

대기 중 유기염소계 살충제의 가스-입자 분배

Gas-particle Partitioning of Organochlorine Pesticides in Atmosphere

최민규¹⁾ · 천만영*

¹⁾국립수산과학원 환경연구팀, 환경대학교 환경공학과
(2007년 3월 26일 접수, 2007년 7월 26일 채택)

Minkyu Choi¹⁾ and Man Young Chun*

¹⁾Marine Environment Research Team, National Fisheries Research & Development Institute,
Department of Environmental Engineering, National Hankyong University

(Received 26 March 2007, accepted 26 July 2007)

Abstract

This study was performed to estimate the gas-particle partitioning of organochlorine pesticides (OCPs) in atmosphere, the samples were collected by PUF high volume air sampler for two years from June, 2000 to June, 2002.

The gas phase fraction of α/γ -HCH, heptachlor epoxide, α/γ -chlordane and trans-nonachlor was over 90%. But the gas phase fraction of β -HCH, p, p' -DDE, endosulfan sulfate, p, p' -DDD and p, p' -DDT was range of 20% through 80%, which means the gas phase fraction of OCPs components described above is sensitive to temperature. The correlation between the gas phase fraction and molecular weight of each OCPs component was not found in this research.

The slope of regression line between gas-particle partitioning coefficient ($\log K_p$) and subcooled liquid vapor ($\log P^{\circ}_L$), gas-particle partitioning coefficient ($\log K_p$) and octanol-air partitioning coefficient ($\log K_{oa}$) which show -0.54 and 0.43 was not steep. So the equilibrium state between gas and particle was not reached and in this state the particulate fraction was low.

Key words : Organochlorine pesticides (OCPs), Gas-particle partitioning, Temperature, Subcooled liquid vapor pressure, Octanol-air partitioning coefficient

1. 서 론

유기염소계 살충제 (Organochlorine pesticides, OCPs), Polychlorinated biphenyls (PCBs), Dioxin/

furans (PCDD/Fs) 및 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) 등의 잔류성 유기오염물질 (Persistent organic pollutants, POPs)은 반휘발성 유기화합물 (Semivolatile organic compounds, SOC)으로 대기 중에서 가스상과 입자상으로 존재한다. 대기 중에서 SOC는 장거리 이동, 광화학 반응, 전식 및 습식 침착에 의하여 제거되는데 환경 중에서의 거동과 제거 메카

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)31-670-5172, E-mail : mychun@hknu.ac.kr

니즘은 SOCs가 가스상으로 존재하느냐 아니면 입자상으로 존재하느냐에 따라 다르다. 그러므로 대기 중에서 SOCs의 제거 및 거동을 이해하기 위해서는 SOCs의 가스-입자상 분배를 이해하는 것이 매우 중요하다(Chao *et al.*, 2004; Park and Kim, 2002; Oh *et al.*, 2001; Lohmann *et al.*, 2000a, b; Lee and Jones, 1999; Bidleman, 1988).

대기 중 입자상 물질은 습식(rain out과 wash out) 및 건식 침착에 의하여 제거되며 대기 중에서의 체류시간은 입자의 크기에 따라 달라진다. 그러나 대기 중에서 가스상 물질의 주된 제거 메커니즘은 광분해, OH radical에 의한 화학적 반응과 식물잎과 토양 중 유기물로의 침착이다(Lohmann *et al.*, 2000a, b; Lee and Jones, 1999; Bidleman, 1988; Hinds, 1982). 또 가스상 물질은 입자상 물질보다 대기 중에서 체류시간이 길기 때문에 입자상 물질보다 더 먼거리까지 장거리 이동된다(Bidleman, 1988; Bidleman *et al.*, 1986; Muller, 1984; Junge, 1977).

총부유입자상물질(total suspended particulate, TSP)의 농도, 기온(T), 각 성분의 증기압(P°) 및 옥탄올-공기 분배계수(K_{oa}) 등은 대기 중에서 SOCs의 가스-입자상 분배에 큰 영향을 미치므로 국·내외적으로 SOCs의 가스-입자상 분배에 대해서 많은 연구가 이루어졌다(Wania *et al.*, 1998; Pankow *et al.*, 1994; Pankow and Bidleman, 1991; Pankow, 1987; Yamasaki *et al.*, 1982). 그러나 PCDD/Fs, PCBs 및 PAHs에 대한 연구가 거의 대부분을 차지하였으며 OCPs에 대한 연구는 상대적으로 적은 편인데 특히 국내에서는 OCPs에 대한 연구가 전무하다(김경수, 2005; Chao *et al.*, 2004; Park and Kim, 2002; Oh *et al.*, 2001; Lohmann *et al.*, 2000a, b; Lee and Jones, 1999; 백성욱과 최진수, 1988). 그러나 대기 중에서 SOCs의 가스-입자상 분배는 TSP 농도, 기온, 풍향·풍속, 국지적 오염발생원 등 지역별 여러 가지 환경 인자에 따라 달라지기 때문에 외국이나 PCBs, PCDD/Fs 연구사례를 우리나라나 OCPs에 바로 적용시키는 것은 어려움이 있다.

이번 연구는 대기 중에서 OCPs의 제거나 장거리 이동 등 거동에 영향을 미치는 OCPs의 대기 중 가스-입자 분배와 여기에 영향을 미치는 상관인자들(기온, TSP, P° 및 K_{oa})이 가스-입자 분배에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 시료 채취

시료는 도농복합지역(rural area)인 경기도 안성시에 위치한 한경대학교 캠퍼스 내 공과대학 4층 건물 옥상에서 2000년 6월부터 2002년 6월까지($n=29$) 채취하였다. 시료는 PUF air sampler (General Metal Works Inc., Ohio)를 이용하여 약 48시간 동안 채취하였으며, 시료 채취 유량은 약 600~700 m³였다. Glass fiber filter (GFF)는 잔류하는 유기물을 제거하기 위해 450°C에서 12시간 이상 구운 후 사용하였으며, polyurethane foam (PUF)은 Soxhlet에서 Dichloromethane (DCM)으로 24시간 추출한 다음 감압 건조기에서 완전히 건조시켜 기밀 유리병에 넣어 암실에서 사용할 때까지 보관하였다. 채취한 시료는 다시 유리병에 넣어 밀봉하여 아이스박스에 넣은 후 실험실로 옮겨 -20°C 냉동고에 분석 시까지 보관하였다. 기온 및 기상자료는 한경대학교 캠퍼스 내에 설치되어 있는 기상청 자료(auto weather system, AWS)를 사용하였다.

2.2 시료의 전처리 및 분석

2.2.1 시약

실험에 사용된 모든 용매는 잔류농약 분석용을 사용하였다. 크로마토그래피용 실리카겔(SiO₂, 70~230 mesh ASTM, Merck사)과 수분제거용으로 사용된 입자상 무수황산나트륨(Na₂SO₄, Duksan Pure Chemical Co.)은 각각 350°C와 450°C에서 24시간 이상 구운 것을 사용하였다. 다른 유기물과 OCPs의 분리에 사용된 GPC(gel-permeation chromatography) 칼럼에는 bio bead(S-X3, 40~80 μm, BIO-RAD사)를 사용하였다.

OCPs 표준용액은 Supelco사에서 구매한 18가지의 TCL Pesticides Mix (Cat. No. 48913), α-chlordane (Cat. No. 48192) 및 γ-chlordane (Cat. No. 48193), trans-nonachlor (Cat. No. 48137)를 사용하여 제조하였다. 또한 회수율과 농도계산에 사용된 internal surrogate standard는 lindane-¹³C₁₂, DDT-¹³C₁₂, dieldrin-¹³C₄, endosulfan-II-d₄ (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)와 recovery surrogate standard는 4,4-dibromooctafluorobiphenyl (Supelco)을 사용하였다. 또 모든 초자기

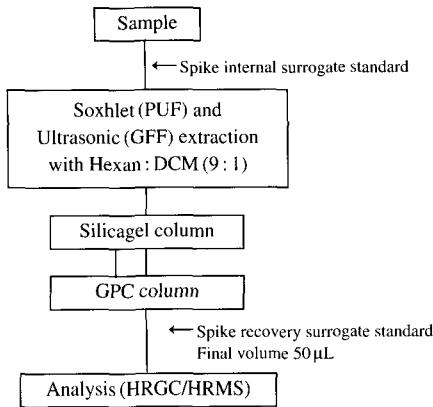


Fig. 1. Sample extraction and clean-up procedure for OCPs.

구는 초순수로 세척하여 건조시킨 후 acetone, hexane 및 DCM으로 각각 3회 세척한 다음 사용하였다.

2.2.2 추출 및 전처리

Soxhlet 추출장치는 hexane-DCM (9 : 1)으로 약 6 시간 세척한 다음 PUF를 Soxhlet 추출장치에 넣고 internal surrogate standard를 spiking한 다음 hexane-DCM (9 : 1) 250 mL로 24시간 추출하였다. GFF는 hexane-DCM (9 : 1) 100 mL로 초음파 추출기 (JAC 4020, Jinwoo사)에서 30분 추출 후 추출액을 플라스크에 옮기고 같은 방법으로 2회 더 추출하여 추출액을 합하여 시료로 사용하였으며, 추출용매를 회전증발 농축기 (Buchi사)에서 약 1 mL까지 농축하였다.

실리카겔 컬럼은 실리카겔 3 g과 무수황산나트륨 1 g을 컬럼 (직경 10 mm, 길이 300 mm) 상부에 충전한 후 시료를 hexane 15 mL, hexane-DCM (1 : 1) 11 mL, 그리고 DCM 15 mL로 용출하여 시료로 사용하였다. 시료 중 용매는 회전증발농축기에서 다시 약 1 mL까지 농축하였다. 그 다음 bio-bead 12 g을 충전한 GPC 컬럼 (내경 20 mm, 길이 300 mm)에 시료를 주입하고 hexane-DCM (1 : 1) 140 mL로 용출하였는데 처음 34 mL는 버리고 나머지 용출액을 시료로 사용하였다. 이 용출액을 회전증발농축기에서 약 2 mL까지 농축한 다음 vial로 옮겨 keeper로서 도데칸 (dodecane)과 recovery surrogate standard를 spiking하고 질소로 농축하여 최종부피를 50 μL로 하여 HRGC/HRMS로 분석하였다. 그림 1에 OCPs의 전처리 방

Table 1. The analytical conditions of HRGC/HRMS for OCPs.

HRGC/HRMS	HP 6890 II/JMS-700
Column	HP-5MS capillary column 5% diphenyl & 95% dimethylpolysiloxane 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
Injection volume	1 μL (Split 10 : 1)
Carrier gas	Helium 1.0 mL/min
Aux temp.	300°C
Injector temp.	250°C
Temp. program	150°C for 2 min., 30°C/min to 170°C, 4°C/min to 200°C for 5.5 min., 4°C/min to 237°C, 70°C/min to 320°C, 320°C for 4.09 min.
Ionization mode	EI
Detection	SIM
Ionization voltage	28 ~ 35 eV
Accel. voltage	6 ~ 8 kV
Resolution	> 10,000 (10% valley)

법을 요약하여 나타내었다 (최민규 등, 2002c).

2.2.3 분석

시료는 HRGC/HRMS (Jeol JMS-700, Japan)로 분석하였으며 상세한 분석 조건은 표 1과 같다.

2.3 QA/QC

OCPs에 대한 HRGC/HRMS의 검출한계 (limits of detection, LOD)는 0.2 ~ 1.3 pg/m³이었으며 공시료 6 개를 이용한 internal surrogate standard의 평균 회수율은 83.8% (75 ~ 102%, SD ± 8.2%)로 양호한 값을 보였으며, 실제시료에서도 거의 비슷한 회수율을 보였다. 정량에 포함된 피크 크기는 노이즈 피크의 3배 이상인 것에 한하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 OCPs 농도

표 2는 대기 중 OCPs의 총농도와 계절별 농도를 나타낸 것이다. 대체로 기온이 높은 여름에 농도가 높고 기온이 낮은 겨울에는 농도가 낮았다. 총농도에서 α-HCH (45.3 pg/m³), γ-HCH (21.0 pg/m³) 및 endo-sulfan sulfate (168.2 pg/m³)는 농도가 높았으나 기타

Table 2. The mean concentrations (pg/m³) of OCPs in the gas and particle.

			α -HCH	β -HCH	γ -HCH	Heptachlor epoxide	γ - chlordane	α - chlordane	Trans- nonachlor	Endosulfan sulfate	<i>p,p'</i> - DDE	<i>p,p'</i> - DDD	<i>p,p'</i> - DDT
Total (n=29)	gas	mean	44.77	2.48	20.32	3.82	1.96	1.78	1.33	166.69	3.87	2.08	1.33
		S.D.	30.47	2.02	12.38	2.71	1.27	1.78	1.02	334.41	6.07	4.94	1.18
	particle	mean	0.45	0.36	0.69	0.33	0.10	0.06	0.07	1.52	0.70	0.83	0.73
		S.D.	0.75	0.72	1.59	0.83	0.13	0.10	0.12	1.23	0.80	1.04	0.62
Spring (n=10)	gas	mean	46.54	1.92	18.38	2.55	1.55	0.91	0.84	2.28	3.71	1.15	1.32
		S.D.	37.67	1.40	12.61	1.90	1.03	0.56	0.44	2.59	4.62	0.84	1.48
	particle	mean	0.46	0.75	0.34	0.22	0.14	0.05	0.08	0.91	0.59	0.82	0.85
		S.D.	0.58	1.12	0.52	0.50	0.14	0.09	0.11	0.30	0.51	0.91	0.71
Summer (n=5)	gas	mean	47.12	3.98	27.56	5.35	2.76	4.12	2.21	13.03	3.27	2.30	2.27
		S.D.	25.77	2.03	12.63	1.81	1.21	2.84	0.97	5.28	1.64	1.52	0.61
	particle	mean	0.74	0.08	2.00	1.02	0.11	0.10	0.11	0.80	1.02	1.42	0.75
		S.D.	1.46	0.17	3.16	1.53	0.21	0.18	0.21	0.20	1.33	1.67	0.95
Fall (n=9)	gas	mean	55.83	3.05	25.57	5.86	2.60	2.12	1.82	468.48	6.08	4.09	1.44
		S.D.	26.10	2.33	9.77	2.68	1.33	1.14	1.23	437.93	9.60	8.68	0.91
	particle	mean	0.23	0.16	0.26	0.03	0.05	0.04	0.04	2.68	0.36	0.31	0.52
		S.D.	0.19	0.18	0.21	0.05	0.06	0.04	0.04	1.54	0.21	0.37	0.35
Winter (n=5)	gas	mean	18.94	0.63	7.51	1.13	0.80	0.55	0.57	0.26	0.79	0.13	0.21
		S.D.	12.56	0.29	4.71	0.47	0.14	0.17	0.16	0.00	0.35	0.28	0.20
	particle	mean	0.41	0.23	0.31	0.04	0.10	0.05	0.05	1.19	1.14	0.91	0.82
		S.D.	0.20	0.11	0.13	0.04	0.05	0.01	0.03	0.55	1.10	0.85	0.19

성분들은 농도(1.4~4.6 pg/m³)가 낮았다. 특히 가을에 endosulfan sulfate의 농도(471.16 pg/m³)가 대단히 높았다. Endosulfan은 어류에 대한 독성은 강하지만 환경 중에서 잔류성은 크지 않아서 논농사를 제외하고는 현재도 사용되고 있다. Endosulfan sulfate는 endosulfan의 산화로 생성된 물질인데 여름 농사철에 사용된 endosulfan이 산화되어 가을에 endosulfan sulfate의 농도가 높은 것으로 생각된다(최민규 등, 2002a, b; 정예표 등, 2001; 이동우 등, 1998).

3. 2 가스상 분율과 기온 (T)

그림 2는 기온(T)와 OCPs 각 성분의 가스상 분율 간의 관계와 회귀직선의 기울기를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 α/γ -HCH, heptachlor epoxide, α/γ -chlordane 및 trans-nonachlor는 기온과 가스상 분율 간 기울기가 약 0.5 이하로 완만하였으며 겨울에도 90% 이상이 가스상으로 존재하였다. 그러나 *p,p'*-DDE와 β -HCH의 기울기는 1~2로 가스상 분율이 여름에는 90% 이상이었지만 겨울에는 약 50% 정도로 낮아져 가스상 분율이 기온의 영향을 상당히 받

고 있음을 알 수 있었다. 그러나 endosulfan sulfate, *p,p'*-DDD 및 *p,p'*-DDT는 기울기가 3 이상으로 가스상 분율이 여름에는 80% 이상이었으나 겨울에는 반대로 입자상 분율이 80% 이상이어서 가스상 분율이 기온의 영향을 대단히 크게 받고 있음을 알 수 있었다. 그러나 가스상 분율과 기온 간의 결정계수(R²)는 0.0024~0.6076으로 크지 않아 기온 이외에도 가스상 분율에 영향을 미치는 다른 인자들이 있음을 알 수 있었다.

PCBs와 PCDD/Fs는 분자량이 커질수록 휘발성이 감소하여 가스상 분율이 낮아지지만 OCPs의 경우는 분자량의 크기와 가스상 분율 사이에 상관성이 나타나지 않았다. 이것은 PCBs와 PCDD/Fs는 동족체(homologue) 화합물로 염소수가 증가할수록 분자량은 커지고 휘발성은 감소하는 규칙성을 보이지만 OCPs는 동족체 화합물이 아니므로 그러한 규칙성이 나타나지 않기 때문으로 생각된다(Yeo *et al.*, 2002; Mackay *et al.*, 1997).

SOCs의 가스·입자 분배에 영향을 미치는 인자로는 기온 이외에도 대기 중 총부유입자상물질(TSP)

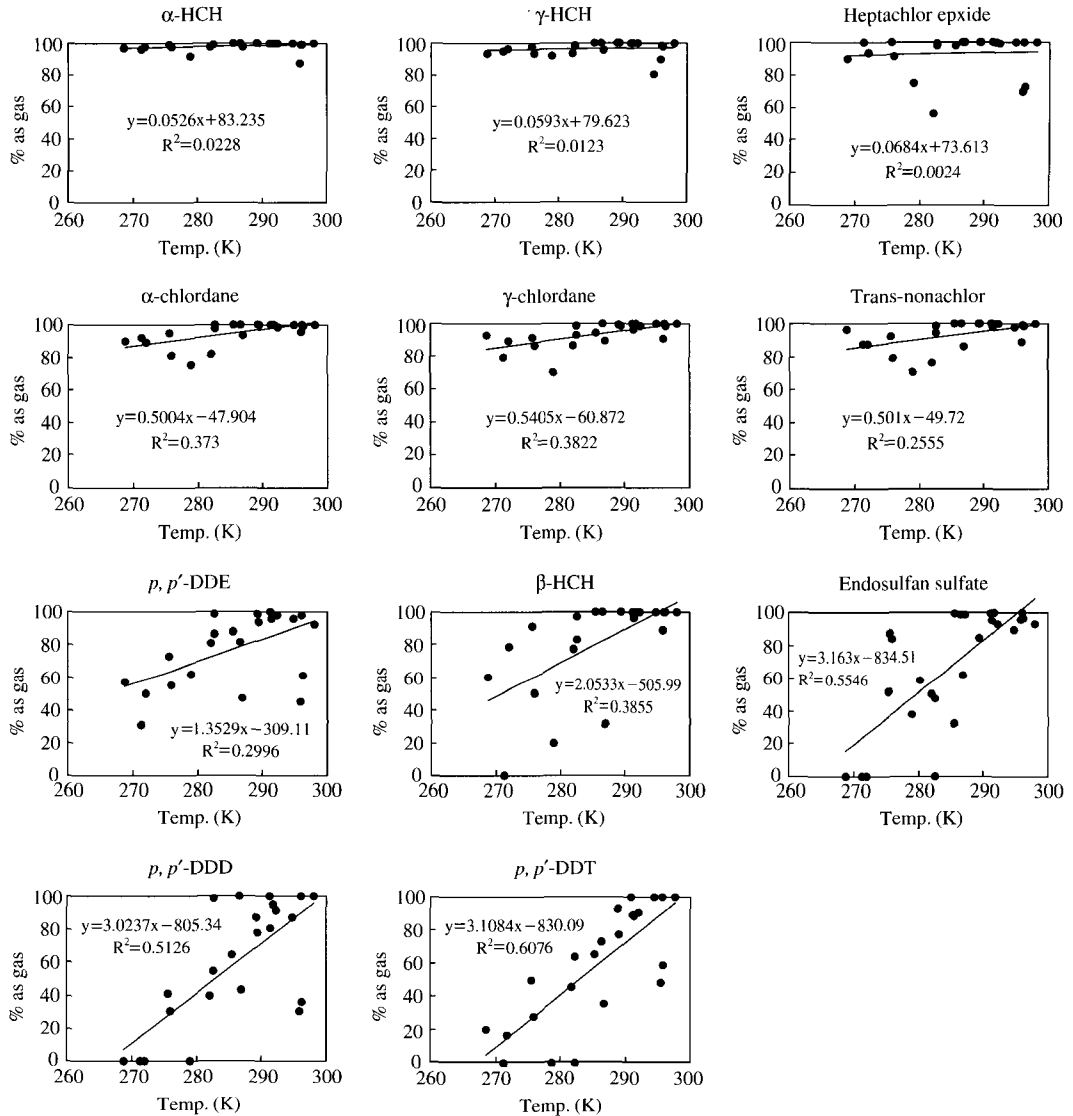


Fig. 2. Percentage of gas phase fraction (%) in OCPs versus atmospheric temperature (K).

농도, SOC의 증기압(P°_L) 및 유기물에 대한 친화도 (옥탄올-공기 분배계수, K_{oa}) 등이 있다(김경수, 2005; Chao *et al.*, 2004; Yeo *et al.*, 2002; Pankow, 1987; Yamasaki *et al.*, 1982; Junge, 1977).

3.3 $\log K_p$ 대 $\log P^{\circ}_L$

SOC의 가스-입자상 분배계수 K_p 와 과냉각 액체 증기압(subcooled liquid vapor pressure, P°_L) 간에는

식(1)과 같은 관계가 성립하며, 식(1)은 가스-입자 분배에 기은 이외에도 TSP 영향을 포함시킨 개념이다(Yamasaki *et al.*, 1982).

$$\log K_p = \log \frac{F/TSP}{A} = m \log P^{\circ}_L + b \quad (1)$$

여기서 A와 F는 각각 PUF와 GFF에서 계산한 대기 중 SOC의 가스상과 입자상 농도이며 m과 b는

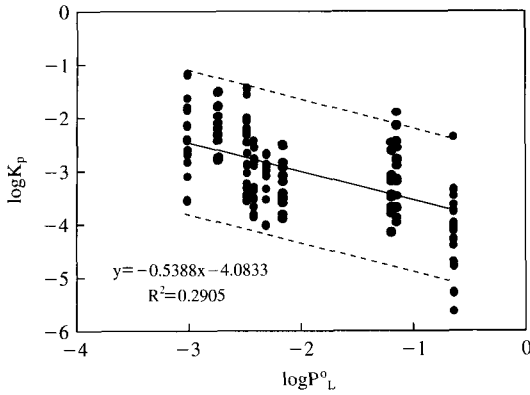


Fig. 3. $\log K_p$ versus $\log P^{\circ}_L$ for OCPs (regression are calculated with confidence intervals of 95%).

각각 직선의 기울기와 절편이다. P°_L 값은 Shoeb and Harner (2002)가 계산한 값을 사용하였다.

그림 3은 OCPs에 대한 $\log K_p$ 와 $\log P^{\circ}_L$ 간의 회귀 직선을 나타낸 것이다. Pankow (1994)는 가스-입자 간에 완전히 평형이 이루어지면 이론적으로 기울기 m 은 -1 이라고 하였다. SOCs에 대한 다른 연구자들의 연구 결과에 의하면 m 의 범위는 $-0.42 \sim -1.09$ 로 대부분이 -1 이하였으며 이번 연구에서는 -0.54 였다(김경수, 2005; Park and Kim, 2002; Yeo *et al.*, 2002; Lohmann *et al.*, 2000a, b; Simick, 1998; Foreman and Bidleman, 1990). 이것은 OCPs의 가스-입자상 농도 간에 평형이 이루어지지 않았으며, 평형에 도달했을 때보다 입자상 농도(F/TSP)가 가스상 농도(A)보다 적다는 것을 의미한다.

OCPs는 오래 전에 이미 제조, 판매 및 사용이 금지되었기 때문에 현재는 토양이 잠재적인 OCPs의 발생원이다(최민규 등, 2002a, b; 정예표, 2001; 이동우 등, 1998; 윤채혁, 1996). 그러므로 토양에서 휘발된 대기 중 가스상 OCPs는 OCPs를 포함하고 있지 않는 입자로 흡수 및 흡착되어 가스-입자 농도간 평형이 이루어지기 위해서는 평형에 도달할 충분한 시간이 필요하다. 그러나 평형에 도달할 만큼 충분한 시간이 주어지지 않으면 대기 중에서 OCPs의 가스상 농도(A)는 입자상 농도(F/TSP)보다 높게 된다(Lohmann *et al.*, 2000a, b). Cotham and Bidleman (1992)은 장거리 수송에 의하여 생성된 오래된 에어로졸에서는 가스-입자 간에 평형이 이루어져 m 이

-1 에 가깝다고 보고하였다.

이번 연구에서 가을에는 m 이 -0.73 으로 가장 기울기가 가팔랐고 여름에는 -0.45 로 가장 완만하였다. 이것은 가을에는 풍속이 약하여 외부에서의 공기 유입이 적고 강우량도 적어 가스-입자간 농도가 평형에 도달할 시간이 다른 계절보다 상대적으로 더 길었기 때문으로 생각된다. 그러나 여름에는 강우량이 많고 기온이 높아 입자상 OCPs 농도(F/TSP)는 낮고 가스상 OCPs 농도(A)는 높았기 때문으로 생각된다.

환경대기 중에서는 기온, 발생원이 다른 대기의 이동, TSP 농도와 특성 등 가스-입자 분배에 영향을 미치는 인자들이 계속적으로 변하며, 입자상 물질에 흡수·흡착되는 OCPs와 입자상에서 휘발되는 OCPs 간 반응이 항상 가역적이지 않기 때문에 완전히 평형에 도달하는 것은 어렵다(김경수, 2005; Lohmann *et al.*, 2000a, b). 또 m 값이 -1 보다 작은 원인으로 가능한 것은 시료를 채취하는 동안 가스상 OCPs가 GFF에 흡수되거나 GFF에서 입자상 OCPs가 휘발되어 GFF와 PUF를 분석하여 얻은 OCPs 농도가 실제 대기 중 가스상과 입자상 OCPs 농도와 차이가 있을 수 있기 때문이며 (artifact error), OCPs의 P°_L 값은 측정자에 따라 아직 차이가 있으므로 P°_L 값의 부정확성 때문일 가능성도 있다(Lohmann *et al.*, 2000a, b; Lee and Jones, 1999; Govera and Krop, 1998; Rordorf, 1989).

3. 4 $\log K_p$ 대 $\log K_{oa}$

OCPs는 친지질성(lipophilicity)이므로 입자 중의 유기물에 흡착 및 흡수된다. 그러므로 옥탄올-공기 분배계수(K_{oa})는 OCPs의 가스-입자 분배를 설명하는데 좋은 도구로 이용된다(Chao *et al.*, 2004; Fizino *et al.*, 1997). SOCs의 가스-입자상 분배계수(K_p)와 옥탄올-공기 분배계수(K_{oa}) 간에는 식(2)와 같은 관계가 성립하며, K_{oa} 는 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})와 Henry 상수(H)를 이용하여 식(3)으로 구할 수 있다(Fizino *et al.*, 1997; Mackay *et al.*, 1997).

$$\log K_p = \log \frac{F/TSP}{A} = m_f \log K_{oa} + b_f \quad (2)$$

$$K_{oa} = K_{ow} \frac{RT}{H} \quad (3)$$

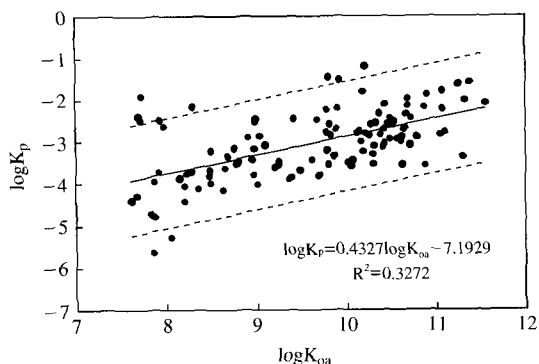


Fig. 4. $\log K_p$ versus $\log K_{oa}$ for OCPs (regression are calculated with confidence intervals of 95%).

그림 4는 식(2)와 (3)으로 구한 $\log K_p$ 와 $\log K_{oa}$ 간 회귀직선으로서 가스-입자 간에 평형이 이루어지면 회귀직선의 기울기 m_r 은 1에 가까워진다(Chao *et al.*, 2004; Fizino *et al.*, 1997). 이번 연구에서 회귀직선의 기울기 m_r 은 0.43으로 완만하였는데, m_r 이 클수록 OCPs의 입자상 농도(F/TSP)가 가스상 농도(A)보다 커진다. Lohmann *et al.* (2000b)의 연구 결과에 의하면 영국의 시골지역에서 계산한 m_r 은 PCBs 0.62, PAHs 0.74 그리고 PCDD/Fs 1.1로 PCBs 보다는 PAHs와 PCDD/Fs의 m_r 이 더 크다고 하였다. 이것은 PCBs는 발생원에서 입자가 배출될 때는 입자에 포함되어 있지 않으며 대기 중 가스상 PCBs가 부유입자에 흡착되어 평형에 도달하는데 시간이 걸리기 때문에 m_r 이 완만하지만, PAHs와 PCDD/Fs는 발생원에서 입자가 생성되어 배출될 때부터 이미 입자 내에 포함되어 있기 때문에 K_p 가 큰 것이라고 하였다. 또 Chao *et al.* (2004)는 도시쓰레기 소각로 근처와 소각로에서 멀리 떨어진 지역에서 대기 중 PCDD/Fs의 m_r 을 구하였는데 소각로 근처에서는 m_r 이 1.23이었으나 소각로에서 멀리 떨어진 지역에서는 1.17이었다. 이것은 PCDD/Fs가 소각로에서 배출될 때는 입자상 농도(F/TSP)가 가스상 농도(A)보다 더 높았으나 이동하면서 가스-입자간 농도가 평형에 가까워졌기 때문이라고 하였다. 우리나라에서 OCPs는 이미 약 30년 전에 제조와 사용이 금지되었기 때문에 PAHs나 PCDD/Fs보다는 PCBs와 같은 경우에 해당하며, 이것이 OCPs의 기울기가 완만한 이유로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 2000년 6월부터 2002년 6월까지 약 2년 동안 PUF high volume air sampler를 사용하여 대기 중 OCPs의 가스-입자 분배를 이해하기 위하여 수행되었다. α/γ -HCH, heptachlor epoxide, α/γ -chlordane 및 trans-nonachlor는 기온에 상관없이 90% 이상이 가스상으로 존재하였으나, β -HCH, p, p' -DDE, endosulfan sultate, p, p' -DDD 및 p, p' -DDT는 기온에 따라 가스상 분율이 20~80%로 변하여 가스상 분율이 기온의 영향을 받는다는 것을 알았다. PCBs와 PCDD/Fs 같은 등축체 화합물은 분자량이 작아지면 가스상 분율이 증가하고 분자량이 커지면 가스상 분율이 감소하지만 OCPs는 가스상 분율과 분자량 사이에 상관성이 나타나지 않았다.

가스-입자상 분배계수($\log K_p$)와 과냉각 액체 증기압($\log P^o_L$), 가스-입자상 분배계수($\log K_p$)와 옥탄올-공기 분배계수($\log K_{oa}$)간 회귀직선의 기울기는 각각 -0.54와 0.43으로 완만하여 가스-입자상 간에 평형이 이루어지지 않았으며 평형에 도달했을 때보다 입자상 분율(F/TSP)이 적었다.

참 고 문 헌

김정수(2005) 일본 요코하마 대기 중 PCBs의 가스-입자 분배, 한국대기환경학회지, 21(3), 285-293.
 백성욱, 최진수(1988) 대기 중 다환방향족탄화수소의 기체-입자상 농도분포에 미치는 주변 기온의 영향, 한국대기보전학회지, 14(2), 117-131.
 이동우, 윤재용, 장기봉(1998) 농산물 중 유기염소계 농약의 잔류수준, 한국환경농학회지, 17(3), 205-210.
 윤재혁(1996) 농약총람, 도서출판 한림.
 정예표, 최민규, 여현구, 천만영(2001) 대기 중 유기염소계 농약의 계절별 농도변화, 한국환경농학회지, 20(2), 79-85.
 최민규, 여현구, 천만영, 선우영(2002a) 도시 대기 중 유기염소계 살충제의 농도수준 및 배출 특성, 한국대기환경학회지, 18(4), 275-284.
 최민규, 여현구, 천만영, 김태욱, 선우영(2002b) 교외지역에서 대기 중 유기염소계 살충제의 농도분포, 대한환경공학회지, 24(6), 1091-1103.
 최민규, 여현구, 김태욱, 천만영, 선우영(2002c) 대기 중

- PCBs와 유기염소계 살충제의 정량을 위한 분석 방법 개발, 한국대기환경학회지, 18(6), 475-485.
- Bidleman, T.F., W.N. Billings, and W.T. Foreman (1986) Vapour-particle partitioning of semivolatile organic compounds: Estimates from field collections, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1038-1043.
- Bidleman, T.F. (1988) Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic-particle partitioning, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 361-367.
- Chao, M.R., C.W. Hu, Y.L. Chen, G.P. Chang-Chien, W.J. Lee, L.W. Chang, W.S. Lee, and K.Y. Wu (2004) Approaching gas-particle partitioning equilibrium of atmospheric PCDD/Fs with increasing distance from an incinerator; measurements and observations on modeling, *Atmospheric Environment*, 38, 1501-1510.
- Cotham, W.E. and T.F. Bidleman (1992) Laboratory Investigations of the Partitioning of organochlorine compounds between the gas phase and atmospheric aerosols on glass fiber filters, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 469-478.
- Fizino, A., D. Mackay, T.F. Bidleman, and T. Harner (1997) Octanol-air partitioning coefficients as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols, *Atmospheric Environment*, 31, 2289-2296.
- Foreman, W.T. and T.F. Bidleman (1990) Semivolatile organic compounds in the ambient air of Denver, Co., *Atmospheric Environment*, 24, 2405-2416.
- Govera, H.A.J. and H.B. Krop (1998) Partition constants of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-*p*-dioxins, *Chemosphere*, 37, 2139-2152.
- Hinds, W.C. (1982) *Aerosol technology*, John Wiley & Sons, 38-68.
- Junge, C.E. (1977) Basic consideration about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants, In: Suffet, I.H. (Ed.), *Fate of pollutants in the air and water environments*, Part I. Wiley; New York, pp. 7-26.
- Lee, R.G.M. and K.C. Jones (1999) Gas-particle partitioning of atmospheric PCDD/Fs: measurements and observations on model, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3596-3604.
- Lohmann, R., R.G.M. Lee, N.J.L. Green, and K.C. Jones (2000a) Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples, *Atmospheric Environment*, 34, 2529-2537.
- Lohmann, R., T. Harner, G.O. Thomas, and K.C. Jones (2000b) A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4943-4951.
- Mackay, D., W.Y. Shiu, and K.C. Ma (1997) *Illustrated Handbook of physical properties and Environmental Fate for Organic Chemical*, V. Pesticide chemicals, Lewis Publishers.
- Muller, J. (1984) Atmospheric residence time of carbonaceous particles and particulate PAH-compounds, *Science and Total Environment*, 36, 339-346.
- Oh, J.E., J.S. Choi, and Y.S. Chang (2001) Gas-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models, *Atmospheric Environment*, 35, 4125-4134.
- Pankow, J.F. (1987) Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 21, 2275-2283.
- Pankow, J.F. and T.F. Bidleman (1991) Effects of temperature, TSP and percent non-exchangeable material in determining the gas-particle partitioning of organic compounds, *Atmospheric Environment*, 24A, 2241-2249.
- Pankow, J.F., L.M. Isabelle, D.A. Buchholz, W. Luo, and B.D. Reeves (1994) Gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes to environmental tobacco smoke, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 363-365.
- Park, J.S. and J.G. Kim (2002) Regional measurements of PCDD/Fs concentrations in Korea atmosphere and comparison with gas-particle partitioning models, *Chemosphere*, 49, 755-764.
- Rordorf, B.F. (1989) Prediction of vapor pressure, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-*p*-dioxins and fifty-five dibenzofurans by a vapor pressure correlations method, *Chemosphere*, 18, 783-788.
- Shoeib, M. and T. Harner (2002) Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 984-990.
- Simick, M.F., T.P. Franz, H. Zhang, and J.S. Eisenreich (1998) Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: state of equilibrium, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 251-257.
- Wania, F., J. Haugen, Y.D. Lei, and D. Mackay (1998) Tem-

perature dependence of atmospheric concentration of SOCs, *Environ. Sci. Technol.*, 32(8), 1013-1021.

Yamasaki, H., K. Kuwata, and H. Miyamoto (1982) Effect of temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 16,

189-194.

Yeo, H.G., M.G. Choi, M.Y. Chun, and Y. Sunwoo (2002) Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea, *Atmospheric Environment*, 37, 3561-3570.