

# 대기 중 유기염소계 살충제 (OCPs)와 PCBs의 높이별 농도 변화

천 만 영\*, 최 민 규<sup>1</sup>, 여 현 구<sup>2</sup>

환경대학교 환경공학과, <sup>1</sup>국립수산과학원 환경연구팀, <sup>2</sup>강원중소기업청

## Variation of Atmospheric Concentrations of Organochlorine Pesticides (OCPs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) at Different Height

Man-Young Chun\*, Minkyu Choi<sup>1</sup> and Hyun-Gu Yeo<sup>2</sup>

Department of Environmental Engineering, National Hankyung University,  
Anseong, Gyeonggido, Korea

<sup>1</sup>Marine Environment Research Team, National Fisheries Research &  
Development Institute, Busan, Korea

<sup>2</sup>Kangwon Small & Medium Business Administration, Chuncheon, Korea

### ABSTRACT

This study was performed to find the atmospheric concentrations of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) at four different heights (10, 50, 150 and 1,500 cm) using low volume polyurethane foam (PUF) plug air sampler in semi-rural area.  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -HCH with low molecular weights and Koa (octanol-air partitioning coefficient) in OCPs were similarly high concentrations at all heights, but the other OCPs (*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT, Heptachlor epoxide,  $\gamma$ -CHL,  $\alpha$ -CHL, Trans-nonachlor) with high molecular weights and Koa decreased with increasing heights. However, the concentrations of PCBs increased with increasing height.

**Key words** : OCPs, PCBs, different height, molecular weight, Koa

### 서 론

Polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzo furans (PCDD/Fs) 및 organochlorine pesticides (OCPs) 등은 잔류성이 강

한 유기화합물 (persistent organic compounds, POPs) 이고 반휘발성 (semivolatile organic compounds: SOCs)이기 때문에 대기 중에서는 가스상과 입자상으로 존재하며 습식 (rain out과 wash out) 및 건식 침착에 의하여 대기에서 토양, 식물, 수계 등의 환경매체로 침착되고, 기온이 높아지면 다시 휘발되어 대기로 유입되는 순환과정을 반복한다 (Bidleman *et al.*, 1986; Bidleman 1988; Mackay, 1991; Hoff *et al.*, 1992; Harrad *et al.*, 1994; Simonich and Hites,

\*To whom correspondence should be addressed.  
Tel: +82-31-670-5172, Fax: +82-31-672-6073  
E-mail: mychun@hknu.ac.kr

1994; McConnell *et al.*, 1996; Cousins and Jones, 1998; Lee *et al.*, 1998; 유시균 등, 1999; 여현구 등, 2001; Park *et al.*, 2001; 최민규 등, 2002a; Yeo *et al.*, 2002, 2003a; Bidleman and Leone 2004; Dalla Valle *et al.*, 2005; 최민규와 천만영, 2007a, b).

POPs는 친유성(lipophilic)이기 때문에 대기에서 나뭇잎 표면에 도포되어 있는 지질(lipid)에 침착되는데, 이러한 특성을 이용하면 나뭇잎을 각 지역의 대기 중 POPs 농도를 측정하는 바이오 모니터로 이용할 수 있다(Ericsson *et al.*, 1989; Simonich and Hites, 1994; McLachlan, 1998, 1999; 천만영, 1998a, 2001; 유시균 등, 1999; Howsam *et al.*, 2000; 김태욱 등, 2001; 여현구 등, 2001, 2002; Ok *et al.*, 2002; Guardo *et al.*, 2003; Xu *et al.*, 2004). 특히 많은 지역의 대기 중 POPs 농도를 동시에 측정하거나 전원을 사용할 수 없는 오지에서 대기 중 POPs 농도를 측정하여야 할 경우에 나뭇잎은 매우 유용한 도구이다. 그러나 나뭇잎에 침착되는 POPs의 농도는 대기 중의 POPs 농도뿐만 아니라 잎의 나이(즉 대기 중에 잎이 노출된 시간)와 면적, 잎 표면의 습털 유무, 통풍 정도, 지상에서의 높이, 태양광선에 노출되는 시간 및 가스상 및 입자상 분율 등에 영향을 받는다(천만영과 김태욱, 1998; McLachlan, 1998, 1999; 천만영 1998, 2001, 2005; 유시균 등, 1999; Howsam *et al.*, 2000; 김태욱 등, 2001; Niu *et al.*, 2004, 2005). 그러므로 바이오 모니터링을 위하여 나뭇잎을 채취할 때 나뭇잎의 종류와 생육 조건에 따라 결과가 상당히 다르게 나타나므로 많은 주의가 필요하다. 그러나 아직 이러한 것들을 규명하기 위한 대기 중 POPs 농도와 나뭇잎에 침착된 POPs 농도 간의 상관성에 대한 연구는 부족한 실정이다(천만영, 1998; 천만영과 김태욱, 1998).

나뭇잎에 침착되는 POPs 농도는 대기 중 POPs 농도에 의존한다(McLachlan, 1998, 1999). 그런데 동일한 나무에서 채취한 나뭇잎에서도 높이가 다르면 잎에 침착된 POPs 농도가 상당한 차이를 보이는데, 이것은 지표면에 가까울수록 마찰저항이 커져, 풍속이 느리고 통풍량은 적어지며, 반대로 고도가 높을수록 통풍량이 커지기 때문일 수도 있다. 그러나 그 외에도 다른 이유는 대기 중 POPs 농도가 높이에 따라 서로 다르게 나타나기 때문일 수도 있다(천만영, 1998; 천만영과 김태욱, 1998). 그런데 대기 중 POPs 농도와 나뭇잎에 침착된 POPs

농도 간의 연관성에 대하여 연구하면서 sampler의 보호와 전원 사용의 편리성을 위하여 대기시료는 사람의 출입이 제한되는 4~5층 건물 옥상에서 채취하고 나뭇잎은 건물 주위의 지상에서 자라는 나뭇잎을 채취하는 경우가 있다. 만약 고도별로 POPs 농도가 다르게 나타난다면 이러한 접근방식은 잘못된 결론을 유추할 가능성이 크다. 또 POPs의 오염지도 작성이나 오염예방책 수립을 위하여 많은 지역의 대기 중 POPs 농도를 측정·비교하여야 할 경우 고도차를 고려하지 않고 지역별로 지상에서 서로 다른 높이에서 시료를 채취할 경우 잘못된 결론에 도달할 가능성이 크다.

OCPs는 30여 년 전에 제조와 사용이 금지된 후 인위적인 발생원이 없어 지금은 토양이 OCPs의 2차 발생원(secondary source)으로 볼 수 있다. 그러나 PCBs는 오래 전에 제조와 사용이 금지되어 OCPs처럼 토양이 2차 발생원의 역할도 하지만 아직도 도시지역에서는 폐기물 소각과 화석연료의 연소 등 인위적인 발생원으로부터 대기로 상당한 양이 배출되고 있으며 장거리 이동에 의하여 먼 지역까지 확산되고 있다(Harrad *et al.*, 1994; 한기학 등, 1996; Cousins and Jones, 1998; Lee *et al.*, 1998; Subhash *et al.*, 1999; Beyer *et al.*, 2000; Yeo *et al.*, 2003b; Cousin *et al.*, 2004; Dalla Valle *et al.*, 2005; 최성득 등, 2007). OCPs와 PCBs처럼 발생원이 다소 상이한 POPs의 경우 기온, 풍속과 풍향 등의 기상조건에 따라 토양에서의 POPs의 재취발과 오염된 공기의 장거리 이동에 의한 영향이 서로 다르게 나타날 수 있으므로 고도별 농도가 POPs의 종류에 따라 상이하게 나타날 가능성이 있다. 그러나 아직까지 대기 중 OCPs 및 PCBs와 같이 발생원이 다소 상이한 POPs의 농도가 고도에 따라 어떻게 변화하는지를 추적한 연구는 거의 없는 실정이다.

이 연구는 나뭇잎을 대기 중 POPs의 바이오 모니터링 도구로 활용하기 위하여 대기 중 POPs 농도와 나뭇잎에 침착되는 POPs 농도 사이의 관련성을 연구할 경우나, 각 지역 별로 대기 중 POPs 농도를 측정·비교하기 위하여 시료를 채취할 때 서로 다른 고도에서 시료를 채취하여 사용하면 오차가 발생할 수 있는데 이러한 문제점을 밝혀내기 위하여 발생원이 다소 상이한 OCPs와 PCBs의 고도별 농도에 대하여 연구한 것이다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료

실험에 사용한 모든 용매는 잔류농약 분석용을 사용하였다. OCPs와 PCBs 표준용액과 recovery surrogate standard (4,4-dibromo-octafluoro-biphenyl)는 Supelco (Bellefonte, PA, U.S.A)에서, internal surrogate standard [PCBs  $^{13}\text{C}_{12}$  (28, 52, 101, 153, 138, 180 및 209) 및  $^{13}\text{C}_{12}$ -lindane,  $^{13}\text{C}_{12}$ -DDT,  $^{13}\text{C}_4$ -diel-drin 및  $d_4$ -endosulfan II]는 Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Andover, MA, U.S.A)에서 구매하여 사용하였다. 또 모든 초자기구는 초순수로 세척하여 건조시킨 후 acetone, hexane 및 dichloromethane (DCM)으로 각각 3회 세척한 다음 사용하였다. 알루미늄 호일은 hexane으로 세척한 후 사용하였으며 polyurethane foam (PUF)는 속슬렛 추출 장치에서 DCM으로 24시간 세척하고 진공건조기에서 건조한 다음 유리병에 넣어 알루미늄 호일로 막고 마개로 밀봉하여 차광된 실온에서 사용할 때까지 보관하였다. Glass fiber filter (GFF)는 450°C의 전기로에서 12시간 이상 강열한 다음 테시케이터에서 냉각시킨 후 알루미늄 호일로 싸서 polyethylene (PE) 백에 넣어 보관하였다.

### 2. 방법

#### 1) 시료채취 및 기상자료

대기시료는 2002년 8월 4일부터 17일까지 지상으로부터 10, 50, 150 및 1,500 cm 높이에서 동시에 low volume polyurethane foam (PUF) plug air sampler를 이용하여 35 L/min으로 2주간 채취하여 총 유량을 약 600 m<sup>3</sup>가 될 때까지 연속 채취하였다. 이 때 입자상 (Whatman  $\Phi$  47 mm glass fiber filter, GFF)와 가스상 (PUF, 5×6.5 cm, Klaus Ziemer, GmbH, Germany) 시료를 동시에 채취하였다. 시료 채취 후 sampler를 아이스박스에서 실험실까지 운반하였다. 그리고 GFF와 PUF를 같은 유리병에 넣고 알루미늄 호일로 막아 마개로 밀봉한 후 분석 시까지 -26°C의 냉동고에 보관하였다.

대기시료 채취장소 중 10, 50 및 150 cm 시료는 시료채취 2년 전까지 밭으로 사용되었으나 시료채취 시에는 휴경지인 장소에서 채취하였는데, 반경

30~60 m 주위에는 가옥과 수목이 식재되어 있어 개활지 같이 통풍이 원활한 곳은 아니었다. 그러나 1,500 cm 시료는 10, 50 및 150 cm 시료를 채취한 장소에서 약 30 m 정도 떨어진 4층 건물 옥상(지상에서 약 15 m 높이)에서 채취하였는데, 이 곳은 건물의 높이로 인하여 통풍이 원활한 곳이었다. 기상자료는 시료채취 장소에서 약 100 m 떨어진 한경대학교 내에 설치되어 있는 기상청의 auto weather system (AWS)의 자료를 이용하였다. 시료채취 기간 중 주풍향은 WNW, 평균풍속은 2.1 m/s, 평균 기온은 28.3°C였다.

#### 2) 전처리

시료의 추출방법 및 분석방법은 이미 최민규 등 (2002b)이 논문으로 발표하였으나 다시 간단히 요약하여 서술하면 아래와 같다.

GFF와 PUF를 동시에 Soxhlet에 넣고 Internal surrogate standard를 spike한 후 용매 (hexane : DCM = 9 : 1) 250 mL로 24시간 추출하였다. 추출한 시료는 회전증발농축기를 이용하여 2~3 mL까지 농축하고 농축시료를 실리카 컬럼 [ $\Phi$  11 mm, 길이 300 mm, 350°C에서 24시간 황산화시킨 silica (Merck 사, 70~230 mesh ASTM, Darmstadt, Germany) 3 g]에 주입하여 hexane 15 mL, hexane : DCM (1 : 1) 11 mL 및 DCM 15 mL로 용출하였다. 이 용출액을 다시 회전증발농축기에서 약 1 mL까지 농축한 후 GPC 컬럼 [ $\Phi$  26 mm, 길이 460 mm, bio bead (S-X3, 40~80  $\mu\text{m}$ , 80 g, Bio-Rad, Hercules, CA, U.S.A)에 주입하고 hexane : DCM (1 : 1)로 용출하였다. 이 때 처음 200 mL (fraction 1)는 방해물질이 있으므로 버리고 나머지 220 mL (fraction 2)는 회수하여 시료로 사용하였다. 이들 시료는 회전증발농축기에서 약 2~3 mL까지 농축하여 vial에 정량적으로 옮기고 recovery surrogate standard를 spike한 후 keeper로서 dodecane를 넣고 최종부피를 50  $\mu\text{L}$ 까지 농축하여 분석시료로 사용하였다.

#### 3) 분석

시료는 GC/MSD/EI (HP6980-MSD5973)로 분석하였으며, OCPs 중 HCH는 GC/MSD/NCI (Shimadzu, QM5050A)로 분석하였다. 분석대상 항목으로는 OCPs 10개 성분 ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $p,p'$ -DDE,  $p,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDT, Heptachlor epoxide,  $\gamma$ -CHL,  $\alpha$ -CHL, Trans-nonachlor), PCBs 21 congeners

(18, 27, 28, 33, 38, 52, 49, 61/74, 66, 60, 101, 87, 110, 118, 126, 153, 149, 156, 183, 180/193, 209)를 분석하였다.

4) QA/QC

PCBs의 평균 회수율은 90% (68~137%), OCPs는 평균 회수율은 79% (58~130%)였으며, 검출한계는 PCBs 0.06~0.18 pg/m<sup>3</sup> (0.6~1.5 pg/μL), OCPs는 0.71~16.82 pg/m<sup>3</sup> (8.6~84.3 pg/μL)였다. 또 정량에 포함된 피크 크기는 노이즈 피크의 3배 이상인 것만 포함시켰다. 기타 상세한 분석조건은 참고문헌에 기술되어 있다(최민규 등, 2002b).

결과 및 고찰

Table 1은 각 높이에서의 OCPs와 PCBs의 농도를 나타낸 것이다.

1. 고도별 대기 중 OCPs의 농도

Table 1과 Fig. 1은 지표면에서 고도 10 cm, 50 cm, 150 cm 및 1,500 cm의 대기시료를 채취하여 분석한 각 OCPs의 농도와 회귀직선을 나타낸 것이다. 표와 그림에서 α-/β-/γ-HCH는 다른 OCPs에 비하여 농도가 높았고, 고도별 농도 변화도 크지 않

아서 농도와 고도 간 회귀직선의 결정계수(R<sup>2</sup>)도 0.4051 이하로 크지 않았다. 그러나 나머지 OCPs (*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT, Heptachlor epoxide, γ-CHL, α-CHL, trans-nonachlor)는 상대적으로 농도도 낮았고 고도가 높아질수록 농도가 감소하였으며, 고도와 농도 간 회귀직선의 결정계수도 0.9251 이상으로 큰 상관성을 보였다.

OCPs는 약 30여 년 전에 토양과 작물에 살포되었고 그 이후로는 사용되지 않았다. 그러므로 현재는 토양 내 유기물에 흡착되어 있던 OCPs가 기온이 높아지면 토양에서 대기로 휘발되거나 토양 먼지의 비산에 의하여 대기 중으로 유입된다. 이렇게 대기 중으로 유입된 OCPs는 기온이 낮아지면 다시 토양으로 흡착되거나 건식 및 습식 침착(rain out 및 wash out)에 의하여 토양으로 유입되므로 현재는 토양이 OCPs의 저장고이며 2차 발생원으로 작용하고 있다(Cousins and Jones, 1998; Lee et al., 1998; Yeo et al., 2003b; Bidleman and Leone, 2004; Dalla Velle et al., 2005; 최민규와 천만영, 2007a). 특히 안성지역은 현재는 도농복합지역이지만 30여 년 전에는 전형적인 농촌지역으로 OCPs의 사용량이 많았을 것으로 추측된다(한기학 등, 1996).

일반적으로 POPs의 분자량이 커지면 대기 중에서 확산계수(D)가 작아져 고도가 높은 곳까지 확

Table 1. Atmospheric concentrations (pg/m<sup>3</sup>) of OCPs and PCBs as a function of height

Height (cm)	OCPs									
	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	Heptachlor epoxide	γ-CHL	α-CHL	trans-nonachlor	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDE
10	80.28	4.68	50.9	45.18	5.58	4.07	4.79	0.4	13.17	21.8
50	72.22	4.15	38.65	24.28	3.6	3.27	3.59	0.35	11.02	11.44
150	99.53	6.23	48.79	19.82	2.73	2.57	2.81	0.22	6.6	8.82
1,500	93.69	5.46	52.6	19.63	2.25	2.3	2.43	0.07	4.1	1.89

HCH: Hexachlorocyclohexane, CHL: Chlordane

Height (cm)	PCBs																				
	Tri-			Tetra-						Penta-				Hexa-			Hepta-		Deca-		
	18	27	28	33	38	52	49	61/74	66	60	101	87	110	118	126	153	149	156	183	180/193	209
10	N.D	N.D	2.53	1.41	2.95	0.58	0.68	0.07	0.54	0.27	0.42	0.22	0.35	0.63	0.10	0.23	0.14	0.01	0.14	ND	0.02
50	0.95	0.05	2.77	1.19	7.03	0.44	2.12	0.13	0.80	0.39	0.51	0.26	0.41	0.31	0.10	0.26	0.16	0.01	0.29	0.02	0.03
150	0.95	0.11	2.25	1.34	5.32	0.04	2.41	0.15	0.89	0.39	0.55	0.23	0.33	0.24	0.09	0.18	0.14	0.01	0.24	0.02	0.03
1,500	1.23	0.30	10.93	2.37	N.D	0.89	2.44	0.18	0.96	0.63	1.06	0.47	0.68	0.46	0.10	0.51	0.41	0.06	0.31	0.18	0.04

N.D: No Detected

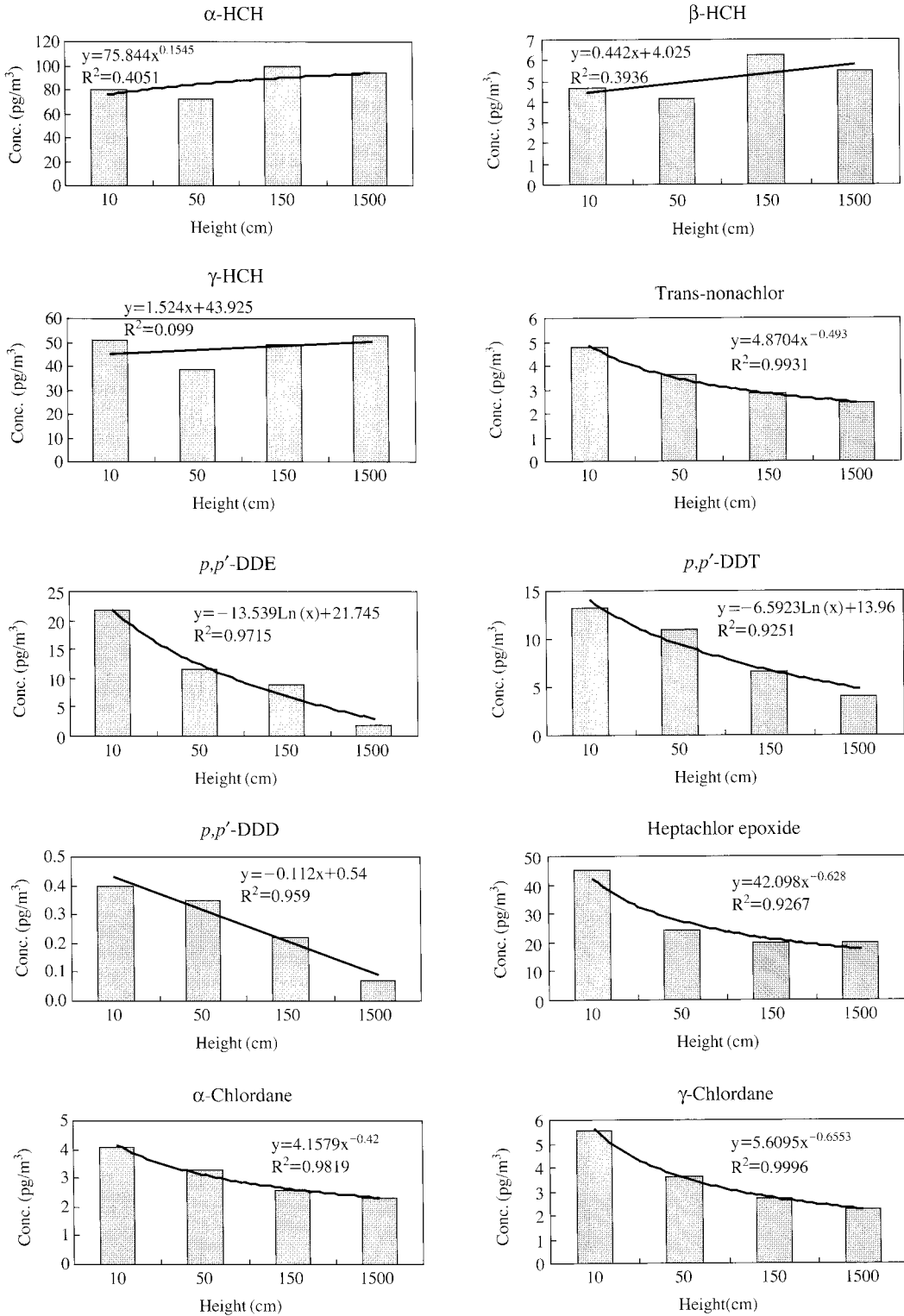


Fig. 1. Atmospheric OCPs concentrations at different height.

**Table 2.** OCPs physicochemical properties (Mackay *et al.*, 1997; Shoeib and Harner, 2002)

	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	Heptachlor epoxide	$\gamma$ -CHL	$\alpha$ -CHL	Trans-nonachlor
Molecular weight	290.85	290.85	290.85	319	320	354.5	389.2	409.8	409.8	444.22
LogKoa	7.61	7.73	7.85	9.68	10.1	9.82	8.29	8.87	8.92	9.29

CHC: Hexachlorocyclohexane, CHL: Chlordane

산이 어렵다. 또한 옥탄올-공기 분배계수(octanol-air partition coefficient, Koa)는 커져 토양 내 유기물과의 결합력이 커지므로 토양에서 대기로 휘발되기가 어려워지며 증기압도 낮아지게 된다(이봉모와 하백현, 1978; Mackay *et al.*, 1997). Table 2는 각 OCPs 성분의 분자량과 LogKoa를 제시하였다. 표에서  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -HCH의 분자량은 290.85, LogKoa는 7.85 이하로 분자량과 LogKoa가 작았지만,  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -HCH를 제외한 나머지 OCPs는 분자량이 319 이상, LogKoa는 8.29 이상으로 분자량과 LogKoa가 컸다. 대기 중에서 OCPs 농도가 높다는 것은 일차적으로 과거 사용량이 많았다는 것을 의미한다. 그러나 또 다른 이유는 분자량과 Koa에 의한 휘발성고도 관련이 크다. 이러한 이유로  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -HCH의 대기 중 농도가 높고 고도가 높은 곳까지 확산이 잘되어 높은 곳에서도 농도가 높으며, 나머지 OCPs 성분들은 지표면에서의 농도도 낮고 고도가 높아질수록 농도가 규칙적으로 낮아지는 원인으로 생각된다(이봉모와 하백현, 1978; Mackay *et al.*, 1997).

이번 연구에서 시료 측정기간 중 주풍향이 WNW로, 시료채취 지점인 안성지역은 수도권 지역의 풍하지역으로 수도권에서 공기가 유입되고 있음을 알 수 있었다. 최민규 등(2002c)은 동일한 기간에 서울지역과 안성지역의 OCPs 농도를 측정하여 비교해 본 결과, 안성지역의 농도가 서울지역의 농도보다 약 9.8배 더 높다고 보고 하였다. 고도가 낮을수록 식물 및 지표면의 요철에 의한 마찰저항이 커지기 때문에 풍속과 통풍량은 감소된다. 반대로 고도가 높을수록 풍속은 빨라지고 통풍량은 많아진다. 그러므로 외부에서 유입되는 공기 중 OCPs 농도가 더 높을 경우에는 외부공기의 영향으로 고도가 높은 곳의 OCPs 농도가 낮은 곳의 OCPs 농도보다 더 높을 것으로 추측된다. 그러나 반대로 토양에서 휘발되는 OCPs 농도가 외부에서 유입되는 OCPs 농도보다 더 높을 경우에는 외부공기의 유입에 의

한 영향이 적고 토양에서 휘발되는 OCPs의 영향이 커서 고도가 낮을수록 OCPs 농도가 더 높을 것으로 판단된다. 이번 연구에서 Koa와 분자량이 적어 토양에서 휘발이 잘되고 고도가 높은 곳까지 확산도 잘되는  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -HCH는 고도에 관계없이 농도가 높은 경향을 보였다. 그러나  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -HCH를 제외한 비교적 분자량과 Koa가 큰 다른 모든 OCPs의 농도는 고도가 낮을수록 농도가 더 높았고 고도와 농도간 회귀직선의 결정계수도 커서 (>0.9251) 2차 발생원인 안성지역의 토양에서 휘발된 OCPs의 영향이 수도권에서 유입된 공기의 영향보다 더 큼을 알 수 있었다.

## 2. 고도별 대기 중 PCBs의 농도

Fig. 2는 서로 다른 높이에서 채취한 대기 중 PCBs의 homologue별 농도를 제시한 것이다. 모든 높이에서 치환된 염소수가 적을수록 농도가 높았고 치환수가 많을수록 농도가 낮았다. 염소치환수가 같은 경우에는 10 cm 높이에서는 농도가 낮고 50 cm에서는 증가하였다가 150 cm에서 다시 낮아졌으며 1,500 cm에서는 다시 농도가 높아지는 경향을 보였다.

PCBs는 염소치환수가 많을수록 휘발성이 약해지고 Koa 값은 커져 토양에서 대기로 휘발되기 어렵다(Mackay *et al.*, 1991). 이것이 모든 높이에서 염소치환수가 많을수록 PCBs의 농도가 낮아지는 원인으로 판단된다.

PCBs도 OCPs와 마찬가지로 약 30여년 전에 제조와 사용이 금지되었다. 그러므로 현재는 토양과 대기 중 PCBs 농도가 평형을 이루고 있으나 기온이 높을 때에는 토양에서 대기로 휘발되는 양이 대기에서 토양으로 흡착되는 양보다 많아 평형이 토양에서 대기로 이동하고, 기온이 낮아지면 반대 현상이 일어나 대기에서 토양으로 흡착되는 양이

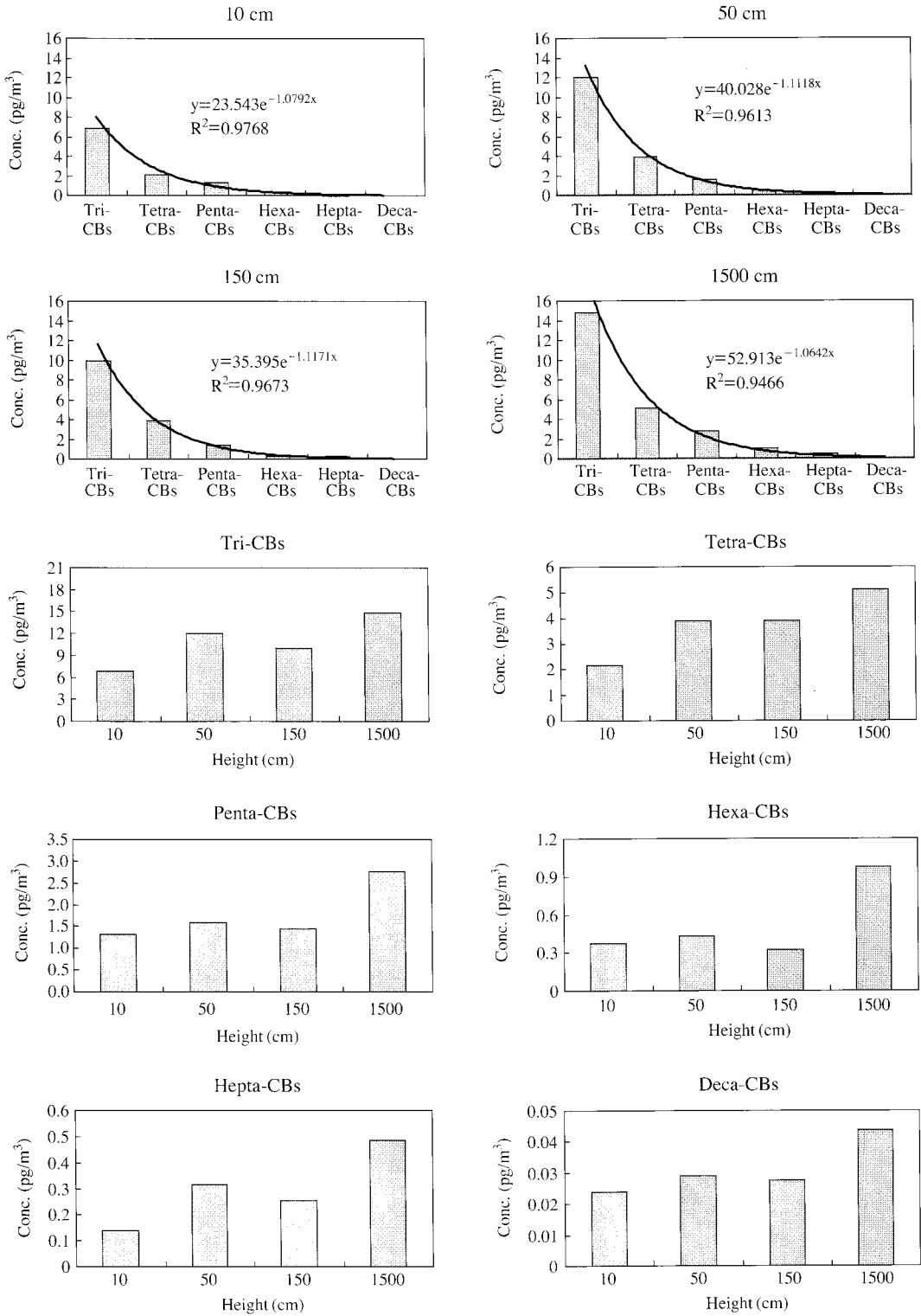


Fig. 2. Atmospheric PCBs homologue concentrations at different height.

휘발되는 양보다 많아진다(Cousins and Jones, 1998; Lee *et al.*, 1998; Yeo *et al.*, 2003b; Bidleman and Leone, 2004; Dalla Valle *et al.*, 2005; 최민규와 천만영, 2007a). 이 번 연구를 위하여 시료를 채취한 시기는 8월 4일부터 17일까지이며, 이 기간 동안 평균기온은 28.3°C로 매우 높은 상태였다. 따라서 토양에 흡착되어 있던 PCBs가 대기로 휘발되는 양이 대기에서 토양으로 흡착되는 양보다 많았을 것으로 판단된다.

만약 외부에서 PCBs로 오염된 공기가 유입되지 않는다면, 하절기에는 지표면에 가까울수록 토양에서 휘발되는 PCBs의 영향으로 고도가 높은 곳보다 낮은 대기 중 PCBs 농도가 높을 것이다. 그러나 만약 외부에서 토양에서 휘발되는 PCBs보다 더 고농도로 오염된 공기가 유입된다면 고도별 PCBs 농도는 오히려 외부의 오염된 공기의 영향을 많이 받는 고도에서 PCBs의 농도가 높게 나타날 것이다. 일반적으로 지표면에 가까울수록 식물 및 지표의 요철 때문에 마찰저항이 커져 풍속은 감소되며 그 결과 통풍량은 적어지므로 외부에서 유입되는 오염된 공기의 영향을 적게 받는다. 그러나 반대로 고도가 높아질수록 마찰저항이 적어 풍속은 빨라지고 통풍량은 많아지므로 오염된 외부공기의 영향을 많이 받을 것이다. Yeo *et al.* (2004)은 안성과 서울지역에서 동일한 기간에 대기 중 PCBs 농도를 측정하였다. 그 결과 서울지역의 농도가 안성지역보다 2.6배 더 높다고 보고하였다. 안성지역은 수도권 외곽지역으로 수도권의 오염된 공기가 안성지역으로 유입되며, 이것이 1,500 cm에서 PCBs 농도가 다른 높이에서의 농도보다 더 높은 원인으로 생각된다.

Fig. 2에서 보면 150 cm 높이에서 모든 PCBs homologue의 농도가 10 cm 높이의 농도보다 높았지만 50 cm 높이의 농도보다는 낮게 나타났다. 기온이 높은 하절기에는 지표면에 가까울수록 토양에서 휘발되는 PCBs의 영향을 많이 받는다. 그러나 외부에서 PCBs로 오염된 공기가 유입될 경우, 지표면에 가까울수록 식물 및 지표의 요철 때문에 풍속이 느려질 것이다. 이는 다시 통풍량의 감소를 유도하므로 외부의 오염된 공기의 영향은 적게 받을 것이다. 그러므로 10 cm 높이에서는 오염된 외부공기의 영향보다는 토양에서 휘발되는 PCBs의 영향을 더 받을 것으로 생각된다.

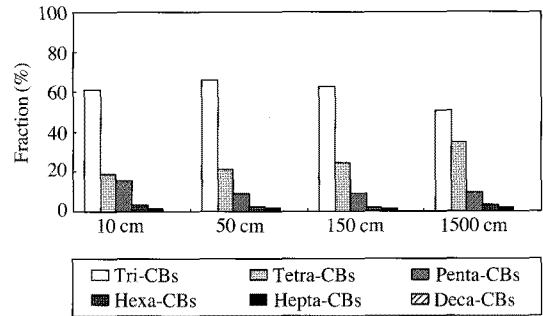


Fig. 3. Fraction (%) of PCBs homologue concentrations at different height.

Fig. 3은 서로 다른 높이에서 채취한 대기 중 PCBs의 homologue별 농도 분율을 제시하였다. 모든 높이에서 치환된 염소수가 적을수록 농도 분율이 높았는데, [tri-(50.8~65.7%)+tetra-(19.0~34.6%)+penta-(8.8~15.3%)]-CBs 농도를 더한 값이 94.9~96.2%로 penta-CBs 이하의 저염소화 PCBs의 분율이 대부분을 차지하였다.

Yeo *et al.* (2004)은 안성과 서울에서 동일한 기간 동안 대기 중 PCBs 농도를 분석하여 homologue 분율을 계산하였는데 안성지역에서는 tri-CBs 45%, tetra-CBs 24%, penta-CBs는 21%로 penta-CBs 이하의 저염소화 PCBs가 차지하는 분율이 90%였고, 서울지역에서는 tri-CBs 28%, tetra-CBs 25%, penta-CBs 24%로 penta-CBs 이하의 저염소화 PCBs가 차지하는 분율이 77%에 불과하였다. 두 지역에서 tetra-CBs와 penta-CB의 분율은 거의 비슷하였으나 tri-CBs의 분율은 안성지역이 서울지역보다 1.6배 더 높았고, 총농도는 서울지역이 안성지역보다 2.6배 더 높았다. 서울지역이 안성지역보다 PCBs 농도가 더 높다는 것은 아직 서울지역은 안성지역에 비하여 다양한 인위적인 PCBs 발생원이 존재한다는 것을 의미한다. PCBs는 치환된 염소수가 작을수록 Koa가 작으며, Koa가 작을수록 나뭇잎, 수계 및 토양 내 유기물과의 결합력이 작아지므로 토양을 비롯한 환경매체에서 대기로 휘발되기 쉽다(Mackay *et al.*, 1997). 특히 안성지역의 tri-CBs의 분율이 서울지역보다 1.6배 더 높은 것은 안성지역은 수도권 외곽지역으로 서울을 비롯한 수도권의 오염된 공기가 장거리 이동하면서 Koa가 큰 고염화 PCBs는 나뭇잎, 수계 및 토양에 비교적 많이



흡착 및 흡수되고, Koa 값이 낮아 상대적으로 흡착이 어려운 저염소화 PCBs는 안성지역까지 장거리 이동하였기 때문으로 추정된다(Harrad, 1994; Lee *et al.*, 1998; Gouin *et al.*, 2004; 최성득 등, 2007).

Hoff *et al.* (1998)은 Clausius-Clapeyron 식의 기온과 결정계수를 이용하여 어떤 지역의 대기 중 POPs가 국지적인 오염원, 즉 토양, 물 및 식물 앞에서 대기 중으로 재휘발 된 것인지 아니면 오염된 외부공기의 장거리 이동에 의한 것인지를 판단하였다. 이 방법을 이용하여 최민규 등(2002c)은 안성지역 대기 중 OCPs는 오염된 공기의 장거리 이동보다는 국지적인 오염원에서 휘발된 영향이 더 크다고 하였으나 반대로 여현구 등(2002b)은 안성지역 대기 중에서 PCBs는 오염된 외부공기의 장거리 이동에 의한 영향이 더 크다고 하여 같은 지역 대기 중 OCPs와 PCBs의 농도를 결정하는 인자가 서로 다르다는 결론을 얻었는데, 이 번 고도별 OCPs와 PCBs 농도 분석에서도 같은 결론을 얻었다.

이상에서 살펴 본 바와 같이 POPs는 국지 발생원과 외부에서 장거리 이동으로 유입된 공기 중 POPs의 농도 차이, POPs의 분자량 및 Koa 등 물리·화학적 특성에 따라 고도별로 농도가 다르게 나타난다는 것을 확인하였다. 그러므로 식물시료와 대기시료를 채취하여 서로 간의 상관성에 대하여 연구할 때는 반드시 동일한 높이에서 시료를 채취하여야 하고, 각 지역별 대기 중 POPs 농도를 비교할 때에도 지상에서 동일한 높이에서 시료를 채취하는 것이 시료채취에 의한 오차를 줄여 올바른 결론에 도달할 수 있는 방법이라 판단된다.

## 결 론

시골지역에서 Low volume PUF plug air sampler를 이용하여 서로 다른 고도(10, 50, 150 및 1,500 cm)에서 OCPs와 PCBs의 대기 중 농도를 측정하여 고도별 농도변화에 대하여 연구하였다. OCPs 중 분자량과 Koa가 적은  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -HCH는 고도별로 농도 차이가 크지 않았지만, 분자량과 Koa가 큰 OCPs (*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT, Heptachlor epoxide,  $\gamma$ -CHL,  $\alpha$ -CHL, trans-nonachlor)는 고도가 높아질수록 농도가 감소하였다. 그러나 반대로 PCBs는 고도가 높을수록 농도가 높았다.

## 참 고 문 헌

- 김태욱, 여현구, 최민규, 천만영. PCBs의 식물에 대한 침착 특성, 한국환경농학회지 2001; 20(2): 99-107.
- 여현구, 최민규, 천만영, 김태욱, 선우영. PCBs의 대기-식물 간 분배 특성 인자들, 한국대기환경학회지 2001; 17(5): 415-424.
- 여현구, 최민규, 천만영, 김태욱, 선우영. 식물을 이용한 대기 중 PCBs의 농도에측 평가, 한국대기환경학회지 2002a; 18(4): 265-274.
- 여현구, 최민규, 천만영, 선우영. 도시 및 교외지역에서 대기 중 PCBs의 온도의존성을 이용한 발생원 특성, 대한환경공학회지 2002b; 24(5): 813-815.
- 이봉모, 하백현. 단위조작, 보성문화사 1978; 158-163.
- 유시균, 김태욱, 천만영. 다환방향족 탄화수소의 나뭇잎 침착, 한국환경농학회지 1999; 18(2): 116-121.
- 천만영. 대기 중 PCBs의 침엽수잎 침착에 관한 연구, 대한환경공학회지 1998; 20(10): 1377-1383.
- 천만영, 김태욱. 소나무잎에 침착된 PCBs의 샘플링 오차에 관한 연구, 한국환경농학회지 1998; 17(2): 11-15.
- 천만영. 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs 특성, 대한환경공학회지 2005; 27(6): 599-605.
- 최민규, 여현구, 김태욱, 천만영, 선우영. 교외지역에서 대기 중 Hexachlorocyclohexane의 농도분포 및 온도의존성, 한국대기환경학회지 2002a; 18(3): 183-192.
- 최민규, 여현구, 김태욱, 천만영, 선우영. 대기중 PCBs와 유기염소계 살충제의 정량을 위한 분석방법 개발, 한국대기환경학회지 2002b; 18(6): 475-485.
- 최민규, 여현구, 천만영, 김태욱, 선우영. 교외지역에서 대기 중 유기염소계 살충제의 농도 분포, 대한환경학회지 2002c; 24(6): 1091-2002.
- 최민규, 천만영. 유기염소계 살충제의 대기-토양간 분배, 한국환경독성학회지 2007a; 22(4): 1-8.
- 최민규, 천만영. 대기 중에서 가스상 유기염소계 농약의 농도변화 패턴, 한국환경독성학회지 2007b; 22(2): 111-118.
- 최성득, 백송이, 장윤석, 윤영준, 박병원, 홍성민. 남극 세종기지에서의 대기 중 PCBs 모니터링, Ocean and Polar Research 2007; 29(4): 297-302.
- 한기학, 박창규, 김복영, 김재정, 이규승, 이영환, 신제성, 엄기태, 정영상, 허중수. 농업환경화학 1996; 동화기술: 216-282.
- Beyer AD, Mackay M, Matthies F, Wania F and Webster E. Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants, Environ Sci Technol 2000; 34(4): 699-703.
- Bidleman TF, Billings WN and Foreman WT. Vapour-parti-

- cle partitioning of semivolatile organic compounds: Estimates from field collections, *Environ Sci Technol* 1986; 20: 1038-1043.
- Bidleman TF. Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic-particle partitioning, *Environ Sci Technol* 1988; 22: 361-367.
- Bidleman TF and Leone AD. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States, *Environmental Pollution* 2004; 128: 49-57.
- Cousins I and Jones KC. Air-Soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK, *Environmental Pollution* 1998; 102: 105-118.
- Dalla Valle M, Jurado E, Dachs J, Sweetman AJ and Jones KC. The maximum capacity of soils for persistent organic pollutants: implications for global cycling, *Environmental Pollution* 2005; 134: 153-164.
- Ericsson, G, Jensen S, Kylin H and Strachan W. The pine needle as a monitor of atmospheric pollution, *Nature* 341(7): 42-44.
- Gouin T, Mackay D, Jones KC, Harner T and Meijer SN. Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants, *Environmental Pollution* 2004; 128: 139-148.
- Guardo AD, Zaccara S, Cerabolini B, Acciarri M, Terzaghi G and Calamari D. Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source, *Chemosphere* 2003; 52: 789-797.
- Harrod SJ, Sewart A, Alcock RE, Boumphrey R, Burnett V, Duarte-Davidson R, Halsall C, Sanders G, Waterhouse K, Wild SR and Jones KC. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: sinks, sources and temporal trends, *Environmental Pollution* 1994; 85: 131-146.
- Hoff RM, Muir DCG and Grift NP. Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario. 1. atmospheric transport and sources, *Environ Sci Technol* 1992; 26(2): 276-283.
- Hoff RM, Brice KA and Halsall CJ. Nonlinearity in the slopes of Clausius-Clapeyron plots for SVOCs, *Environ Sci Technol* 1998; 32(12): 1793-1798.
- Howsam M, Jones KC and Ineson P. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I-Concentrations and profiles, *Environmental Pollution* 2000; 108: 413-424.
- Lee RGM, Hung H, Mackay D and Jones KC. Measurement and modeling of the diurnal cycling of atmosphere PCBs and PAHs, *Environ Sci Technol* 1998; 32: 2172-2179.
- Mackay D, Shiu WY and Ma KC. Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Volume V 1997.
- Mackay D. Multi-media Environmental Models: The Fugacity Approach, Lewis publishers, Chels 1991; 342-558.
- McConnell LL, Kucklick JR, Bidleman TF, Ivanov GP and Chernyak SM. Air-water gas exchange of organochlorine compounds in Lake Baikal, Russia, *Environ Sci Technol* 1996; 30: 2975-2983.
- McLachlan MS. Biological uptake of polychlorinated dibenzo-[p]-dioxins and dibenzofurans, *Environ Sci Technol* 1998; 32(3): 413-420.
- McLachlan MS. Framework for the interpretation measurements of SOC in plants, *Environ Sci Technol* 1999; 33(11): 1799-1804.
- Niu J, Chen J, Martens D, Henkelmann B, Quan X, Yang F, Seidlitz HK and Schramm KW. The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles, *Science of the Total Environment* 2004; 322: 231-241.
- Niu J, Huang L, Chen J, Yu G and Schramm KW. Quantitative structure-property relationships on photolysis of PCDD/Fs adsorbed to spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needle surfaces under sunlight irradiation, *Chemosphere* 2005; 58: 917-924.
- Ok G, Ji SH, Kim SJ, Kim YK, Park JH, Kim YS and Han YH. Monitoring of air pollution by polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans of pine needles in Korea, *Chemosphere* 2002; 46: 1351-1357.
- Park JS, Wade TL and Sweet S. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas, *Atmos Environ* 2001; 35: 3315-3324.
- Shoeb M and Harner T. Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides, *Environmental Toxicology and Chemistry* 2002; 21(5): 984-990.
- Simonich SL and Hites RA. Vegetation-atmosphere partitioning aromatic hydrocarbons, *Environ Sci Technol* 1994; 28(5): 939-943. 3561-3570.
- Subhash S, Honrath RE and Kahl JDW. Back-trajectory analysis of atmospheric polychlorinated biphenyl concentrations over Lake Superior, *Environ Sci Technol* 1999; 33(9): 1509-1515.
- Xu DL, Chai DZ and Mao X. Organohalogenated compounds in pine needles from Beijing city, China, *Chemosphere* 2004; 57: 1343-1353.
- Yeo HG, Choi MK, Chun MY and Sunwoo Y. The Distribution characteristics of polychlorinated biphenyls in rural atmosphere, *J of Korean Society for Atmospheric Environment* 2002; 18(E3): 143-151.

Yeo HG, Choi MK, Chun MY and Sunwoo Y. Concentration distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and their relationship with temperature in rural air of Korea, Atmospheric Environment 2003a; 37: 3831-3839.

Yeo HG, Choi MK, Chun MY and Sunwoo Y. Air-soil part-

itioning of PCBs in rural area, J of Korean Society for Atmospheric Environment 2003b; 19(E1): 1-9.

Yeo HG, Choi MK, Chun MY, Kim TW, Cho KC and Sunwoo Y. Concentration characteristics of atmospheric PCBs for urban and rural area, Korea, Science of the Total Environment 2004; 324: 261-270.