

입자상 PCBs 건식침적량과 입경분포 특성: 1999년 가을 측정

신 혜 정¹⁾ · 김 용 표* · 이 승 목²⁾

이화여자대학교 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원 대기환경과, ²⁾서울대학교 보건대학원

(2009년 12월 4일 접수, 2009년 12월 20일 채택)

Characteristics of the dry deposition fluxes and ambient particle size distributions of PCBs: The measurements on fall, 1999

Hye Jung Shin¹⁾, Yong Pyo Kim* and Seung Muk Yi²⁾

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

¹⁾*Air Quality Division, National Institute of Environmental Research*

²⁾*Graduate School of Public Health, Seoul National University*

(Received 4 December 2009, accepted 20 December 2009)

Abstract

The dry deposition fluxes of particulate polychlorinated biphenyls (PCBs) were measured along with their mass size distributions at Seoul and Incheon in fall in 1999. The dry deposition fluxes of PCBs were in the range of 16.7~62.2 ng/m²/day. The ambient concentrations of particulate PCBs were in the range of 0.07 to 0.20 ng/m³. Generally, the mass size distribution of particulate PCBs shows bi-modal distribution. The mass fraction of PCBs in the fine particle fraction ($D_p < 2.1 \mu\text{m}$) was over than 55% of the total PCBs concentrations. It was found that Seoul and Incheon were not the major source of PCBs emissions in Korea. Based on the comparison with the measurement data in summer, 1999, it is likely that both the dry deposition fluxes and ambient particulate PCBs concentrations were not site-specific.

Key words : PCBs, Dry deposition fluxes, Mass size distribution, Ambient concentration, Source

1. 서 론

오염물질은 자연적 또는 인위적인 발생원으로부터 대기로 방출된 후, 이류나 확산 과정을 통해 수용체로 이동하게 된다. 기상조건 및 오염물질의 물리적, 화학

적 성질에 따라 단거리 및 장거리 수송이 결정되며, 이동 과정에서 물리·화학적 반응에 의한 변환(transformation)과정이나 건식침적(dry deposition) 또는 습식 침적(wet deposition)에 의해 소멸되기도 한다. 지표면에 떨어진 대기오염물질은 여러 경로를 거쳐 수계로 유입되기도 한다. 이러한 일련의 과정들을 거치면서 오염물질이 환경 내에서 순환하게 되는데, 이 가운데에서도 대기 오염물질의 건식침적은 대기 오염

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3277-2832, E-mail : yong@ewha.ac.kr

Table 1. Description of the sampling program in fall, 1999.

Sampling site (abbreviations)	Sampling period	Samplers
Incheon (IC)	11/9~11/13	Dry deposition plate, Cascade impactor
Seoul (SEO)	11/9~11/14	Dry deposition plate, Cascade impactor

물질이 대기에서 지표로 이동하는 중요한 경로이다 (Strachan and Eisenreich, 1988; USEPA, 1994).

PCBs (PolyChlorinated Biphenyls)는 전기 전열성이 좋고, 열에 안정하는 등의 여러 물성의 장점으로 변압기, 콘덴서를 비롯한 여러 산업 분야에 널리 사용되었다 (Yeo *et al.*, 2002; Yeo and Chun, 2005). 그러나 PCBs는 체내에서 암을 유발하거나 호르몬의 정상적인 작용을 방해하는 등과 같이 인체에 위해성을 끼치는 화학물질이다. PCBs에 대한 위해성은 미국에서 1966년에 처음으로 보고가 되었고 (Peter, 1997), 우리나라에서는 환경 호르몬의 위해성이 부각되기 시작한 1998년부터 사회적으로 널리 알려지기 시작하였다. 미국 5대호에서 진행된 연구에 의하면 미시간 호수, 휴론 호수로 유입되는 PCBs 부하량의 각 58%, 63%, 슈피리어 호수로 유입되는 PCBs의 76~89%가 대기 침적에 의한 것으로 밝혀졌다 (USEPA, 1994). 이러한 연구를 비롯하여 자연 수계에 미치는 대기 오염 물질의 영향에 대한 인식이 커지면서 대기 중 입자상 물질의 건식침적에 대한 관심이 고조되어 (Holsen *et al.*, 1991), PCBs의 시·공간적인 분포특성을 파악하고자 하는 연구가 외국에서 활발히 진행되고 있다. 이는 PCBs 자체의 위해성과 관련된 연구이기도 하지만, 또한 PCBs가 넓은 분자량의 영역을 통해 다양한 상으로 존재하는 화합 물질이므로, PCBs의 시·공간적 분포에 대한 연구는 그 외의 다양한 화합물의 대기 중 이동 메커니즘을 이해하는 데 많은 도움을 줄 수 있기 때문이다.

우리나라에서는 PCB에 대한 연구가 많지 않은 실정이다 (예를 들어 Kim *et al.*, 2000; Yeo *et al.*, 2002; Yeo and Chun, 2005). 특히 PCB 침적 관련 연구는 많지 않다 (예를 들어 Shin *et al.*, 2002; Park *et al.*, 2006). Park *et al.* (2006)은 서울에서 1999년 봄에 PCBs의 건식침적량과 입경분포를 측정하였다. Shin *et al.* (2002)은 1999년 여름 국내 7개 지점에서 PCBs의 건식침적과 대기 입경분포를 측정하고, 모델 결과와 측정 결과를 비교하였다.

Table 2. Statistical summary of the meteorological data during the measurement period at the sampling sites.

	11/9-11/14	
	IC	SEO
Wind direction	SE+SSE (51%)	ENE+NE (42%)
Wind speed (m/sec)	8.2	6.4
Avg. temp. (°C)	14.0	14.4

※ Abbreviations for the sites are given in Table 1.

이 논문에서는 1999년 가을 (11월 9~14일)에 서울과 인천에서 건식침적판을 이용하여 입자상 PCBs의 건식침적량을 보고하고, PCBs의 대기 특성을 연구하였다. 이와 함께 다단계 층돌 채취기 (Cascade Impactor)를 이용하여 입경 크기별로 입자상 PCBs의 농도를 측정하여 대기 중 특성을 검토한 결과를 보고하였다. 또한 이 측정 결과를 Shin *et al.* (2002)의 1999년 여름 측정 결과와 비교하여 특성을 검토하였다.

2. 측정 및 분석

2.1 시료 채취장소 및 채취기간

시료 채취는 서울과 인천을 주된 PCBs의 배출원으로 고려하여 두 곳에서 측정하였다. 각 측정지점에서 실시한 시료 채취 일자와 시료 채취기기에 대한 자세한 내용은 Table 1에서 나타내었고, 측정지점별 기상 특성은 Table 2에 제시하였다.

2.2 시료 채취 및 분석

그리스를 얇게 입힌 마일라 세편을 침적판의 상부에 설치한 건식침적판을 사용하여 입자상 PCBs의 건식침적량을 측정하였다 (Figure 1). 건식침적판은 풍향 날개가 달려있어 항상 바람이 불어오는 방향으로 움직이도록 하여, 풍향에 따른 영향을 최소한으로 하도록 고안이 되었다. 또한 날카로운 날 (<10°)을 앞쪽에 달아서 건식침적판의 표면에 항상 층류가 유지

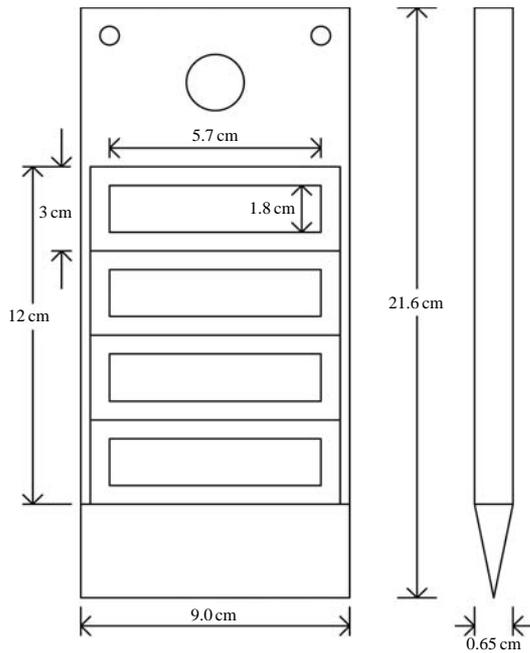


Figure 1. Top and side view of the dry deposition plate for the dry deposition flux measurement.

되도록 하였다(Noll *et al.*, 1990). 건식침적판의 표면은 대기 상태 하의 최소한의 침적 속도를 형성하므로 측정 결과 해석 시 이 점을 유의하여야 한다(Davidson *et al.*, 1985).

다단식 충돌 채취기(Anderson 1 ACFM nonviable ambient particle-sizing sampler)를 사용하여 10 μm 이하 미세 입자의 입경별 농도 분포를 측정하였다. 전 분리기를 사용하여 10 μm 이상의 입자를 분리한 후 10 μm 이하 미세 입자를 6 단계(10~5.8, 5.8~3.3, 3.3~2.1, 2.1~0.65, 0.65~0.43 및 <0.43 μm)로 채취하여 입자의 농도를 측정하였다. 건식침적판에 사용한 것과 같이 그리스를 코팅한 마일라 세편을 채취 매체로 사용하여 입자의 재비산을 방지하였다. 0.43 μm 이하의 마지막 단계에서는 81 mm 유리섬유여과지(Whatman, 301 filter)를 사용하였다. 측정과정에서 입자상 PCBs의 여과지에서의 휘발에 의한 오차(negative artifact)나 기체상 PCBs의 여과지에의 흡착에 의한 오차(positive artifact)가 발생할 가능성이 있으나, 이 연구에서는 이러한 오차는 고려하지 않았다.

입자상 PCBs의 전처리, 분석 및 정도관리는 Shin *et al.* (2002)과 같은 방법을 사용하였다. 입자상 PCBs는 추출, 정제, 농축 과정을 거친 후 내부 표준물질을 주입하여 44가지 PCBs의 이성질체를 분석하였다. PCBs의 정도관리를 위해서 표준용액, 바탕시료, 정확도, 검출한계 등에 대한 주의를 기울였다. 사용한 채취 매체별로 DBOFB는 61.1~124.0%, PCB 103은 59.3~114.0%, PCB 198에 대해서는 84.0~158.0%의 회수율을 보여 미국의 QAPGBMBS(Quality Assurance Plan Green Bay Mass Balance Study)에서 제시한 50~120%를 대부분 만족하는 결과를 보였다. 일부 이 조건을 만족하지 못한 시료의 경우에도 적정 범위를 크게 벗어나지 않았기 때문에, 분석의 오차는 크게 우려하지 않아도 될 것이라고 생각한다. 시료의 준비 과정, 시료 채취 과정에서 발생할 수 있는 오염량 보정을 위해서 현장 블랭크(Field Blank)를 준비하여 분석하였으며, PCBs의 대기 중 농도분포를 측정하기 위한 시료의 경우는 과정 블랭크(Procedure Blank)를 분석하여 실제 시료에서 분석된 PCBs의 질량값을 보정하는데 사용하였다. 검출한계는 각 이성질체가 가지는 표준 편차값의 세 배로 정의하였으며, 건식침적판으로 측정된 PCBs 건식침적량의 검출한계는 7.7 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{day}$, 다단식 충돌채취기로 측정된 PCBs 농도값의 검출한계는 0.004 ng/m^3 이었다(Park *et al.*, 2006).

분석 방법의 정확도 검증을 위해 SRM 1649a Urban Dust(National Institute of Standards and Technology, USA)를 분석한 결과 이성질체별 상대 표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)가 0.004~0.324로 양호하였다. 자세한 분석 방법은 Shin *et al.* (2002)에 제시하였다.

3. 결 과

3.1 입자상 PCBs의 건식침적량

서울과 인천에서 측정된 PCBs 건식침적량은 Table 3에서 보듯이 16.7~62.2 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{day}$ 의 값을 보이고 있다. 본 연구의 결과와 선행연구 등의 결과를 Table 4에 비교하여 나타내었다. Table 4의 1999년 여름 측정 결과(Shin *et al.*, 2002)를 보면 PCBs 건식침적량은 화천에서 최대값을 보였고, 양평과 서울의 경우도 비교적 높은 건식침적량을 보이고 있다. 양평은 PCBs

의 대기 중 농도가 높게 나타난 것과 같이, 인근에서의 국부적 소각에 의해 PCBs의 건식침적량 또한 높게 나타난 것으로 생각한다. 인천과 서울을 주 배출 지역으로 가정해서 측정소 위치를 정한 결과, 인천과

서울의 대기 중 PCBs의 농도도 다른 측정지점에 비해 높지 않고, 건식침적량도 크지 않아 주 배출지역이 아닌 것으로 보인다. 이는 Table 3과 4에서 나타났듯이 서울이 여름에는 농도가 매우 높았으나, 가을에는 농도가 낮고, 인천이 그 반대 경향을 보이는 것에서도 유추할 수 있다.

Table 3. The measured dry deposition fluxes of total PCBs at each site (ng/m²/day).

Sampling site	IC	SEO
Flux	62.2	16.7

Shin *et al.* (2002)의 1999년 여름 결과와 비교하기 위해, 그림들은 본 연구 결과와 1999년 여름 결과를 같이 보였다. PCBs의 건식침적량을 동족체별로 나타

Table 4. Comparison of the measured particulate PCBs dry deposition fluxes with other measurement results.

Location	Flux (ng/m ² /day)	Reference
Urban Chicago, US	274~1918	Eisenreich <i>et al.</i> (1981)
	2800~9700	Holsen <i>et al.</i> (1991)
	4270~9270	Lee (1991)
Rural Chicago, US	137~1370	Eisenreich <i>et al.</i> (1981)
Great Lakes, US	55~411	Eisenreich <i>et al.</i> (1981)
Lake Superior, US	8	Baker and Eisenreich (1990)
Lake Michigan, US	1.2~2.4	Swackhamer and Armstrong (1986)
Marine/Remote, US	0.5~55	Eisenreich <i>et al.</i> (1981)
Pinconning, US	9.3~24.7	McClure (1976)
Delaware, US	2.0~76	Totten <i>et al.</i> (2006)
Seoul, Korea	130.8	Shin <i>et al.</i> (2002)
Incheon, Korea	18.1	
Dukjuk Island, Korea	62.8	
Yangsuri, Korea	32.0	
Yangpyung, Korea	121.6	
Hwacheon, Korea	168.4	
Chungju, Korea	48.7	
Seoul, Korea	159.8~607.4	Park <i>et al.</i> (2006)

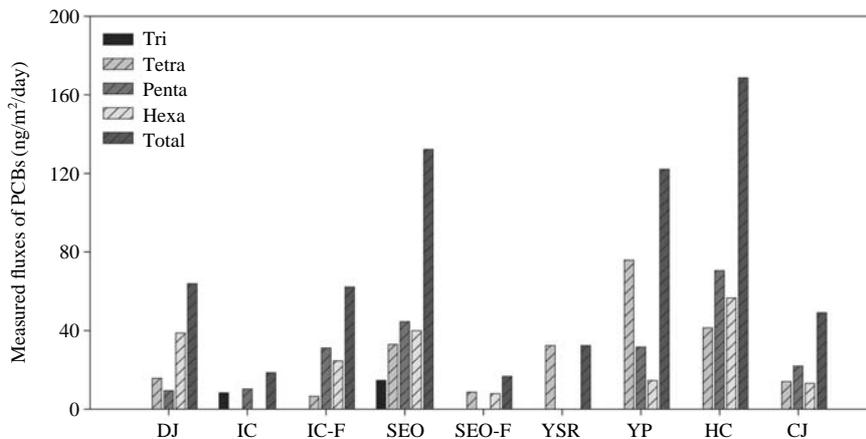


Figure 2. Histogram of the measured dry deposition fluxes of the total and homologous particulate PCBs. DJ: Dukjuk Island, YSR: Yangsuri, YP: Yangpyung, HC: Hwacheon, and CJ: Chungju.

낸 것을 보면(Figure 2), 분석 대상 동족체 중 가장 분자량이 낮아서 미세입자나 기체상에 가장 우세하게 존재하는 tri-CBs의 경우가 가장 낮은 건식침적량을 보이고 있다. Tri-CBs의 경우는 입자상 PCBs의 농도에서도 낮은 농도를 나타냈으며, 입자상 물질과 결합시 주로 미세입자에 결합해 낮은 건식침적 속도를 가지므로 건식침적량이 작게 나타난다고 생각한다. 이

에 반해서 penta-CBs, hexa-CBs가 가장 큰 건식침적량을 보이고 있다. 이는 주로 조대입자에 높은 농도로 나타나는 동족체이므로 조대 입자의 높은 건식침적속도에 의해서 건식침적량이 크게 나타나는 것으로 보인다.

Table 5. The ambient concentration of total PCBs in the fine and the coarse particle fractions.

Total PCB concentrations (ng/m ³)	Site		
	IC (11/9~13)	SEO (11/9~14)	
Fine particle			
Filter	< 0.43	ND	0.025
7th stage	0.43~0.65	0.028	0.052
6th stage	0.65~2.1	0.041	0.035
Coars particle			
4th stage	2.1~3.3	ND	0.037
3th stage	3.3~5.8	ND	0.031
1th stage	5.8~10.0	ND	0.023
Total	< 10.0	0.069	0.203
Fine particle fraction (%)		100.0	55.2
Coarse particle fraction (%)		0.0	44.8

ND: Not detected

Table 4의 외국 결과를 보면, 미국 내에서 측정된 건식침적량 또한 측정 장소와 시기별로 큰 편차값을 보이고 있다. 미국의 경우 시카고의 도심 지역(274~9700 ng/m²/day)과 외곽 지역(137~1370 ng/m²/day)의 값은 본 연구에서 측정된 값(16.7~168.4 ng/m²/day)보다 상당히 높은 PCBs의 건식침적량을 보이고 있다. 그러나 5대호에서 측정된 값(55~411 ng/m²/day) 및 Delaware에서 측정된 값(2.0~76)은 본 연구의 결과와 다소 유사하였다.

3. 2 입자상 PCBs 농도 특성

입자상 PCBs의 입경별 농도를 Table 5에 제시하였다. 측정지점별 입자상 PCBs의 총 농도는 인천과 서울에서 각각 0.069 ng/m³, 0.203 ng/m³이었다. Table 6에서 보인 바와 같이 본 연구에서 측정된 입자상 PCBs의 농도는 국내의 다른 지역에서 측정된 총 PCBs 농도와 유사한 값을 보이나, 총 PCBs의 대부분이 기체상으로 존재하는 것을 고려하면 본 연구의

Table 6. Comparison of the measured ambient PCBs concentrations.

Location	Period	Concentration (ng/m ³)	Phase	Reference
Incheon, Korea	1999.11	0.069	Particle	This study
Seoul, Korea	1999.11	0.203	Particle	
Yangsuri, Korea	1999.8	0.222	Particle	Shin <i>et al.</i> (2002)
Yangpyung, Korea	1999.8	0.739	Particle	
Incheon, Korea	1999.8	0.149	Particle	
Seoul, Korea	1999.8	0.050	Particle	
Gwangyang/Yecheon/ Bucheon, Korea	1999.11	0.005~0.047	Particle	Kim <i>et al.</i> (2000)
Ansung, Korea	2001~2002	0.007	Particle	Yeo <i>et al.</i> (2005)
UK	1993	0.48~2.47	Particle	Halsall <i>et al.</i> (1994)
Rome, Italy	1994	0.11~14	Particle	Turri-Baldassarri <i>et al.</i> (1994)
Southern Taiwan	1996	4.51	Particle	Chen <i>et al.</i> (1996)
Canadian Arctic	1997	2.7~16	Particle	Hung <i>et al.</i> (2001)
Gwangyang/Yecheon/ Bucheon, Korea	1999.11	0.215~1.145	Gas	Kim <i>et al.</i> (2000)
European 22 Countries	2002	0.02~1.7	Gas	Jaward <i>et al.</i> (2004)
Gwangyang, Korea	1999.11	0.26	Gas+Particle	Kim <i>et al.</i> (2000)
Yecheon, Korea	1999.11	0.22	Gas+Particle	
Bucheon, Korea	1999.11	1.19	Gas+Particle	
Seoul, Korea	1999.7~2000.1	0.065 (0.030~0.137)	Gas+Particle	Yeo <i>et al.</i> (2002)

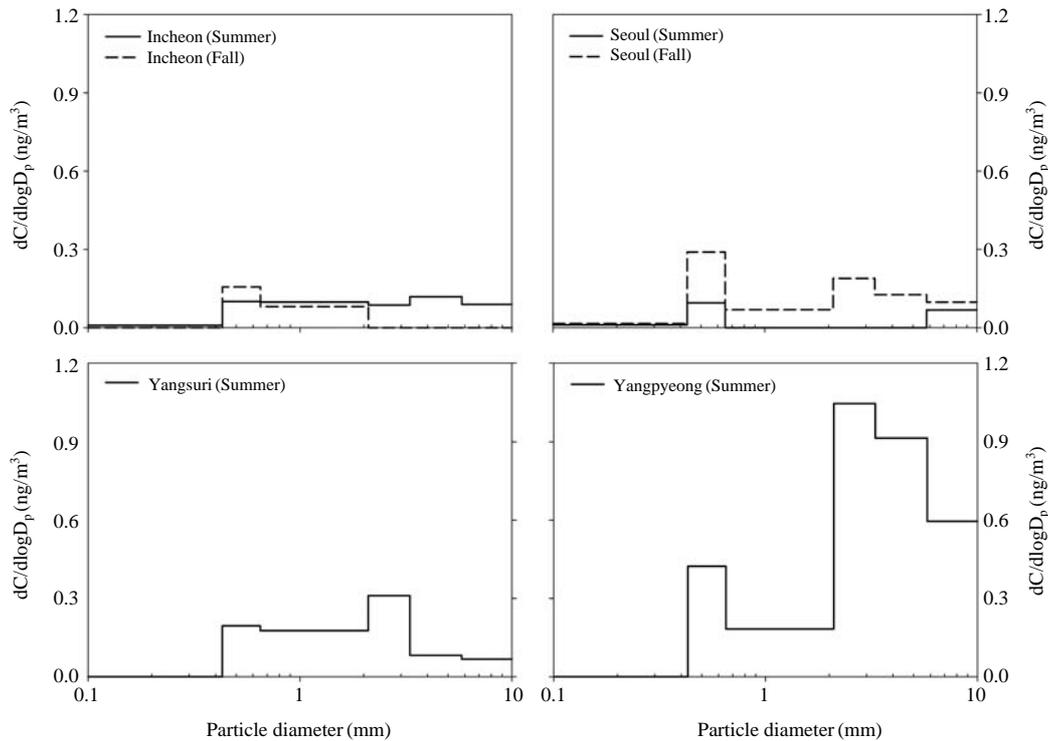


Figure 3. The measured ambient size distributions of total PCBs at the sampling sites.

입자상 PCBs 농도가 비교적 높게 나타났다. 그러나 국외의 도심지역 및 북극에서 측정된 입자상 PCBs 농도보다 낮은 값을 보였다.

일반적으로 기체상으로 존재하는 PCBs의 경우 온도에 따른 증기압의 변동에 따라 대기 중 농도가 여름에는 높고, 겨울철에는 낮은 뚜렷한 계절적인 특성을 보인다(Mark *et al.*, 2000; Yeo *et al.*, 2002). 그러나 기체상 PCBs와 달리 입자상 PCBs 농도 측정결과는 뚜렷한 계절적 변동 특성을 나타내지는 않았다. 이러한 현상은 입자상 PCBs의 계절적인 농도의 변이를 연구한 결과들에서 계절이나 온도에 따른 PCBs의 농도 변화는 관찰되지 않았다는 선행 결과와 일치하고 있다(Eisenreich and Strachan, 1992). 이의 원인은 명확하지 않으며, 앞으로의 연구가 필요하다.

시료채취가 이루어졌던 인천 남동구 지역은 PCBs를 첨가물로 이용하는 사업체 수가 전체 제조업의 2.6%를 차지하고, 인천 전역의 PCBs 첨가물 사용 업체수의 25.8%가 분포하는 공업지역이다(Incheon,

1998). 현재 국내에서는 유해화학물질관리법에 의해 PCBs 및 이를 0.005% 이상 함유한 혼합물질의 사용, 제조, 수입이 금지된 상태이지만 과거에 대기 중에 기체상으로 방출된 PCBs는 입자상 물질에 흡착하여 존재할 수 있으며(Sodergen, 1972), 입자상 물질과 함께 부유하여 존재하다가 습식이나 건식침착에 의해서 지표면이나 수계로 유입된다. 지표면에 떨어진 PCBs는 재비산에 의해 다시 대기 중으로 방출되고, 수계로 유입된 PCBs는 준설 작업 등에 의해서 다시 대기로 재방출되는 순환과정을 거쳐서 PCBs가 계속해서 환경계를 순환하게 되므로, 인천 지역의 대기 중 입자상 PCBs의 농도가 비교적 높게 나타날 것이라 예측하였으나 측정된 인천의 PCBs 농도는 그다지 높지 않았다. 측정기간 전날의 강우에 의한 세정효과로 인해 대기 중 입자상 물질의 농도가 감소하였고, 과거에 방출되었던 PCBs가 지속적으로 지역 내 환경계 내에서 순환함과 동시에 중·장거리 수송에 의한 인근 지역으로 이동하였기 때문으로 판단된다.

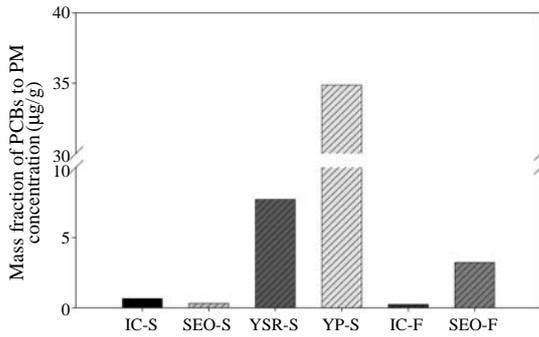


Figure 4. Mass fraction of the particulate PCBs to the PM₁₀ particle mass concentration (PM) at the sampling sites.

3.3 입자상 PCBs의 입경별 농도분포 특성

측정지점별 입자상 PCBs의 입경별 분포 특성을 1999년 여름 결과와 같이 Figure 3에 나타내었다. 모든 측정지점의 10µm 이하의 입자 영역에서 전형적인 도시 대기의 입자 분포 특성과 같이 두 개의 피크가 나타나는 공통성을 보였다. 모든 지점에서 미세입자 영역인 0.43~0.65µm 범위에서 피크를 보이고, 조대입자 영역에서는 인천을 제외한 세 측정지점에서 2.1~3.3µm 범위에서 피크를 보였다. 인천의 경우는 3.3~4.8µm 범위에서 조대입자 영역의 피크가 나타났다. 양평의 경우 2.1µm 이상 조대입자 영역의 농도가 급격히 증가하는 경향을 보이는데, 이는 앞서 설명한 바와 같이 인위적인 발생원에 의해 입자상 PCBs가 직접적으로 대기로 배출되었기 때문이다. 해당 지역의 PM₁₀에 결합하고 있는 입자상 PCBs의 질량비를 계산하여 나타낸 Figure 4에서도 양평의 값이 34.9µg/g로 다른 지점 평균값의 10배 이상이었다. 이는 양평 지역의 일반적인 PCBs 분포 특성이라 볼 수 없으므로 이를 고려하여 자료를 해석하였다.

Table 5와 Figure 5에서 보듯이 평균적으로 10µm 이하 입자에 존재하는 PCBs의 반 이상이 2.1µm 이하의 미세입자 영역에 분포하고 있다. Shin *et al.* (2002)의 연구 결과에 의하면 입자상 PCBs의 98.0wt% 이상이 10µm 이하의 입자에 존재하므로 전체 대기 중에 존재하는 입자상 PCBs의 65.6wt% 이상이 2.1µm 이하의 미세입자 영역에 분포한다고 할 수 있다. 이는 도심지역에서 2차적으로 생성되는 입자상 물질(주로 미세입자)에 PCBs와 같은 반휘발성 유기물질(SOCs,

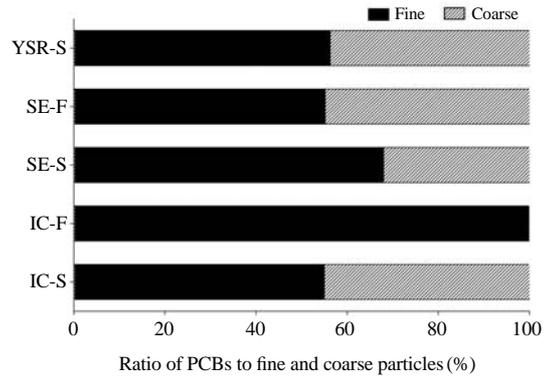


Figure 5. The ratio of PCBs in fine and coarse particle fractions.

Table 7. The PCB congeners analyzed in this study (IUPAC Numbers grouped by homologues).

Group	Congeners
Tri	17+15 (17), 16+32 (16), 25, 31+28, 20+33+53
Tetra	45, <u>52</u> , 49, 41+64 (41), <u>74</u> , 70, <u>60+56</u> (56)
Penta	66+95 (95), 90+ <u>101</u> (101), <u>99</u> , 87+ <u>115</u> (87), 77+ <u>110</u> (110), <u>118</u>
Hexa	<u>151</u> , <u>123</u> +149 (149), <u>132+153+105</u> (153), <u>160+138</u> (138)
Hepta	<u>129+126+178</u> (178), <u>202+171+156</u> (171), <u>180</u>

Underlined congeners belong to the most toxic group.

Semivolatile Organic Compounds)이 주로 분포한다는 연구 결과와 일치한다(Pankow *et al.*, 1997). 도심에서 발생하는 입자상 물질은 무기물질과 비결정질의 유기탄소로 이루어져 있는데, SOCs가 입자상 물질로 상분포를 할 때는 흡착뿐만 아니라 입자의 유기탄소 부분으로의 흡수가 주로 일어나게 된다. 이러한 메커니즘으로 인해 미세입자로의 PCBs 상분포 계수가 더 증가하여 도심의 미세입자에는 PCBs와 같은 SOCs의 함량이 조대 입자에 비해 상대적으로 클 수 있다(Pankow *et al.*, 1997).

3.4 입자상 PCBs의 이성질체별 분포 특성

PCBs는 치환된 염소의 개수와 위치에 따라 이성질체 종류가 많을 뿐 아니라 독성 정도도 다르게 나타나며 특히 3,3', 4,4', 5,5'에 염소가 치환된 이성질체가 가장 유독하다. 따라서 본 연구에서 채취한 입자상

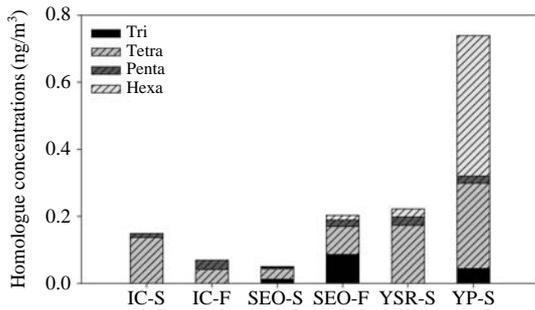


Figure 6. Comparison of the ambient PCBs homologue concentrations at each site.

PCBs의 농도를 동족체별로 분류하였다. 본 연구에서 분석한 PCBs 중 3,3', 4,4', 5,5'에 염소가 치환된 이성질체를 Table 7에 나타내었다. 본 연구에서 분석한 이성질체를 염소가 치환된 위치에 따라 구분한 결과, 염소의 치환된 개수에 따라 비례적으로 3,3', 4,4', 5,5'의 위치에 염소가 치환된 이성질체의 수가 증가하였다. 즉, PCBs를 치환된 염소의 수에 따라 동족체별로 구분하여 농도를 살펴보는 것은 PCBs의 크기별 분포와 함께 PCBs가 생태계 내에서 존재하면서 미칠 수 있는 유해성 특성을 파악하는 데 중요한 부분이다.

PCBs는 일반 대기의 열역학 조건에서는 95% 이상이 기체상으로 존재하지만(Murphy and Rzeszutko, 1997), 기체상 PCBs가 대기 중에서 증기압, 대기의 온도, 대기 중에 존재하는 입자상 물질의 성질이나 양에 따라 일부 입자상으로 상분포하여 존재할 수도 있다. 대부분 낮은 분자량의 PCBs(di-, tri-, tetra-chlorinated homologs)는 높은 증기압 때문에 기체상으로 주로 존재하지만 치환된 염소의 수가 증가함에 따라, 증기압이 감소하여 입자에 분포하려는 경향이 커진다(Yucel, 1997). 입자상 PCBs의 농도를 구성하고 있는 동족체를 보면, 염소가 3개 치환된 tri-CBs부터 염소가 6개 치환된 hexa-CBs까지 발견할 수 있었다. 주로 기체상으로 존재하는 tri-CBs와 tetra-CBs가 입자상에서도 비교적 높은 농도를 나타내었다. 이는 기체상의 PCBs가 그리스(grease)에 의해서 채취되었거나 또는 입자상 물질에 결합하고 있던 기체상이 입자상과 같이 침적하여 낮은 분자량의 PCBs가 시료에서 검출된 것으로 판단된다.

Figure 6은 입자상 PCBs의 동족체별 농도를 1999

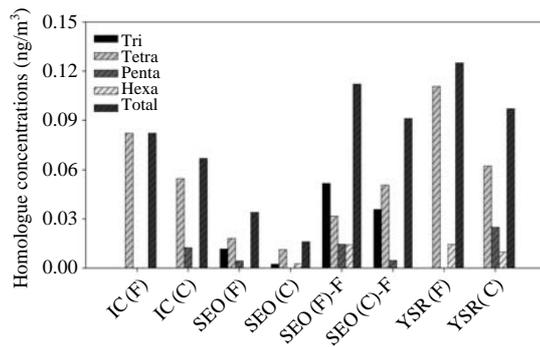


Figure 7. Comparison of the PCBs homologue concentrations in fine (F) and coarse (C) particle fractions.

년 여름과 가을 것을 모두 포함하여 측정지점별, 계절별로 나타내었다. 선행연구 결과에 의하면 대기 중 PCBs는 tri-, tetra-, penta-CBs가 높은 농도 수준을 나타낸다(Manchester-Neesvig and Andren, 1989). 본 연구에서는 대부분의 지역에서 염소가 4개 치환된 tetra-CBs 동족체가 가장 높은 농도를 나타냈으며, 양평에서는 hexa-CBs의 농도가 가장 높게 나타났다. 이러한 경향도 앞서 설명한 바와 같이 소각에 의한 직접적인 입자상 PCBs의 배출에 의한 영향으로 판단된다. Figure 7에 미세입자와 조대입자 영역에서의 PCBs 동족체별 분포를 나타내었다. 주로 기체상으로 존재하는 tri-, tetra-CBs는 미세입자에 더 높은 농도로 존재하고 있었다. 이는 미세입자 영역에서는 기체상 물질의 입자상으로의 응축이 일어나기 때문인 것으로 판단되어진다.

4. 결 론

입자상 PCBs의 건식침적량을 1999년 가을(11/9~14, 1999)에 2개 지역(서울, 인천)에서 측정한 결과 16.7~62.2 ng/m²/day로 나타났다. 동족체별로 건식침적량을 분류해본 결과 tri-CBs가 가장 낮은 건식침적량을 보이고 penta- 및 hexa-CBs가 상대적으로 높은 건식침적량을 보였다.

입자상 PCBs의 농도는 0.069~0.203 ng/m³이었다. 입자상 PCBs의 입경분포는 두 측정지점에서 도시대기의 전형적인 입자 분포 특성과 같은 이산형 분포

특성을 보였으며, 2.1 μm 이하 입자에 전체 PCBs의 반 이상 분포하였다. 이는 미세입자의 유기 탄소 부분으로 PCBs가 선택적으로 흡착 또는 흡수되어 나타난 결과라고 생각한다. 대기 중 입자상 PCBs는 주로 염소가 3개 치환된 tri-CBs부터 염소가 6개 치환된 hexa-CBs까지 발견되었고 이 중 염소가 4개 치환된 tetra-CBs가 가장 높은 농도 수준을 보였다.

이 측정 결과를 1999년 여름철에 측정한 입자상 PCBs의 농도 및 건식침적량과 비교한 결과 입자상 PCBs의 농도 및 건식침적량은 계절적 변동을 보이지 않았다. 또한 측정 지점별로 측정결과의 편차가 크고 일정한 경향성을 보이지 않았다. 이는 현재 PCBs의 대기 중 분포에 영향을 미칠 정도의 주된 배출원이 존재하지 않기 때문에 측정지점에 따른 국지적인 영향이 크게 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 본 연구 결과는 가을에 1회만 측정되어, 대표성에 문제가 있는 것은 사실이나, Shin *et al.* (2002)의 1999년 여름 결과와 같이 비교하여 지역적 분포를 파악하는 데에는 충분한 자료로 판단된다.

앞서 언급한 바와 같이 대기 중에 존재하는 PCBs의 경우 주된 배출원이 존재하지 않아 뚜렷한 지역적 특성을 보이지 않는 것이라 판단이 되며 향후 본 연구의 측정값과 기체상/입자상 분배모델, 다매체 모델 등을 이용하여 추정된 기체상과 입자상 PCBs의 농도 분포 및 수체나 토양에서 휘발에 의해 대기 중으로 유입되는 2차 배출량 등을 이용하여 이에 대해 확인하고 평가해볼 수 있을 것이라 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 작성되었음(No. 2009-0066341, No. 2009-0093459).

참 고 문 헌

Baker, J.E., and Eisenreich, S.J. (1990). Concentration and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior, *Environmental Science Technology*, 24, 342-352.

Chen, S.J., Hsieh, L.T., and Hwang, P.S. (1996). Concentration, phase distribution, and size distribution of atmospheric polychlorinated biphenyls measured in southern Taiwan, *Environmental International*, 22(4), 411-423.

Davidson, C.I., Lindberg, S.E., Schmidt, J.A., Cartwright, L.G., and Landis, L.R. (1985). Dry deposition of sulfate onto surrogate surface. *J. Geophysical Research*, 90, 2123-2130.

Eisenreich, S.J. (1981) Atmospheric pollutants in natural water, Ann Arbor Science Publisher, Inc.

Eisenreich, S.J., and Strachan, W.M.J. (1992). Estimating atmospheric deposition of toxic substances to the Great Lakes, A Workshop held at the Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, Canada.

Halsall, C.J., Alcock, R.E., Harris, C.A., Johnston, A.E., Lead, W.A., Sanders, G., and Jones, K.C. (1994). Contamination of environmental samples prepared for PCB analysis, *Environmental Science Technology*, 28(11), 1838-1842.

Holsen, T.M., Noll, K.E., and Lee, W. (1991). Dry deposition of polychlorinated biphenyls in urban areas, *Environmental Science Technology*, 25, 1075-1081.

Hung, H., Halsall, C.J., Blanchard, P., Li, H.H., Fellin, P., Stern, G., and Rosenberg, B. (2001). Are PCBs in the Canadian Arctic atmosphere declining? Evidence from 5 years of monitoring, *Environmental Science Technology*, 35, 1303-1311.

Incheon, (1998). Industrial census of Incheon, www.metro.incheon.kr, Korea.

Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J., and Jones, K.C. (2004). Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe, *Environmental Science Technology*, 38, 34-41.

Kim, E.J., Oh, J.E., Choi, J.S., and Jang, Y.S. (2000). Concentration and patterns of polychlorinated biphenyls in the atmosphere, *Proc. Korean Society Atmospheric Environment*, 31:332-333.

Lee, J.I., and Lee, W.S. (1999). PCBs (PolyChlorinated Biphenyls), *Handbook of Environmental Science, National Institute of Environmental Research*, Vol. 2, pp. 86-95.

Lee, W.J. (1991) The determination of dry deposition velocities for gases and particles, Ph. D. Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL., USA.

Manchester-Neesvig, J.B., and Andren, A.W. (1989) Seasonal variation in the atmospheric concentration of polychlorinated biphenyl congeners, *Environmental*

- Science Technology*, 23(9), 1138-1148.
- Mark, L.G., Joseph, V.D., Clyde, S., and Kery, C.H. (2000). Regional spatial and temporal interpolation of atmospheric PCBs: Interpretation of Lake Michigan mass balance data, *Environmental Science Technology*, 34, 1833-1841.
- McClure, V.E. (1976). Transport of heavy chlorinated hydrocarbons in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 10(13), 1223-1229.
- Murphy, T.J., and Rzeszutko, C.P. (1997) Precipitation inputs of PCBs to Lake Michigan, *J. Great Lakes Research*, 3, 305-312.
- Noll, K.E., Yeun, P., and Fang, K.Y. (1990). Atmospheric coarse particulate concentrations and dry deposition fluxes for ten metals in two urban environments, *Atmospheric Environment*, 24A, 903-908.
- Pankow, J.F., Liang, C., Odum, J.R., and Seinfeld, J.H. (1997). Gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to model inorganic, organic, and ambient Smog aerosols, *Environmental Science Technology*, 31, 3086-3092.
- Park, S.S., Shin, H.J., Yi, S.M., and Kim, Y.P. (2006). Measurement of atmospheric dry deposition and size distribution of particulate PCBs in 1999 at Seoul, *J. Korean Society Atmospheric Environment*, 22, 35-43.
- Peter, M. (1997). Comparison of long and short term dry deposition measurement of PCBs, Ph. D. Thesis. Illinois Institute of Technology, Chicago, IL., USA.
- Shin, H.J., Park, S.S., Yi, S.M., and Kim, Y.P. (2002). Spatial distributions of particulate PCBs concentrations and their dry deposition fluxes in Korea, *J. Korean Society Environmental Engineering*, 24, 1731-1742.
- Sodergen, A. (1972). Transport, distribution and degradation of chlorinated residues in aquatic model ecosystems, *Oikos*, 23, 30-41.
- Strachan, W.M.J., and Eisenreich, S.J. (1988). Mass balancing of toxic chemicals in the Great Lakes: The role of atmospheric deposition, *The workshop on the estimation of atmospheric loadings of toxic chemicals to the Great Lakes Basin*, Windsor, Ontario, Canada.
- Swackhamer, D.L., and Armstrong, D.E. (1986). Estimating of the atmospheric and nonatmospheric contributions and losses of polychlorinated biphenyls for Lake Michigan on the basis of sediment records of remote lakes, *Environmental Science Technology*, 20(9), 879-883.
- Totten, L.A., Panagadan, M., Eisenreich, S.J., Cavallo, G.J., and Fikslin, T.J. (2006). Direct and indirect atmospheric deposition of PCBs to the Delaware river watershed, *Environmental Science Technology*, 40, 2171-2176.
- Turri-Baldassarri, L., Carere, A., di Domenico, A., Fuselli, S., Iacovella, N., and Rodriguez, F. (1994). PCDD, PCDR, and PCB contamination of air and inhalable particulate in Rome, *J. Analytical Chemistry*, 348, 144-147.
- USEPA (1994). Deposition of air pollutants to the great waters, United States Environ. Prot. Agency Report, USA.
- Yeo, H.G., Choi, M.G., Chun, M.Y., Kim, T.W., and Sun, O.Y. (2002). Temperature dependence of PCBs in urban area of Seoul City, *J. Korean Society Atmospheric Environment*, 18, 193-201
- Yeo, H.G., and Chun, M.Y. (2005). Concentration and seasonal variation of particle PCBs in air, *J. Korean Society Atmospheric Environment*, 21(E1), 13-21
- Yucel, T. (1997) Modification and evaluation of a water surface sampler to investigate the dry deposition and air water exchange of Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Ph. D. Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL., USA.