 위치하므로(직선거리 5 km 이내), 자체 배출원(건물, 변압기 등)뿐만 아니라 공단지역의 PCB 배출 영향을 받을 가능성이 크다. 시료채취 기간의 바람장미를 고려할 때(그림 2), 공단지역에서 배출된 오염물질이 북풍에 의해 주거지역에 유입되는 것으로 판단된다. 반면에 농촌지역은 공단지역의 동편과 서편에 위치하고 있으므로 공단의 직접적인 영향은 적을 것이다. 한편, 주거지역과 시골지역의 농도차이는 2배 이내로 큰 차이를 보이지 않았으므로, 시골지역도 주변지역의 PCB 오염 영향을 일정수준 받는 것으로 판단된다.

3. 2 기체/입자 분배모델 결과

평균 온도로 보정한 개별 PCB의 log P_L^o값과 기존 연구들(Lohmann *et al.*, 2000; Cotham and Bidleman, 1995)에서 보고된 세 지역(clean, rural, urban)의 분진 특성에 따른 입자상 비율(Φ)을 표 3에 나타내었다. 표 3의 자료를 이용하여 그림 5(a)를 작성했으며, 백색 원(open circle)은 coplanar PCBs의 입자상 비율을 의미하며, 굵기가 다른 세 선은 모든 log P_L^o 범위를 갖는 SVOCs의 입자상 비율이다. 휘발성이 클수록(P_L^o > -3.5) 입자상에 존재하는 비율이 작아지는 것을 볼 수 있으며, 청정지역보다 도시지역에서의 입자상 비율이 높은 것을 관찰할 수 있다. PCB 77, 81과 같이 비교적 휘발성이 큰 물질은 청정지역과 도시지역의 입자상 비율이 10배 이상 차이 나지만,

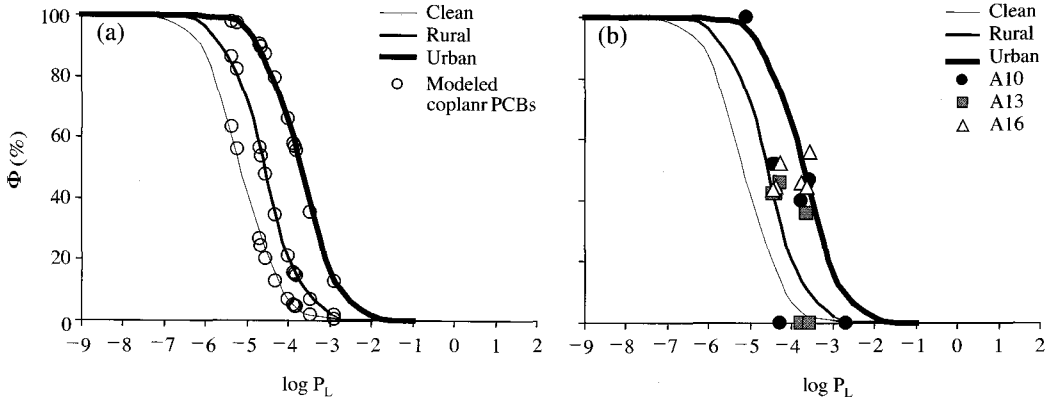


Fig. 5. Modeled (a) and measured (b) gas/particle partitioning behavior of 12 coplanar PCBs.

PCB 169, 189와 같은 휘발성이 작은 물질은 두 지역의 입자상 비율 차이가 2배 이내이다. 이 결과는 기체상 농도 측정값으로부터 입자상 농도를 추정하기 위해서는 시료채취 지역의 입자특성을 파악하는 것이 중요하다는 것을 의미한다. 그러나 일반적으로 입자상에는 휘발성이 작은 고분자량 물질이 높은 비율로 존재하므로, 기체/입자 분배모델의 입력상수에 따른 오차는 전체 농도에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

한편, 그림 5(b)는 세 지점(A10, A13, A16)에서 하루 동안 HiVol 측정된 결과와 모델결과를 비교한 그림이다. 실측값으로 계산한 입자상 비율은 모델결과와는 달리 다소 불규칙적으로 Φ 50% 전후에 많이 분포하고 있다. 청정한 공기일수록 기체상 PCB 농도가 입자상 농도보다 높으며, 입자상에서 검출되지 않는 경우가 있다. 이런 경우, 전반적으로 G/P 분배 곡선의 우측 하단에 입자상 비율 데이터가 몰릴 가능성이 있다. 실제로 본 연구에서는 입자상 비율이 0인 경우와 기체상에서도 검출되지 않은 경우가 많았으며, HiVol 시료채취 당일 평균 기상조건(풍속: 2.3 m/s, 풍향: 119°, 기온: 12.3°C)을 고려할 때, 특별한 오염원이 없는 곳을 통과한 동풍이 연구지역으로 유입된 것으로 보인다. 이 때 세 지점에서의 평균 coplanar PCB 농도는 $2.0 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 으로서 비교적 낮은 수준이었다.

3. 3 전체농도(기체상+입자상) 계산

입자상 PCB 농도를 구하기 위해 식 (2)를 변형한

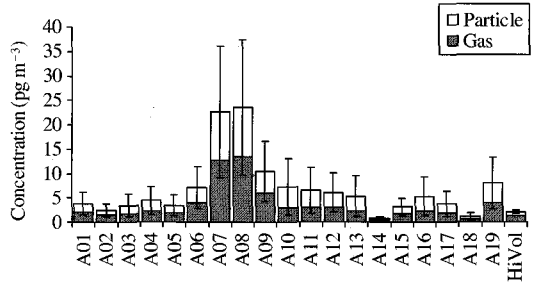


Fig. 6. Total air concentration (gas+particle-phase) of coplanar PCBs at 19 PAS sampling sites and average HiVol concentrations at site A10, A13, and A16. Error bars indicate standard deviations.

Table 4. Comparison of coplanar PCB levels between this study and other studies using high volume samplers.

| Country | Location | Average concentration (pg · m ⁻³) | Reference |
|-------------|--------------|---|-----------------------------------|
| Korea | Industrial 1 | 9.0 | This study |
| | Residential | 6.3 | |
| | Rural | 3.2 | |
| | Industrial 2 | 4.5 | |
| Canada | Urban | 15.1 | Helm and Bidleman, 2003 |
| | Suburban | 5.4 | |
| USA | Urban | 13.3 | Harner, 1998 |
| | Remote | 1.2 | Cleverly <i>et al.</i> , 2007 |
| Netherlands | Suburban | 5.4 | Lopez Garcia <i>et al.</i> , 1996 |
| Arctic | Remote | 2.4 | Harner, 1998 |

식 (5)를 이용하였다. 이 때, 입자상 비율(Φ)은 표 3에 제시된 값을 사용하였으며, 기체상 농도(C_G)는 표 2의 PAS 모니터링 결과를 사용하였다. 즉, PUF-PAS가 기체상 PCBs만 채취한 것으로 가정하였다. PUF-PAS의 구조로 인해 입자가 채취될 가능성이 있으나 (1) 실제로 채취되는 입자의 양은 적으며, (2) 입자상에 많이 존재하는 고염화 PCBs의 농도가 작으므로 전체 농도에 미치는 입자의 영향은 적을 것으로 판단된다. 그러나 추후, PAS의 구조를 보완하여 입자 채취 가능성을 줄이거나, PUF에 채취된 입자상 물질 농도를 추정하는 방안을 고려해야 할 것이다.

$$C_p = \frac{\Phi}{1-\Phi} C_G \quad (5)$$

전체 농도(C_T : 기체상+입자상)는 식 (6)으로 계산하였다. 문헌상의 세 θ 값들(clean, rural, urban)을 본 연구지역(공단1, 공단2, 주거, 농촌)별로 구분하여 적용하기에는 무리가 있는 것으로 판단되므로, 각 θ 값을 전체 19개 시료에 동시에 적용하고 평균과 표준편차를 계산하여 대략적인 오차범위를 산정하고자 하였다(그림 6). 세 지점(A10, A13, A16)에서 HiVol로 측정된 농도 평균값도 그림 6에 나타나었다. 위에서 언급한 바와 같이, 이 결과는 하루 동안의 측정값이므로 PAS로 산정한 농도수준과는 차이가 났다. 20개 자료의 기체상/입자상 비율(C_G/C_p)은 평균 1.1로서 기체상 비율이 다소 높았으나 큰 차이는 나지 않았다. 이 결과는 시료채취 기간이 겨울과 봄철로서 비교적 낮은 온도로 인해 입자상 농도의 비율이 높았기 때문이다.

$$C_T = C_G + \frac{1}{3} (C_{p_{\text{clean}}} + C_{p_{\text{rural}}} + C_{p_{\text{urban}}}) \quad (6)$$

$C_{p_{\text{clean}}}$: Particulate concentration in clean air

$C_{p_{\text{rural}}}$: Particulate concentration in rural air

$C_{p_{\text{urban}}}$: Particulate concentration in urban air

전체 농도 계산결과를 지역별로 요약하여 표 4에 제시하였다. 농도수준의 비교를 위해 이전 연구의 HiVol을 이용한 coplanar PCB 측정결과를 추가하였다. 본 연구에서 측정된 농도는 전반적으로 캐나다, 미국, 네덜란드의 도시지역과 비슷한 수준이며, 미국과 북극의 청정지역보다는 높은 수준을 보였다. 앞으로 PAS를 이용하여 기체상 농도를 분석하고, 기체/

입자 분배모델을 이용하여 입자상 농도를 추정하여 전체 농도(기체상+입자상)를 계산하는 방법은 HiVol을 이용한 모니터링 결과와 직접 비교하는데 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 공업단지, 주거지역, 농촌지역에 해당하는 19개 지점에 PUF-PAS를 3개월 간 설치하여 coplanar PCBs 농도를 분석하였다. PCB congener 패턴은 기존에 보고된 환경대기 및 소각로 배출가스의 패턴과 일치하였다. 전반적으로 공단지역 > 주거지역 > 농촌지역 순으로 농도구배가 확인되어, 공단지역이 coplanar PCBs의 주요 배출원일 가능성이 제기되었다. PAS는 주로 기체상 물질을 채취하므로, 입자상 농도를 추정하기 위하여 기체/입자 분배모델을 사용하여 전체 농도(기체상+입자상)를 계산하였다. 연구지역의 coplanar PCB 농도는 일반적인 도시지역과 비슷한 수준이었으며, 청정지역보다는 높은 수준으로 나타났다. 추가 연구를 통해, 본 연구에서 제안한 전체 농도를 계산하는 방법과 일부 가정에 대한 검증이 필요하다. 이를 통해, PAS 모니터링 결과를 이용한 대기 중 전체 농도산정법의 신뢰도를 향상시킬 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국해양연구원 부설 극지연구소의 국제 IPY 남극대륙중단 빙하 프로그램: 빙하기반기술 개발사업(PP06010)과 두뇌한국21사업 핵심분야의 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- 김선규, 임봉빈, 정의석, 김선태(2006) 대기 중 이산화질소의 단기 측정을 위한 맷지형 passive sampler의 개발 및 평가, 한국대기환경학회지, 22(1), 117-126.
- 임봉빈, 정의석, 김선태(2004) 형광물질을 이용한 대기 중 오존 passive sampler의 개발, 한국대기환경학회지, 20(4), 483-491.

- 최성득, 장윤석 (2005) Passive air sampler를 이용한 잔류성 유기오염물질의 대기 모니터링, 한국대기환경학회지, 21(5), 481-494.
- 최성득, 백송이, 장윤석, 윤영준, 박명권, 홍성민 (2007) 남극 세종기지에서의 대기 중 PCB 장기 모니터링, Ocean and Polar Research, In press.
- Choi, S.-D., S.-Y. Baek, and Y.-S. Chang (2007a) Influence of a large steel complex on the spatial distribution (PAHs) determined by passive air sampling using membrane-enclosed copolymer (MECOP), Atmospheric Environment, 41, 6255-6264.
- Choi, S.-D., S.-Y. Baek, and Y.-S. Chang (2007b) Atmospheric levels and distribution of PCBs and PBDEs in the vicinity of an iron and steel marking plant, Atmospheric Environment, In press.
- Cleverly, D., J. Ferrario, C. Byrne, K. Riggs, D. Joseph, and P. Hartford (2007) A general indication of the contemporary background levels of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in the ambient air over rural and remote areas of the United States, Environmental Science and Technology, 41, 1537-1544.
- Cotham, W.E. and T.F. 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.
- 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.
- Finizio, A., D. Mackay, T. Bidleman, and T. Harner (1997) Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols, Atmospheric Environment, 31, 2289-2296.
- Gouin, T., T. Harner, P. Blanchard, and D. Mackay (2005) Passive and active air samplers as complementary methods for investing persistent organic pollutants in the Great Lakes Basin, Environmental Science and Technology, 39, 9115-9122.
- Harner, T. (1998) Polychlorinated naphthalenes and coplanar polychlorinated biphenyls in arctic air, Environmental Science and Technology, 32, 3257-3265.
- Harner, T. and T.F. Bidleman (1998) Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air, Environmental Science and Technology, 32, 1494-1502.
- Harner, T., M. Shoeib, M. Diamond, G. Stern, and B. Rosenberg (2004) Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides, Environmental Science and Technology, 38, 4474-4483.
- Harner, T., M. Shoeib, T. Gouin, and P. Blanchard (2006) Polychlorinated naphthalenes in Great Lakes air: Assessing spatial trends and combustion inputs using PUF disk passive air samplers, Environmental Science and Technology, 40, 5333-5339.
- Helm, P.A. and T.F. Bidleman (2003) Current combustion-related sources contribute to polychlorinated naphthalene and dioxin-like polychlorinated biphenyl levels and profiles in air in Toronto, Canada, Environmental Science and Technology, 37, 1075-1082.
- Jaward, F.M., N.J. Farrar, T. Harner, A.J. Sweetman, and K.C. Jones (2004) Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe, Environmental Science and Technology, 38, 34-41.
- Kim, S.-T. and H.S. Kim (2002) The nationwide NO₂ monitoring with passive sampler in Korea, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 18(E2), 69-77.
- 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.
- Lohmann, R. and G. Lammel (2004) Adsorptive and absorptive contributions to the gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons: state of knowledge and recommended parameterization for modeling, Environmental Science and Technology, 38, 3793-3803.
- Lopez Garcia, A., A.C. Den Boer, and A.P.J.M. De Jong (1996) Determination of non- and mono-ortho-polychlorinated biphenyls in background ambient air, Environmental Science and Technology, 30, 1032-1037.
- Min, Y.K., D.G. Kim, Y.K. Lee, J.Y. Jeong, J.S. Kim, I.K. Lee, Y.H. Jung, G.H. Kim, J.Y. Kim, and C.S. Son (2004) Ambient air monitoring of PCDD/Fs and PCBs in Gyeonggi-do, Korea, Organohalogen Compounds, 64, 2133-2137.
- Pankow, J.F. (1987) Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phase in the atmosphere, Atmospher-

- ric Environment, 21, 2275-2283.
- Pozo, K., T. Harner, M. Shoeib, R. Urrutia, R. Barra, O. Parra, and S. Focardi (2004) Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a North-South transect in Chile, *Environmental Science and Technology*, 38, 6529-6537.
- Pozo, K., T. Harner, F. Wania, D.C.G. Muir, K.C. Jones, and L.A. Barrie (2006) Toward a global network for persistent organic pollutants in air: Results from the GAPS study, *Environmental Science and Technology*, 40, 4867-4873.
- Shoeib, M. and T. Harner (2002) Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology*, 36, 4142-4151.
- Tuduri, L., T. Harner, and H. Hung (2006) Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates, *Environmental Pollution*, 144, 377-383.
- Wania, F. and D. Mackay (1996) Tracking the distribution of persistent organic pollutants, *Environmental Science and Technology*, 30, 390A-397A.
- Xiao, H. and F. Wania (2003) Is vapor pressure or the octanol-air partition coefficient a better descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter?, *Atmospheric Environment*, 37, 2867-2878.
- Yim, B. and S. Kim (2006) Evaluation of an ammonia passive sampler using chamber system. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22(E1), 1-8.