

단일 구획상자모델을 이용한 PCBs의 대기 중 거동 해석에 관한 연구

김 정 수

청주대학교 환경공학과

(2006년 5월 11일 접수, 2006년 7월 4일 채택)

A Study on Analysis of Atmospheric Behavior of PCBs by an One-compartment Box Model

Kyoung-Soo Kim

Department of Environmental Engineering, Cheongju University

ABSTRACT : To analyze atmospheric fate of PCBs in the Kanto region, Japan, an one-compartment box model was used and the relationship between behavior of each PCB homologue and air temperature was simulated. In addition, the emission rates and the deposition fluxes in the overall Kanto region were estimated by the model. The total emission rate and deposition flux was 3,320 kg/yr and 1,480 kg/yr, respectively. The contribution of advection was ranged from 22 to 38% among elimination processes(advection, dry & wet deposition and degradation) of PCBs from atmosphere. The rates of degradation(OH radical process) for PCBs in the Kanto region would be negligible. This study showed that one-compartment box model can be available to understand the overall atmospheric behavior of PCBs.

Key Words : Kanto Region of Japan, Ambient Air, PCB, One-compartment Box Model

요약 : 일본 관동지역을 대상으로 PCBs의 대기 중 거동을 해석하기 위해 단일 구획상자모델을 사용하였으며, 대기 중 기온과 PCBs의 각 동족체의 거동사이의 관계를 시뮬레이션하였다. 또한 모델을 이용하여 대상 지역에 있어서의 PCBs의 연간 배출량과 침적량을 추산하였으며, 연간 배출량은 3,320 kg, 연간 침적량은 1,480 kg으로 예측되었다. 대기 중 PCBs의 제거기작(이류, 건성-습성 침적 및 반응) 중 이류의 기여는 전체의 약 20~38%로 나타났으며, OH라디칼 반응에 의한 감소는 무시할 정도로 작았다. 본 연구에서 사용한 단일 구획상자모델이 대기 중 PCBs의 거동을 이해하는데 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

주제어 : 일본 관동지역, 환경대기, PCB, 단일 구획상자모델

1. 서 론

PCBs(Polychlorinated Biphenyls)의 주요 발생원으로서 과거에 사용된 PCBs 제품의 분실 및 파손 등으로 인한 유출이나, 보관 중인 제품으로부터의 휘발 등이 있으며 소각 등 연소과정을 통해서도 환경 중으로 배출되어, 다양한 환경 매질에 존재하게 된다.^{1,2)} 발생원에서 배출된 PCBs와 같은 반휘발성 유기오염물질은 주로 대기를 통하여 발생원에서 환경매질로 이동하기 때문에 이들 화합물의 거동을 이해하기 위해서는 대기에서의 거동을 이해하는 것이 중요하며, 대기 중 거동을 이해하는 것은 위해성 평가나 효과적인 발생원 제어 방법의 예측 등에 있어서 중요하다 할 수 있다.

스톡홀름 협약 이후 대부분의 국가에서 다이옥신에 대한 배출량 조사를 활발하게 시행하고 있으나 PCBs에 대해서는 명확하게 보고되어 있지 않으며 연구 조사가 가장 활발한 일본도 2003년에 처음으로 PCBs에 대한 인벤토리 조사결과가 보고되었다.³⁾ 따라서 현 시점에서 PCBs가 환경 중으로 유

입되는 양에 대한 조사는 발생량 조사 결과를 통해서도 파악할 수 없기 때문에 매스밸런스 모형 등을 이용하여 그 유입량을 추정하는 방법들이 시도되고 있다.

본 연구의 대상 지역인 관동(Kanto)지역은 일본의 수도권 동경 지역을 포함해서 주변의 6개 현을 포함하고 있다. 관동 지역은 주변이 산과 바다로 둘러싸여 있는 작은 평야지대를 이루고 있기 때문에 하나의 폐쇄계로 생각할 수 있으며, 예로부터 많은 산업 및 경제활동이 이루어진 지역으로 일본의 다른 지역에 비해 농도가 높아 대기 중 거동을 파악하기 쉽다는 점 등으로 인해, 관동 지역 전체를 하나의 상자모델로 생각하는 단일 매질 모델을 적용하였다.

관동지역의 대기 중 PCBs의 거동은 건성 및 습성 침적, 대기 중에서의 반응에 의한 손실, 주변 지역으로부터의 이동 등에 의해 결정되어지게 된다. PCBs의 건성 침적, 습성 침적 및 분해는 가스상과 입자상에 따라서 달라지게 되며, 가스-입자의 분배는 대기의 기온에 의존하게 되기 때문에 PCBs의 대기 중 거동 또한 기온에 의존하게 된다.

이전 연구⁴⁾에서 대기를 대상으로 PCBs 동족체별 가스 및 입자상 물질의 농도 및 거동에 있어서의 기온과의 관계 등을 조사하여, 동족체별 대기 거동을 특성화할 수 있는 파라메타를 얻었다. 본 연구에서는 여기에 추가적으로 대기 중 PCBs

† Corresponding author

E-mail: kkyoungsoo@cju.ac.kr

Tel: 043-229-8577

Fax: 043-229-8569

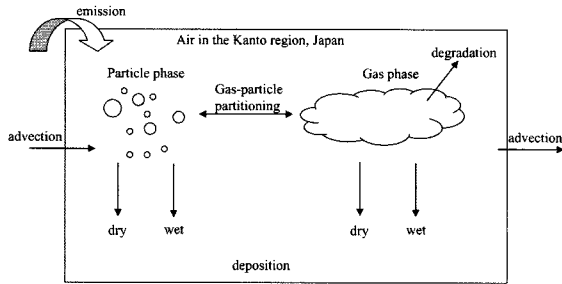


Fig. 1. One-compartment box model of the atmospheric behavior of PCBs.

의 입경별 분포 및 건성-습성 침적에 관한 파라메타를 측정 하였으며, 이러한 파라메타들은 환경 모델 시뮬레이션에 필요한 인자들이다. PCBs 등의 반휘발성화합물은 기온변동에 의해 그 거동이 크게 달라지게 되기 때문에 그 영향을 고려하는 것은 중요하며, 매스밸런스를 추정하기 위해서는 건성 및 습성 침적속도, 대기 중 분해 속도 및 상자 외부로부터의 이류속도를 파악하는 것이 필요하다. 김⁴⁾의 연구에서와 같이 대기 중 PCBs는 동족체별로 기온의존성이 크게 다르기 때문에 본 연구에서도 동족체별 거동을 해석하였다.

본 연구에서는 이들 파라메타의 정보를 기초로, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 단일 구획 상자 모델을 이용하여 일본 관동 지역을 대상으로 대기 중 PCBs의 거동을 예측하였으며, 대상 지역으로 PCBs의 오염부하량 및 침적량을 예측하였다.

2. 모델

2.1. 모델의 구조

Fig. 1에 본 연구에서 적용한 단일 구획 상자 모델을 묘사하였다. 상자의 범위는 관동지역을 나타내고 있으며, 동경도를 비롯하여 6개의 현(카나가와, 치바, 사이타마, 군마, 토치기 및 이바라키)을 포함하고 있으며 약 32,400 km²이다 (Table 1).

모델에서 PCBs의 거동은 가스상과 입자상 물질의 건성 및 습성 침적, 분해 및 이류로 구성되어 있으며, 가스-입자 분배는 대기 기온에 따라 변화한다. 김⁵⁾은 환경 중 PCBs의 거동은 이성질체(Isomer)별로는 유사하며 동족체별로 다르다고 보고하고 있으며, 대기 중 PCBs의 9~10염소화물의 농도는 매우 낮아 무시할만한 수준에 있기 때문에 모델 계산의 단순화를 위해 3염소화물~8염소화물만을 고려하였다.

모델의 대상인 관동지역에 대한 기상자료 등의 환경 파라메타는 Ogura 등⁶⁾의 자료를 이용하였다.

2.2. 모델에 사용된 방정식 및 파라메타

2.2.1. 관동 지역의 대기 중 PCBs 농도

현재 일본에서는 환경성에 의해 매년 환경 중 다이옥신류 조사결과가 공개되고 있다. 그러나, 대부분의 데이터는 독성 등가계수(TEF)가 정해져 있는 17개의 다이옥신 이성질체와 12개의 dioxin-like PCBs에 대한 자료뿐이며, 동족체별 농도는 보고되고 있지 않기 때문에, 본 연구에서는 환경성에서

Table 1. Environmental parameters in Kanto region of Japan

Parameter	Symbol	Value
Area of the Kanto region		32,400 km ²
Width of air component	w	180,000 m
Length of air component	L	180,000 m
Height of air component	h	400 m
Fraction of area		
Needle-leaved forests		24%
Broadleaved forests		20%
Grassland, fields, and pastures		13%
Land for building		12%
Paddy fields		11%
Rivers, lakes, and marshes		4%
Others		15%
TSP concentration	TSP	53.1 µg/m ³
Air concentration of the OH radical	C _{OH}	9.70×10 ⁵ molecule/cm ³
Wind speed		
Annual average	u	3.7(1.8-6.64) m/s
24 h vector annual average	u _{ave}	2.6(0.81-5.30) m/s
24 h vector summer average	u _{ave}	2.5(0.78-5.2) m/s
24 h vector autumn average	u _{ave}	2.5(0.63-4.6) m/s
24 h vector winter average	u _{ave}	3.0(0.86-6.0) m/s
24 h vector spring average	u _{ave}	2.6(0.93-5.3) m/s
Ambient temperature		
Summer average	T	24.1(17.5-25.7) °C
Autumn average	T	12.3(5.4-14.8) °C
Winter average	T	5.6(-2.2-8) °C
Spring average	T	17.8(11.5-19.5) °C
Rain rate		
Annual average	Rain	125(95-173) mm/month
Summer average	Rain	184(139-329) mm/month
Autumn average	Rain	98(50-161) mm/month
Winter average	Rain	75(38-127) mm/month
Spring average	Rain	142(100-184) mm/month

발표한 모니터링 자료와 김⁴⁾이 보고한 자료를 기초로 하여, 대기 중 12개의 dioxin-like PCBs 농도와 PCBs 총 농도와 상관관계로부터 회귀식(총 농도 = 35.07 × dioxin-like PCBs + 140.5, R²=0.64)을 유도하고, 관동지역 70~90개 지점의 dioxin-like PCBs 농도를 사용하여 총 농도를 예측하였다. 또한 연간 대기 중 PCBs 동족체 간의 조성이 크게 변동되지 않는 점과 일본 각지의 dioxin-like PCBs 이성질체 조성과 김의 연구결과가 유사한 점 등으로부터 관동지역 대기 중 PCBs 동족체 조성은 김의 결과⁴⁾와 차이가 없다고 가정하고 동족체 조성을 산출하였다. 가스상과 입자결합상태의 농도는 김

Table 2. Estimated concentrations of PCBs in atmosphere in Kanto region of Japan

	(pg/m ³)							
	Summer		Autumn		Winter		Spring	
	Gas phase	Particle phase	Gas phase	Particle phase	Gas phase	Particle phase	Gas phase	Particle phase
3CB	215.8	0.0	121.4	0.1	91.7	0.2	147.4	0.0
4CB	135.0	0.2	75.2	0.9	55.6	2.0	92.0	0.4
5CB	73.9	0.6	39.8	2.1	27.0	4.7	49.8	1.1
6CB	29.0	0.8	14.4	2.4	8.5	4.2	19.0	1.3
7CB	7.0	0.4	2.8	1.3	1.1	2.0	4.3	0.7
8CB	1.1	0.2	0.2	0.5	0.1	0.5	0.5	0.3

의 연구결과를 이용하여, 관동 지역의 계절별 가스상과 입자 결합상 농도를 산출했다. 그 결과를 Table 2에 정리하여 나타내었다.

2.2.2. 가스-입자 분배

가스-입자 분배계수($K_p[m^3/pg]$)와 입자결합비율(ϕ)은 아래와 같은 식으로 계산할 수 있다.

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

여기서, $K_p[m^3/pg]$ 는 분배계수, $F[pg/m^3]$ 은 입자상의 농도, $A[pg/m^3]$ 는 가스상 농도를 나타낸다.

Yamasaki 등⁷⁾은 TSP농도가 입자의 표면적과 선형적인 관계를 갖는다는 가정 하에서 식 (1)를 제안했으며 Pankow⁸⁾와 Pankow와 Bidleman⁹⁾이 실험적인 연구를 통하여 위 관계의 타당성을 입증했다. 입자결합비율(ϕ)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 PCBs와 같은 반휘발성화합물의 경우, K_p 의 온도에 의한 변화에 대하여 van't Hoff의 식¹⁰⁾이 성립된다고 보고^{7,8)}되고 있으며, K_p 와 기온과는 아래와 같은 관계가 성립한다.

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

여기서 m_T , b_T 는 상수. 화합물에 대한 m_T 와 b_T 가 얻어진면, 식 (2), (3)을 이용하여 측정된 TSP 농도와 대기 온도로 부터 화합물의 입자결합비율(ϕ)을 구할 수 있다.

이들 파라메타는 관동지역의 요코하마에서 1년간 측정된 대기 시료를 이용하여 $\log K_p$ 와 $1/T$ 의 관계식으로부터 m_T 와 b_T 를 계산하였다(Table 3).

2.2.3. 건성 침적

화합물의 대기 농도에 대한 건성 침적량의 비율은 다음과 같은 침적 속도로서 정의된다.¹¹⁾

$$F_{dry} = V_g \times C_g + V_p \times C_p \tag{4}$$

여기서 $F_{dry} [pg/m^2/s]$ 는 대기 중 가스 및 입자상 물질의 건성 침적량, $V_g [m/s]$ 및 $V_p [m/s]$ 는 각각 가스상과 입자상의 건성 침적 속도이다.

입자상 건성 침적속도는 입자경에 의존하기 때문에

$$V_p = \sum f_i \times V_{p,i} \tag{5}$$

여기서 f_i 는 입자경의 범위 i 에서의 입자의 비율, $V_{p,i}$ 는 입

Table 3. Homologue specific parameters of the model in this study

Parameter	Symbol	Unit	3CB	4CB	5CB	6CB	7CB	8CB
Slope of Eq.(3)	m_T	$\times 10^3(m^3K/\mu g)$	6.34	5.73	6.07	5.69	6.87	7.63
Intercept of Eq.(3)	b_T	$(m^3/\mu g)$	-27.20	-23.75	-24.26	-22.46	-26.16	-28.19
Fraction of particles with aerodynamic diameter								
> 7.0 μm		(%)	23.9	22.2	24.9	24.5	26.2	22.3
3.3-7.0 μm		(%)	12.7	13.2	14.6	13.7	15.0	12.0
2.0-3.3 μm		(%)	14.9	16.7	18.0	17.6	15.5	11.2
1.1-2.0 μm		(%)	15.6	16.6	17.0	16.1	15.2	11.9
< 1.1 μm		(%)	33.0	31.3	25.6	28.0	28.1	42.6
Dry deposition velocity for particulate phase	V_p	cm/s	0.27	0.25	0.28	0.28	0.30	0.26
Dry deposition velocity for gas phase	V_g	cm/s	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
Washout for particulate phase	W_p	$\times 10^3(-)$	4,077	1,467	850	362	211	143
Washout for gas phase	W_g	(-)	84	83	99	117	125	150
OH reaction rate constant	k'_{OH}	$\times 10^{-12} (cm^3/mol/s)$	1.04	0.59	0.30	0.16	0.10	0.05

자경 범위 i 에서의 대표적인 입자경을 가지는 입자의 건성 침적 속도이다. 동족체에 대한 입경별 분포는 본 연구에서 측정된 2회 결과의 평균값을 이용하였다(Table 3). $V_{p,i}$ 는 거칠기와 같은 지표면의 특성 및 풍속 등의 환경적 조건에 영향을 받는다.¹¹⁾ 본 연구의 모델에 이용한 $V_{p,i}$ 는 각 입경범위의 기하학적 평균값(0.33, 1.5, 2.6, 4.8, and 16.7 μm), 관동지역의 연간 평균 풍속(u) 및 토지 이용현황을 이용하여 Zhang 등¹²⁾의 건성 침적 모델로부터 계산하였다.

가스상 화합물의 건성 침적속도는 화합물의 확산계수 등에 의존하지만, 확산계수는 동족체에 따라 크게 변화하지 않고, 또한 난류확산 등 다른 요인도 크기 때문에 가스상 건성 침적속도는 동족체간의 차이는 거의 없다고 생각된다.¹³⁾ 따라서 본 연구에서는 Horstmann와 McLachlan¹⁴⁾에 의한 침엽수 및 활엽수의 결과를 기초로 계산을 행하였다. 이들은 침엽수림과 활엽수림에서 각각 1년 및 6개월간 6개의 이성질체 (또는 이성질체 군) - IUPAC No. PCB-28/31, 52, 101/84/90, 153, 138/158, 180 - 에 대해 대기 중 가스상, 입자상 농도 및 침적량을 구했다. 가스상 건성 침적속도는 계절에 따라 다르다고 생각되어지지만 이에 대한 정보를 얻을 수 없어서 불가피하게 Horstmann와 McLachlan¹⁴⁾의 자료를 근거로 관동지역의 침엽수림과 활엽수림의 면적비율을 고려하여 가스상의 연간 건성 침적속도를 계산했다(Table 3).

가스상과 입자상을 더한 건성 침적에 의한 대기로부터의 PCBs의 손실속도(k_{dry} [1/s])는 아래와 같다.

$$k_{dry} = (V_g \times (1-\phi) + V_p \times \phi) / h \quad (6)$$

여기서, h 는 관동지역 대기의 혼합고 [m]이다.

2.2.4. 습성 침적

습성 침적에 관한 파라메타는 요코하마에서 6개월간 측정된 자료¹⁵⁾를 기초로 다음과 같은 식으로부터 계산하였다.

$$F_{wet} = C_{rain} \times Rain = (W_g \times C_g + W_p \times C_p) \times Rain \quad (7)$$

여기서, F_{wet} 는 습성침적량 [$\text{pg}/\text{m}^2/\text{s}$], C_{rain} 은 빗물 중 PCBs 농도 [pg/m^3], $Rain$ 은 강우율 [m/s], W_g 는 가스상 물질의 세정비 [-], W_p 는 입자상 물질의 세정비 [-]이다.

대기 중 가스상 물질이 강우증으로 용해가 평형에 도달해 있다고 가정하면, W_g 는 아래와 같은 헨리법칙 상수(H [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$])로부터 구할 수 있다.

$$W_g = RT/H \quad (8)$$

여기서 R [$\text{Pam}^3/\text{mol}/\text{K}$]은 기체상수이다.

가스상과 입자결합상을 고려한 습성침적에 의한 대기로부터의 손실속도는

$$k_{wet} = (W_g \times (1-\phi) + W_p \times \phi) \times Rain/h \quad (9)$$

여기서 k_{wet} 는 습성침적의 속도정수 [1/s]이다.

이상의 결과로부터 계산된 가스상과 입자결합상의 세정비를 Table 3에 나타내었다.

2.2.5. 반응속도

대기 중에서 거동하는 중에 가스상 PCBs의 광화학분해는 주로 OH 라디칼에 의해 이루어진다고 보고되고 있다.¹⁰⁾ Koester와 Hites¹⁶⁾에 의하면 입자결합상 PCDDs/PCDFs의 광화학분해는 무시할 정도로 매우 작다고 보고하였으며, 이에 여기서도 다이옥신과 유사한 PCBs도 입자결합상의 광화학분해는 매우 느리게 이루어지며 무시할만한 수준으로 가정하였다. OH 라디칼에 의한 대기로부터의 손실속도는 아래와 같이 정의할 수 있다.

$$k_{OH} = k'_{OH} \times C_{OH} \times (1-\phi) \quad (10)$$

여기서, k_{OH} 는 OH 라디칼과의 반응속도정수 [1/s], k'_{OH} 는 OH 라디칼반응속도정수 [$\text{m}^3/\text{mol}/\text{s}$], C_{OH} 는 대기 중 OH 라디칼농도 [mol/m^3]이다.

PCBs에 대한 OH 라디칼 반응속도정수 k'_{OH} 는 Wania와 Daly¹⁷⁾에 의해 7개 이성질체(IUPAC No. 8, 28, 52, 101, 153, 180, 194)에 대해 보고되어져 있다. 여기서는 각 이성질체의 k'_{OH} 값을 각 동족체의 대표값으로 취급하여 동족체별 OH 라디칼에 의한 대기로부터의 손실속도를 계산하였다. 대기 중 OH 라디칼 농도 C_{OH} 는 24시간 평균농도($=9.7 \times 10^5 \text{ mol}/\text{cm}^3$)을 이용하였다.¹⁸⁾

2.2.6. 이류

이류속도($k_{advection}$ [1/s])는 풍속과 상자의 길이(L [m])에 의존한다.

$$k_{advection} = u_{ave} / L \quad (11)$$

여기서, u_{ave} [m/s]는 풍속의 벡터 평균값이다.

2.2.7. 반감기

상자모델에서 PCBs의 반감기($t_{1/2}$ [s])는 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$t_{1/2} = \ln 2 / (k_{dry} + k_{wet} + k_{OH} + k_{advection}) \quad (12)$$

2.2.8. 매스밸런스

상자모델에서 PCBs의 매스밸런스는 정상상태를 가정하여 아래와 같이 계산하였다.

$$E/V_{box} + k_{advection} \times C_o = (k_{dry} + k_{wet} + k_{OH} + k_{advection}) \times C_{air} \quad (13)$$

여기서, E 는 PCBs의 배출율 [pg/s], V_{box} 는 상자의 체적 [m^3], C_{air} 는 관동지역 대기 중 PCBs 총 농도 [pg/m^3], C_o 는 관동 주변지역의 대기 중 PCBs 총농도 [pg/m^3]이다.

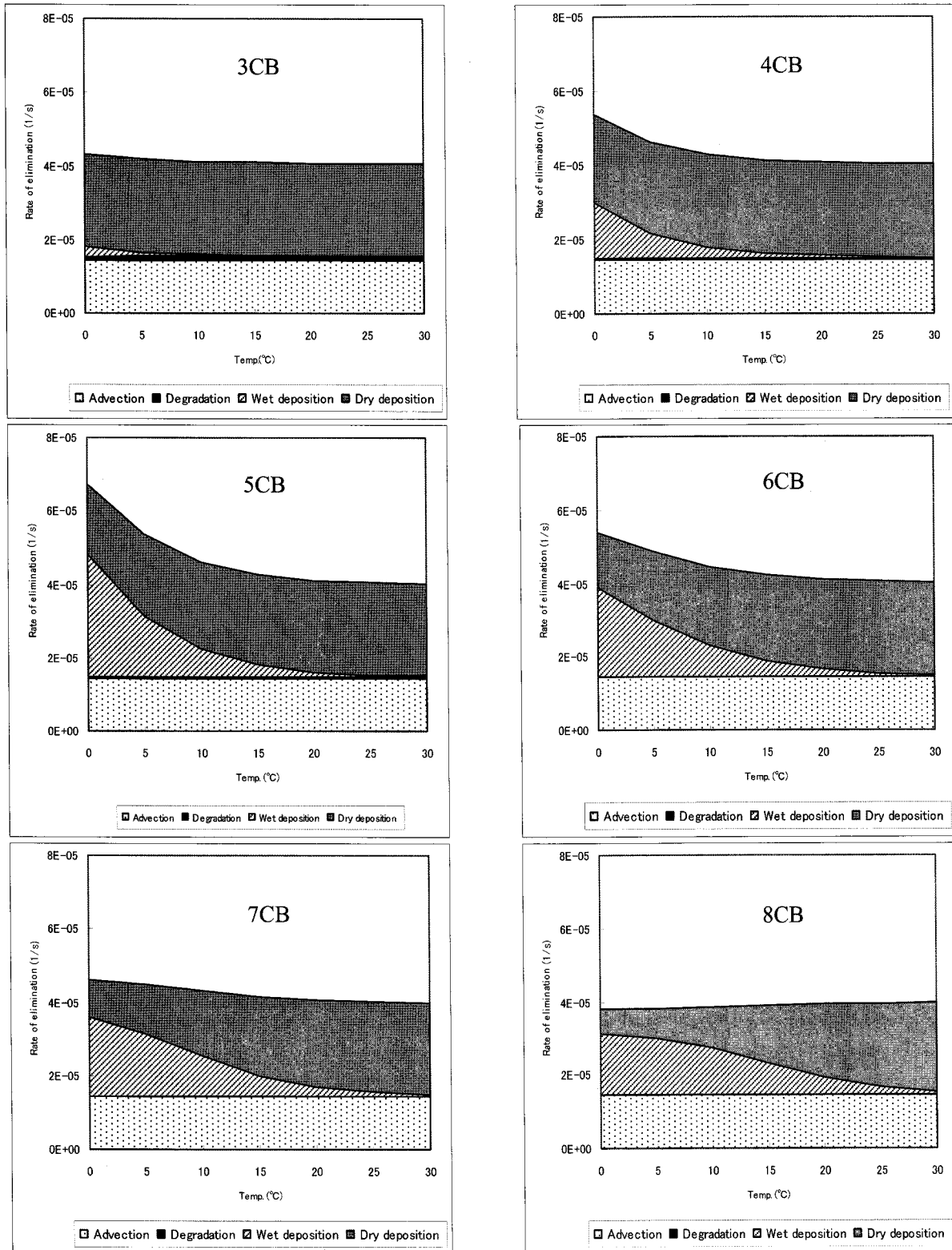


Fig. 2. Estimated temperature dependence of atmospheric behavior of PCBs by the model with annual average climate parameters (Table 1).

3. 결과 및 고찰

3.1. 기온에 의한 PCBs의 거동

대기 중 PCBs의 거동에는 기온의 변화가 크게 영향을 미치는 파라메타로서 일반적으로 생각되어지고 있다. 여기서는 기온의 변화에 의한 건성 및 습성침적의 변화, OH 라디칼

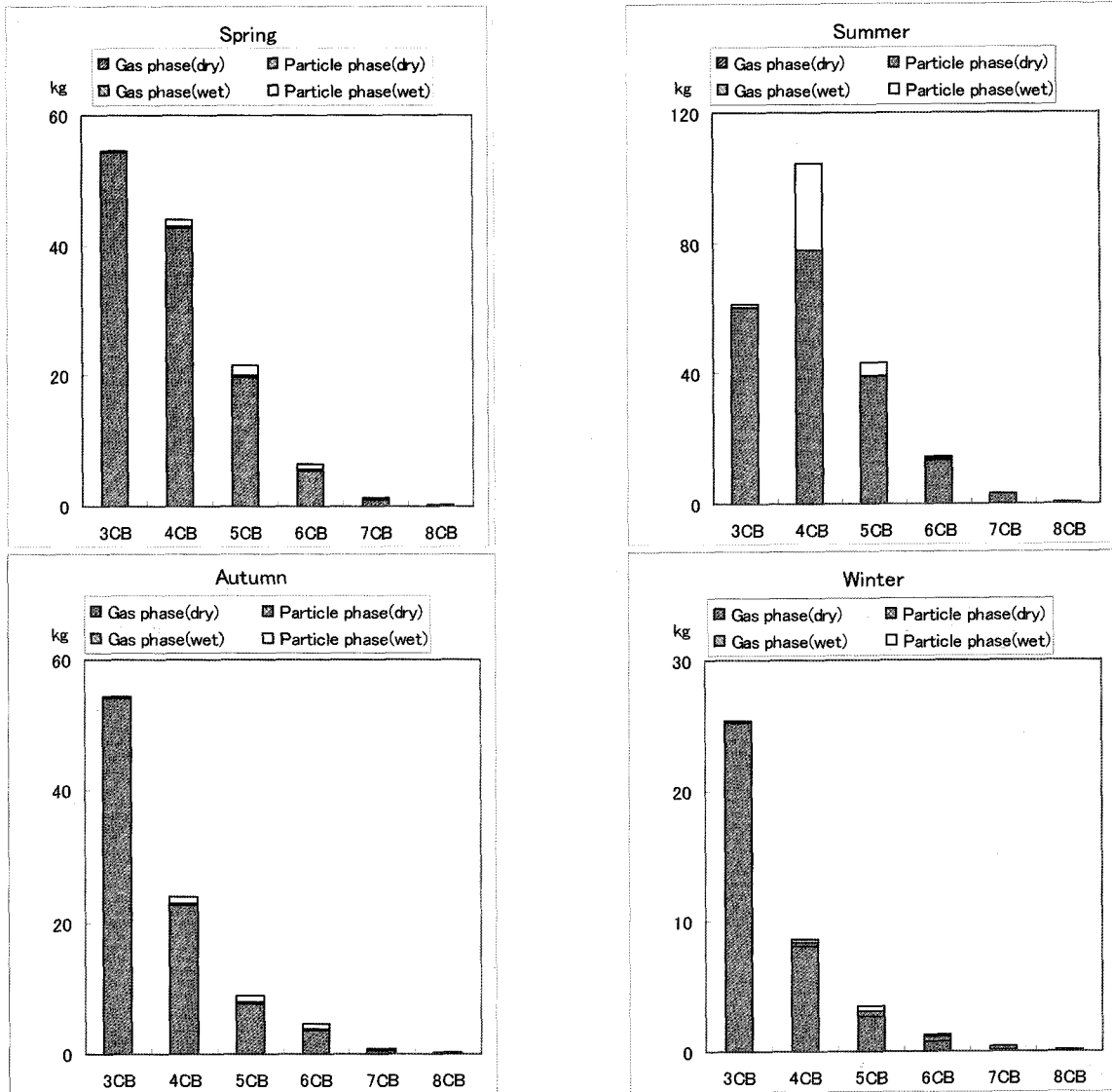


Fig. 3. Estimated deposition fluxes of PCBs in the entire Kanto region calculated by the model with observed air concentrations(kg/month).

과의 반응 등의 변동을 파악하기 위해, 2절에서 구한 PCBs 동족체별 침적속도, 이류속도, OH 라디칼 반응속도를 기온의 변화만을 고려하여 해석을 행하였다.

기온의 변화에 의해 크게 변동하는 것은 가스-입자분배 등 이므로 가스-입자 분배의 변동에 의한 거동이라고도 말할 수 있다. 기온의 변화에 의한 대기로부터의 각 손실속도정수를 누적하여 Fig. 2에 나타내었다.

이류의 기여는 전체적으로 높았으며, 동족체별로 전체의 약 22~38% 정도였다. OH 라디칼 반응속도는 다른 파라메타에 비해 그 기여가 매우 작았다. 동족체별로는 고염소화 화합물일수록 작은 값을 나타내었다.

습성침적에 대해서는, 가스상보다 입자결합상의 침적속도가 매우 크기 때문에, 기온의 상승에 따라 감소하는 경향이 나타났다. 기온의 변동에 의한 가스-입자분배의 변화가 심한 4염소화 동족체~8염소화 동족체에서의 변동이 컸다. 그러나 3염소화 동족체는 변동이 작았으며, 그 원인으로서 3

염소화 동족체의 경우 기온의 변화에 상관없이, 기온이 낮은 경우에도 대부분이 가스상태로 존재하고 있기 때문으로 판단된다.

건성침적에 있어서는 가스상의 침적속도가 입자상보다 크기 때문에, 기온의 상승과 함께 침적속도가 커지는 경향을 보였다.

전체적으로 PCBs의 경우 대기로부터 제거되는 메카니즘은 건성침적과 이류로부터의 기여가 크며, 기온이 15℃ 이하의 낮은 경우에는 습성침적의 기여도 커지는 것으로 나타났다.

3.2. 모델에 의한 관동지역의 PCBs 침적량과 배출량

건성 및 습성침적속도를 이용하여 관동지역의 계절별 침적량을 추정하였다. 또한 대기 중 PCBs의 동족체 분포를 고려하여 각 동족체별 농도를 산출하였다. 각 동족체에 대해 계절별로 1개월 동안의 침적량을 Fig. 3에 나타내었다.

Table 4. Estimated emission rates of PCBs in the entire Kanto region calculated by the model(kg/month)

	Spring	Summer	Autumn	Winter	Avg.
3CB	123.1	136.1	123.3	107.1	122.4
4CB	97.4	176.0	54.2	38.7	91.6
5CB	46.5	90.3	20.3	16.6	43.4
6CB	13.1	32.3	10.2	6.0	15.4
7CB	2.5	7.0	1.6	1.7	3.2
8CB	0.46	1.1	0.51	0.39	0.63
Total	283.0	442.9	210.1	170.6	276.7

년간 건성침적에 의한 기여가 전체 침적량의 90% 이상을 차지하였다(겨울의 경우에는 73%). 계절별로는 여름, 봄, 가을, 겨울의 순서로 침적량이 많았으며, 계절에 관계없이 모든 동족체에서 가스상의 건성침적량의 기여가 높았으며, 강우량이 많은 여름은 다른 계절에 비해 입자결합상 PCBs의 습성침적량이 눈에 띄게 높았다. 모델로부터 추정된 관동지역의 연간 대기로부터의 침적량은 약 1,480 kg으로 추정되었다.

관동지역의 PCBs 총 배출량을 정상상태를 가정하여 식 (13)을 이용하여 계산하였다. 계절별 연간 PCBs의 총배출량을 Table 4에 정리하여 나타내었다. 모델에 의해 추정된 관동지역의 연간 PCBs 배출량은 약 3,320 kg이었다.

3.3. 배출량에 관한 모델의 불확실성

현재 알려져 있는 PCBs의 인벤토리 중 대기로 PCBs의 배출이 보고된 발생원은 크게 폐기물소각(도시폐기물, 유해 및 화학폐기물, 의료계 및 생물계폐기물, 하수슬러지 소각 및 폐유 연소 등)과 화석연료연소시설, 공업보일러, 목재 및 biomass연소와 PCBs 함유폐기물 등이 있다.

3.3.1. 도시폐기물 소각에 의한 배출

일본에서 2000년 쓰레기 총 배출량은 5,200 만톤/년이다.¹⁹⁾ 그 중 관동지역에 해당하는 1도 6현으로부터의 배출량은 1,600 만톤/년이며, 이 중 직접 소각하는 양은 약 79% 정도인 1,300 만톤/년이다. USEPA²⁰⁾에 의하면 도시폐기물소각으로부터 대기로의 PCBs 배출원단위는 2.75×10^{-6} kg/ton-폐기물이며, 여기에 상술한 도시쓰레기 소각량을 곱하면 2000년도 관동지역에서 대기로의 PCBs 배출량은 연간 35.6 kg으로 추산된다.

3.3.2. 산업폐기물 소각에 의한 배출

환경성에 의하면 2000년도 전국의 산업폐기물 총 배출량은 약 4억 600 만톤이며, 이 중 관동지역의 배출량은 가장 많은 약 1억 1,553 만톤이다. USEPA²⁰⁾의 PCBs 배출원단위에 의하면 유해폐기물은 1.0×10^{-3} kg/ton, 의료와 생물계 폐기물은 2.33×10^{-5} kg/ton, 하수슬러지는 5.4×10^{-7} kg/ton(건조중량)이다. 일본의 산업폐기물 배출량은 알려져 있으나, 이 중 소각량에 대해서는 불행히도 자료를 얻을 수가 없어서 배출원단위를 이용한 배출량 추산은 불가능하였다.

3.3.3. PCBs 함유폐기물에 의한 배출

2002년도 PCBs를 함유한 폐기물 등의 보관이나 사용량에 관한 전국 집계조사 결과에 의하면 현재 사용 중인 PCBs 사용기기 중 고압변압기, 고압콘덴서는 34,292대이며, 저압변압기, 저압콘덴서는 33,546대, 안정기는 664,947개이다.²¹⁾ 이들 PCBs 함유기기의 사용에 의한 배출에 대해서는 아직까지 보고되어져 있지 않지만, Hosomi(細見)²²⁾는 PCBs 제품 중 안정기를 내장한 형광등을 보통의 상태에서 사용하는 것에 의해 PCBs가 휘발하여 배출된다고 보고하였으며, 휘발량은 기온과 정(+)의 상관관계를 나타내어, PCBs 함유절연유 약 30 mL를 함유하고 있는 형광등 안정기의 경우 15.5°C에서 $5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 30°C에서는 $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 PCBs가 휘발한다고 보고하였다. PCBs의 중량당 배출원단위가 보고되어져 있지 않기 때문에, 배출량 추산은 불가능하였다.

저장시설로부터의 휘발에 의한 PCBs 배출량에 관한 정보도 알려져 있지 않으나, Hirai(平井)²³⁾는 동경대학내의 PCBs 보관창고의 안과 밖에서 대기를 대상으로 한 연구에서, 안정기 1개당 총량으로 연간 0.66 μg -TEQ농도로 3.8 pg-TEQ 정도가 누출되고 있다고 추산하였다. 여기에, 관동지역내에 보관되어져 있는 안정기의 개수(2,108,516개)를 곱하면 연간 약 1.4 g이 누출되고 있는 것으로 추정할 수 있다.

이상에서 본 결과와 같이, 불행히도 현 단계에서는 환경 중 PCBs의 거동 및 배출량 산정에 있어서 많은 파라메타에 대한 자료들이 충분히 조사되어 있지 않기 때문에 본 연구에서 사용한 모델의 검증은 어려운 상황이었다.

4. 결론

관동지역내 요코하마시에서 측정된 1년간의 대기 모니터링 및 입경별 측정 자료를 기초로, PCBs에 관한 문헌값을 이용하여 관동지역을 하나의 상자로 모델화하여 건성 및 습성 침적, OH 라디칼 반응 및 이류의 거동을 기온의 변화와 관련지어 대기 중 PCBs의 거동에 대하여 연구를 수행하였다. 각 파라메타의 대기로부터의 손실속도의 비교 및 매스밸런스 식을 이용하여 관동지역내 계절별 PCBs의 침적량 및 배출량을 추정하였다.

모델로부터의 예측 배출량 검증을 위해, 정부의 자료 및 문헌값들에 기초하여 추산을 하였지만 불행하게도 현 단계에서는 일본에서 PCBs 배출량 추정을 위한 배출원단위가 불명확하고, 소각량 등에 대한 자료가 불충분하여 추산이 곤란하였다. 단, EPA의 배출원단위를 이용하여 도시쓰레기 소각 시설이나 PCBs 제품인 안정기로부터의 배출량은 추산할 수 있었다.

모델에 사용된 파라메타의 계산에는 많은 불확실성이 포함되어져 있기 때문에, 그 파라메타에 대한 검토 및 검증에 대해서는 향후 과제로서 남아 있다. 특히, 입자결합상의 습성침적과 가스상의 건성침적이 대기로부터 PCBs가 제거되는 메카니즘에 크게 기여하고 있기 때문에, 이들 파라메타의 산출에 충분한 주의가 필요할 것으로 생각된다. 또한 건성침적속도 파라메타에 대해서는 토양이나 삼림 등과 대응 가능

한 표면을 이용한 실험 결과를 이용한 검증도 필요할 것으로 사료된다.

이렇듯 많은 불확실성 및 자료의 제약에도 불구하고, 가장 단순한 상자모델을 사용하여 현 단계에서 얻어진 자료를 이용하여 관동지역 내 PCBs의 침적량 및 배출량을 산정하는 것이 가능하였다.

모델을 향상시키기 위해서는 대기-토양, 대기-식물 및 대기-수계 등을 추가하는 모델 구조의 변형이 필요하며 또한 이에 맞는 각 파라메타들에 대한 연구도 필요할 것으로 판단된다.

아울러, 우리나라의 경우 삼면이 바다로 둘러싸여 있기 때문에 하나의 상자모델화가 가능할 것으로 생각되어지며 현재 진행되고 있는 PCBs에 대한 연구결과들을 이용하여 본 연구에서 사용한 모델을 적용하는 것도 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

- Erickson, M. D, Analytical Chemistry of PCBs, Lewis Publishers, Boston, pp. 1~14(1992).
- Hutzinger, O., Safe, S., and Zitko, V., The Chemistry of PCB's, 2nd Ed., Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, pp. 1~17(1983).
- (株) エックス都市研究所, ヘキサクロロベンゼン等排出インベントリ整備調査業務 結果報告書(2003).
- 김경수, "일본 요코하마 대기 중 PCBs 가스-입자 분배," 한국대기환경학회지, **21**(3), 285~293(2005).
- 金暲洙, 大氣中PCBの舉動及びMass Balanceに關する研究, 横浜國立大學, 博士學位論文(2004).
- Ogura, I., Masunaga, S., and Nakanishi, J., "Analysis of atmospheric behavior of PCDDs/PCDFs by a one-compartment box model," *Chemosphere*, **53**, 399~412(2003).
- Yamassaki, H., Kuwata, K., Miyamoto, H., "Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons," *Environmental Science and Technology*, **16**, 189~194(1982).
- Pankow, J. F., "Common y-intercept and single compound regressions of gas-particles partitioning data vs 1/T," *Atmospheric Environment*, **25A**, 2229~2239(1991).
- Pankow, J. F. and Bidleman, T. F., "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(1992).
- Atkinson, R., Atmospheric chemistry of PCBs, PCDDs and PCDFs. In: Issues in Environmental Science and Technology: Chlorinated Organic Micropollutants, vol. 6. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 53~72(1997).
- Schmel, G. A., "Particle and gas dry deposition: a review," *Atmospheric Environment*, **14**, 983~1011(1980).
- Zhang, L., Gone, S., Padro, J., and Barrie, L., "A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module," *Atmospheric Environment*, **35**, 549~560(2001).
- Ogura, I., Masunaga, S., and Nakanishi, J., "Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanto region, Japan," *Chemosphere*, **44**, 1473~1487(2001).
- Horstmann, M. and McLachlan, M. S., "Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies," *Atmospheric Environment*, **32**, 1799~1809(1998).
- 仲地史裕, 残留性汚染物質の大氣を經由した移動の解析, 横浜國立大學, 碩士學位論文(2004).
- Koester, C. J. and Hites, R. A., "Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans adsorbed to fly ash," *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 502~507(1992).
- Wania, F. and Daly, G. L., "Estimating the contribution of degradation in air and deposition to the deep sea to the global loss of PCBs," *Atmospheric Environment*, **36**, 5581~5593(2002).
- Brubaker, Jr., W. W., and Hites, R. A., "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: Gas-phase hydroxyl radical reactions and related atmospheric removal," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1805~1810(1997).
- 環境省, 日本の廢棄物處理, 平成12年度(2000).
- USEPA, 1990 Emissions inventory of section 112(c)(6) pollutants: polycyclic organic matter(POM), 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin(TCDD)/2,3,7,8-tetrachloridibenzofuran(TCDF), polychlorinated biphenyl compounds(PCBs), hexachlorobenzene, mercury, and alkylated lead. Final report, Research Triangle Park, North Carolina(1998).
- 環境省, PCB特別措置法に基づくPCB廢棄物の保管などの届出の全國集計結果について(2003).
- 細見正明, "螢光灯からPCBが揮發," PCB國際シンポジウム, 日本 東京(2002).
- 平井佑介, Congener情報を用いた大氣中のDioxin-like PCBの發生源に關する研究. 横浜國立大學, 碩士學位論文(2002).