

소나무잎과 토양에 침착된 PCDD/Fs 특성

천만영* · 여현구

한경대학교 이공대학 환경공학과
(2005년 6월 14일 접수, 2005년 8월 24일 수리)

Characteristics of PCDD/Fs Deposited on Pine Needles and Soil

Man-Young Chun* and Hyun-Gu Yeo (Department of Environmental Engineering, Hankyong National University, Anseong 67, Korea)

ABSTRACT: The aim of this study was to investigate deposition characteristics of atmospheric PCDD/Fs on pine needles and soil. Concentration of PCDD/Fs on soil were higher than those in pine needles, being 7.4 times for Σ PCDDs, 2.3 times for Σ PCDFs, and 5.4 times for Σ PCDD/Fs respectively. The ratios of the concentration of each homologue in soil to that in pine needles increased as the number of chlorine atoms increased. The concentration (%) of each congener to Σ PCDD/Fs was higher in the one with a small number of chlorine atoms substituted, such as tetra- to hexa-homologues in pine needle samples and in one with a large number of chlorine atoms, such as hepta- to octa-homologues in soil samples. Lower-chlorinated homologues of PCDD/Fs were mainly accumulative deposited in pine needles, whereas higher-chlorinated ones were on soil.

Key Words: pine needles, soil, deposition, PCDD/Fs

서 론

다이옥신/퓨란(Polychlorinated Dibenzop-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans, PCDD/Fs)과 같은 잔류성 유기오염물(Persistent Organic Pollutants, POPs)는 발생원으로 부터 대기를 통하여 먼 지역까지 확산되어 식물, 수계, 토양에 건식 및 습식 침착되고 먹이사슬을 통하여 동물과 인체의 체내에 축적된다^{1,2)}. 특히 PCDD/Fs는 반휘발성 유기화합물(Semivolatile Organic Compounds, SOC)로 기온이 낮을 때는 대기중 PCDD/Fs가 토양, 식물잎, 수계 등 각종 환경 매체에 침착되었다가 기온이 높아지면 이들 환경 매체로부터 대기 중으로 재휘발 되어 나뭇잎의 왁스(wax)나 지질(lipid)에 침착되며, 나뭇잎에 침착된 PCDD/Fs는 낙엽에 의하여 다시 토양에 재침착 된다^{3,6)}. 이러한 PCDD/Fs의 자연계에서의 순환시스템 때문에 대기와 나뭇잎, 토양간 PCDD/Fs 농도는 매우 밀접한 상관관계를 가지고 있으며 나뭇잎과 토양은 PCDD/Fs를 저장하고 배출하는 중요한 PCDD/Fs의

2차 발생원으로 인식되고 있다^{7,8)}. 그러나 SOC인 PCDD/Fs는 분자에 치환된 염소수(homologue)에 따라 휘발성이 상이하므로 대기 중에서 각 homologue별 가스/입자상 분율이 다르고 대기와 토양, 나뭇잎간 순환 메카니즘도 달라진다⁹⁻¹⁵⁾. 그러므로 대기중 PCDD/Fs homologue별 나뭇잎과 토양으로의 침착 메카니즘을 이해하는 것은 자연계에서 PCDD/Fs 순환 메카니즘을 이해하는 중요한 요소이다.

그러나 지금까지 대부분의 연구는 대기중 PCDD/Fs가 젖소의 먹이인 목초에 침착되는 것에 국한되어 연구가 진행되어 왔다¹⁶⁻²⁰⁾. 그러나 목초는 토양에 접해 있어서 대기중 PCDD/Fs가 침착되기도 하지만 강우시 빗물에 튼 토양입자나 바람에 의하여 비산된 조대 토양먼지가 목초에 쉽게 부착된다²⁰⁾. 그러나 목초와는 달리 나뭇잎은 지상에서 일정한 높이 이상에서 자라기 때문에 강우나 바람에 의한 조대 토양입자의 영향이 적고 대부분이 대기중 PCDD/Fs의 침착에 의한 영향만을 받기 때문에 목초와는 다른 침착 메카니즘에 의하여 PCDD/Fs가 침착될 것으로 생각된다¹⁶⁾.

나뭇잎 중에서도 소나무잎은 다른 나뭇잎보다 잎의 상피(cuticle)에 왁스(wax)와 지질(lipid)이 많아서 친유성인 PCDD/Fs의 침착이 쉽다^{22,23)}. 또 다른 수종에 비하여 잎의 수명이 길고 잎의 특성상 대기중 PCDD/Fs가 잎에 누적 침착되므로

*연락처:

Tel: +82-31-670-5172 Fax: +82-31-670-5015
E-mail: mychun@hknu.ac.kr

수년간의 대기중 PCDD/Fs 농도변화에 대한 정보를 얻을 수 있으며 상록수이기 때문에 겨울에도 시료 채취가 가능하다는 장점이 있어 나뭇잎 중에서도 대기중 PCDD/Fs의 침착에 대한 연구를 하기에 가장 적합한 수종이다^{24,25)}.

이 연구는 대기와 나뭇잎, 토양간 PCDD/Fs의 순환을 이해하기 위하여 특정한 PCDD/Fs의 발생원이 없는 시골지역에서 대기중 PCDD/Fs가 소나무잎과 토양에 침착될 때의 특성을 규명하는데 목적이 있다.

재료 및 방법

시료채취

시료는 특별한 점오염원이 없는 시골지역에서 1년생 소나무잎(*Pinus ponderosa*)과 소나무잎 주변 토양을 채취하였다. 나뭇잎은 자라는 위치에 따라 공기의 통풍 정도와 자외선에 노출되는 정도가 달라서 잎에 침착되는 PCDD/Fs 농도와 PCDD/Fs가 광분해 되는 정도가 달라지게 된다^{21,26-31)}. 시료 채취시 이러한 요소에 의한 오차를 줄이기 위하여 소나무 주변에 장애물이 없어 통풍이 잘되는 잔디밭에서 단독으로 자라는 소나무잎을 채취하였으며, 토양의 재비산에 의한 영향이 없는 지상 약 1.5 m 높이에서 자라는 잎을 모든 방향에서 골고루 채취하였다. 토양은 시료를 채취한 소나무로부터 반경 약 5 m 이내에서 채취하되 소나무에서 떨어지는 낙엽에 의한 영향이 없는 20 지점에서 표토층(0~5 cm)의 토양을 채취한 후 잘 혼합하여 시료로 사용하였다. 채취한 소나무잎은 용매(toluene, n-hexane 및 dichloromethane(DCM))로 깨끗이 씻은 알루미늄 호일에 싸고 지퍼 백에 넣어 밀봉하였으며, 토양 시료는 용제로 세척한 갈색 유리병에 담아 두껍은 알루미늄 호일로 싸고 마개로 밀봉하였다. 채취한 시료는 즉시 아이스박스에 넣어 실험실로 운반하였으며, 분석 시까지 -20°C 냉동고에 보관하였다.

추출 및 clean-up

소나무잎 약 40 g을 3~4 cm 길이로 잘라서 500 ml 플라스크에 넣고 toluene:acetone(8:2, v/v) 혼합용매 250 ml를 채운 후 회수를 측정하기 위하여 surrogate internal standard (CIL Inc., EDF-957-A)를 spike하고 밀봉한 다음 초음파 추출기(Branson, Model 5210)에서 2시간 연속하여 추출하였다. 추출 용매를 다른 플라스크로 옮기고 다시 새로운 용매를 넣어 1시간 더 추출하여 추출액을 합하여 시료로 사용하였다. 공시료에는 triolein(99%, Sigma-Aldrich) 약 100 mg을 넣어 시료와 동일한 방법으로 추출하였으며, 건시료 무게는 시료에서 분취한 습시료 약 10 g을 95°C에서 약 15시간 건조시킨 후 전후 무게차로 계산하였다.

토양시료는 실험실 후드 내에서 하루 동안 건조시킨 다음 체눈이 0.5 mm인 스테인레스 체로 쳐서 굵은 토양입자와

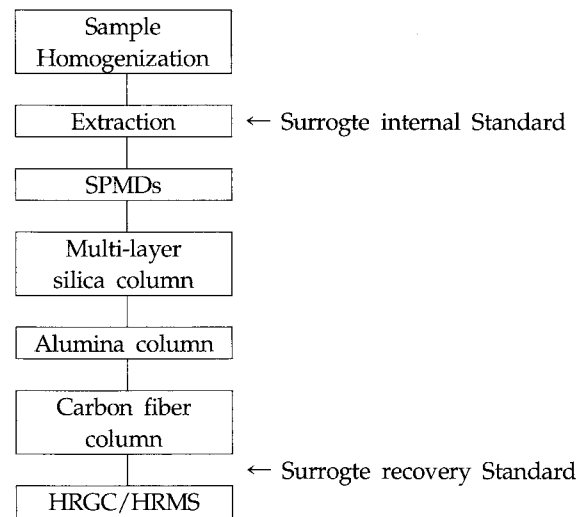


Fig. 1. Schematic diagram for analytical procedure.

식물뿌리 등 이물질을 걸러낸 습시료 약 20 g과 500°C의 전기오븐에서 12시간 이상 baking한 무수 황산나트륨 200 g을 막자사발에 넣고 surrogate internal standard를 spike한 후 막자로 완전히 갈아 혼합하였다. 그 다음 시료를 glass thimble에 넣고 Soxhlet 추출기에서 toluene:acetone(8:2, v/v) 약 200 ml로 약 24시간 추출하였다. 공시료는 triolein 약 100 mg을 넣어 시료와 동일한 방법으로 추출하였으며, 건시료 무게는 시료에서 분취한 습시료 약 10 g을 105°C에서 약 15시간 건조시킨 후 전후 무게차로 측정하였다.

시료의 정제는 Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences 2389 method³²⁾에 따라 정제하였으며 Fig. 1에 분석법을 나타내었다. 다시 분석법을 다시 간단히 정리하면 추출액을 회전증발 농축기에서 약 2~3 ml까지 농축한 후 시험관으로 옮겨 질소로 약 100 µl까지 농축하고 n-hexane으로 용매 전환하였다. 그 다음 시료의 정제과정은 SPMDs(semipermeable membrane devices), 다층실리카 칼럼, 알루미나 칼럼 및 Carbon fiber chromatography을 이용하여 시료를 정제하였다.

실험에 사용된 모든 유리기구는 사용후 acetone, toluene 및 n-hexane으로 세척한 후 washing chamber에서 고온의 초순수로 세척하고 325°C 전기오븐에서 6시간 baking하였으며 서냉한 후 toluene, n-hexane 및 DCM으로 각각 3회씩 세척하여 사용하였다. 그리고 실험에 사용된 모든 용매는 잔류농약 분석용을 사용하였다.

분석

시료중 PCDD/Fs는 HRGC/HRMS로 분석하였으며 분석 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. HRGC/ HRMS conditions for the determination of PCDD/ Fs

HRGC	HP5890
Injector	Splitless
Carrier gas	He(25 psi, 35 cm/sec)
Injection volume	1 μ l
Column	DB-5 (60.m x 0.25.mm I.D. x 0.1. μ m film thickness)
Temp	Oven 100 $^{\circ}$ C (2 min) \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ C/min, 0 min) \rightarrow 215 $^{\circ}$ C (1 $^{\circ}$ C/min, 7 min) \rightarrow 300 $^{\circ}$ C (4 $^{\circ}$ C/min, 3 min) Injector 282 $^{\circ}$ C
HRMS	VG-AutoSpec-S
Ionization mode	EI
Detection mode	SIM
Ionization voltage	28~35 eV
Accel. voltage	6~8 kV
Resolution	>10,000 (10% valley)

QA/QC

PCDD/Fs의 정량시 크로마토그램의 높이가 노이즈의 3 배 이상인 것만 정량에 포함시켰으며, surrogate internal standard를 이용한 회수율은 소나무잎 시료는 평균 93.1% (76~113%), 토양시료는 평균 86.3%(76~106%)였고 기기의 검출한계(detection limit)는 congener별로 0.14~0.76 Method와 EPA method 1(pg/ μ l)였다. 기타 정량 및 QA/QC는 Environment Canada's 613에 기초하여 Canada IOS에서 정한 PCDD/Fs 분석 매뉴얼³²⁾에 따랐다. 소나무잎과 토양 모두 동일한 시료에서 분취하여 두 개의 시료(duplicate)를 만들어 분석하였으며, 두 시료간 변이계수(coefficient of variation, CV)는 congener별로 1.3~23.2%였다.

결과 및 고찰

Table 2는 소나무잎과 토양에 침착된 PCDD/Fs의 농도를 나타낸 것이다. 분석대상 congener는 지금까지 전세계의 환경시료(대기, 토양, 물 및 퇴적물), 동·식물과 어패류에서 검출되었던 모든 congener들(PCDDs 37, PCDFs 56, 총 93 congener)을 대상으로 하였다. 분석 결과 소나무잎에서는 총 61(PCDDs 23, PCDFs 38) congener, 토양시료에서는 총 51(PCDDs 22, PCDFs 29) congener가 검출되어 토양보다 소나무잎에서 총 10 congener가 더 많이 검출되었는데 이 congener들은 주로 염소치환수가 적은 tetra-와 penta-homologue에 집중되어 있었다.

Σ PCDD/Fs 농도

소나무잎과 토양에 침착된 Σ PCDDs 농도는 각각 5.51과 40.61 pg/g d.w., Σ PCDFs 농도는 각각 3.61과 8.35 pg/g d.w., 그리고 Σ PCDD/Fs 농도는 각각 9.12과 48.96 pg/g d.w.으로 토양 중에서의 농도가 소나무잎 중의 농도보다 Σ PCDDs는 7.4배, Σ PCDFs는 2.3배, 그리고 Σ

PCDD/Fs는 5.4배 더 높았다. 검출된 총 PCDD/Fs congener 수는 소나무잎이 토양보다 10 종이 많았지만 총농도는 토양이 소나무잎 보다 훨씬 더 높았다.

PCDD/Fs homologue별 농도

Fig. 2에 소나무잎과 토양에 침착된 PCDD/Fs 농도를 homologue별로 나타내었다. 그림에서 소나무잎중 PCDDs homologue 농도는 염소치환수가 적은 homologue일수록 농도가 낮고 염소치환수가 많은 homologue일수록 농도가 높았으나 homologue간 농도 차이는 크지 않았으며 전반적으로 농도도 낮았다. PCDFs homologue 농도는 염소치환수가 적은 homologue일수록 농도가 높고 염소치환수가 많은 homologue일수록 농도가 낮은 분포를 보였으며 homologue간 농도 감소율은 컸으나 PCDDs homologue와 마찬가지로 농도는 낮았다.

토양중 PCDDs homologue 농도는 염소치환수가 적은 homologue일수록 농도가 낮고 염소치환수가 많은 homologue일수록 농도가 높았으며 농도증가율도 크고 농도도 높았다. 특히 hexa-homologue 이상에서 소나무잎에 비하여 농도가 대단히 높았는데 hexa-, hepta- 및 octa-homologue 농도의 합[37.25 pg/g d.w.]이 Σ PCDDs 농도[40.61 pg/g d.w.]의 91.7%, Σ PCDD/Fs 농도[48.96 pg/g d.w.]의 76.1%를 차지하였고 그 중에서도 OCDD 농도[21.21(pg/g d.w.)]는 Σ PCDDs 농도의 52%, Σ PCDD/Fs 농도의 43%를 차지하여 모든 homologue 농도중 가장 높았다. 그러나 PCDFs homologue 농도는 염소치환수에 따른 농도 변화의 규칙성이 나타나지 않았고 homologue간 농도 차이도 크지 않았으며 PCDDs homologue에 비하여 농도도 상당히 낮았다.

Fig. 3은 토양과 소나무잎중 PCDD/Fs의 동일 homologue간 농도비를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 PCDDs, PCDFs 모두 염소치환수가 많은 homologue일수록 토양/소나무잎 농도비가 컸는데, tetra-에서 hepta-homologue까지는 PCDDs

Table 2. Concentrations of PCDD/Fs in pine needles and soil

				(pg/g, d.w)			
No	Congener	pine	soil	No	Congener	pine	soil
1	1,3,6,8-TeCDD	0.19	0.73	1	1,3,6,8-TeCDF	0.07	0.11
2	1,3,7,9-TeCDD	0.11	0.50	2	1,4,6,8-TeCDF	0.05	0.05
3	1,3,6,9-TeCDD	0.06	N.D	3	2,4,6,8-TeCDF	0.13	0.28
4	1,3,7,8/1,4,6,9/1,2,4,7/1,2,4,8-TeCDD	0.11	0.22	4	1,2,4,7/1,3,4,7/1,3,7,8-TeCDF	0.19	0.28
5	1,2,4,6/1,2,4,9-TeCDD	N.D	N.D	5	1,3,4,6/2,3,6,8-TeCDF	0.06	0.05
6	1,2,6,8-TeCDD	N.D	N.D	6	1,3,6,7-TeCDF	0.05	N.D
7	1,4,7,8-TeCDD	N.D	N.D	7	1,3,4,8-TeCDF	0.10	0.08
8	1,2,7,9-TeCDD	0.04	N.D	8	1,3,7,9-TeCDF	N.D	N.D
9	1,2,3,4/1,2,3,6/1,2,6,9-TeCDD	N.D	0.06	9	1,2,6,8-TeCDF	0.06	N.D
10	1,2,3,7/1,2,3,8-TeCDD	N.D	0.08	10	1,2,4,8-TeCDF	0.13	N.D
11	*2,3,7,8-TeCDD	N.D	N.D	11	1,4,6,7/1,4,7,8-TeCDF	0.03	N.D
12	1,2,3,9-TeCDD	N.D	N.D	12	1,3,6,9/1,2,3,7/2,4,6,7-TeCDF	0.13	0.13
13	1,2,7,8-TeCDD	N.D	N.D	13	2,3,4,9/1,2,3,6/1,4,6,9/1,2,3,8-TeCDF	0.18	0.18
14	1,2,6,7-TeCDD	N.D	N.D	14	1,2,3,4-TeCDF	0.13	0.06
15	1,2,8,9-TeCDD	N.D	N.D	15	1,2,7,8-TeCDF	0.11	0.07
	ΣTeCDDs	0.50	1.59	16	1,3,4,9-TeCDF	N.D	N.D
				17	1,2,6,7-TeCDF	0.06	0.09
16	1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-PeCDD	0.30	0.67	18	*2,3,7,8/2,3,4,8/2,3,4,7/2,3,4,6/1,2,4,6/1,2,4,9-TeCDF	0.23	0.31
17	1,2,4,6,9-PeCDD	0.06	0.09	19	2,3,6,7-TeCDF	0.11	0.15
18	1,2,3,6,8-PeCDD	0.07	0.37	20	1,2,6,9/3,4,6,7-TeCDF	0.05	0.09
19	1,2,4,7,8-PeCDD	0.08	0.15	21	1,2,3,9-TeCDF	N.D	N.D
20	1,2,3,7,9-PeCDD	0.04	0.21	22	1,2,8,9-TeCDF	N.D	N.D
21	1,2,3,6,9-PeCDD	N.D	N.D		ΣTeCDFs	1.87	1.95
22	1,2,4,6,7/1,2,4,8,9-PeCDD	0.07	0.16				
23	1,2,3,4,7-PeCDD	N.D	N.D	23	1,3,4,6,8/1,2,4,6,8-PeCDF	0.20	0.38
24	1,2,3,4,6-PeCDD	N.D	N.D	24	2,3,4,7,9-PeCDF	0.03	N.D
25	*1,2,3,7,8-PeCDD	0.03	0.12	25	1,2,3,6,8/1,2,4,7,8/1,3,4,6,7/1,2,4,6,7/1,3,4,7,8-PeCDF	0.27	0.39
26	1,2,3,6,7-PeCDD	N.D	N.D	26	1,3,4,7,9/2,3,4,6,9-PeCDF	0.04	N.D
27	1,2,3,8,9-PeCDD	0.02	N.D	27	1,2,4,7,9-PeCDF	N.D	N.D
	ΣPeCDDs	0.67	1.77	28	1,3,4,6,9/2,3,4,6,8/1,2,4,6,9/1,2,3,4,7/1,2,3,4,6-PeCDF	0.11	0.16
				29	1,2,3,4,8-PeCDF	N.D	N.D
28	1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-HxCDD	0.56	1.45	30	*1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	N.D
29	1,2,3,4,6,8-HxCDD	0.12	1.26	31	1,2,3,6,7-PeCDF	0.04	N.D
30	1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9/1,2,3,4,6,9-HxCDD	0.42	2.32	32	2,3,4,8,9-PeCDF	0.03	N.D
31	*1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.05	0.19	33	1,2,3,7,9-PeCDF	N.D	N.D
32	*1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.06	0.51	34	*2,3,4,7,8/1,2,4,8,9/1,3,4,8,9/1,2,3,6,9-PeCDF	0.04	0.08
33	1,2,3,4,6,7-HxCDD	0.01	0.12	35	2,3,4,6,7-PeCDF	0.05	0.11
34	*1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.06	0.51	36	1,2,3,4,9-PeCDF	N.D	N.D
	ΣHxCDDs	1.28	6.35	37	1,2,3,8,9-PeCDF	N.D	N.D
					ΣPeCDFs	0.85	1.12
35	1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	0.73	4.89				
36	*1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.52	4.80	38	1,2,3,4,6,8-HxCDF	0.07	0.17
	ΣHpCDDs	1.25	6.35	39	1,3,4,6,7,8/1,2,4,6,7,8-HxCDF	0.22	0.50
				40	1,3,4,6,7,9-HxCDF	N.D	N.D
37	OCDD	1.81	21.21	41	1,2,4,6,7,9-HxCDF	N.D	N.D
				42	1,2,4,6,8,9-HxCDF	0.05	0.29
				43	1,2,3,4,6,7-HxCDF	0.03	0.11
				44	*1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.04	0.08
				45	*1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.03	0.09
				46	1,2,3,4,7,9-HxCDF	N.D	N.D
				47	1,2,3,4,6,9-HxCDF	N.D	N.D
				48	1,2,3,6,7,9-HxCDF	N.D	N.D
				49	1,2,3,6,8,9/*2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.03	0.08
				50	*1,2,3,7,8,9-HxCDF	N.D	N.D
				51	1,2,3,4,8,9-HxCDF	N.D	N.D
					ΣHxCDFs	0.46	1.33
				52	*1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.19	1.14
				53	1,2,3,4,6,7,9-HpCDF	N.D	N.D
				54	1,2,3,4,6,8,9-HpCDF	0.15	1.39
				55	*1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	N.D	N.D
					ΣHpCDFs	0.34	2.53
				56	OCDF	0.10	1.41
	ΣPCDDs	5.51	40.61		ΣPCDFs	3.61	8.35
			ΣPCDD/Fs			9.12	48.96

* : 2,3,7,8 substituted congener, / : coelution, S.D. : standard deviation, N.D : no detection

의 토양/소나무잎 농도비가 PCDFs의 농도비보다 더 컸으나 octa-homologue에서는 그 반대였다.

Fig. 4는 PCDD/Fs homologue의 옥탄올/공기 분배계수 (octanol/air partition coefficient, Koa)와 대기 중에서 가스상 분율을 나타낸 것이다^{10,33)}. 염소치환수가 적은 homologue일수록 Koa 값이 작고 휘발성이 강하여 나뭇잎, 수계 및 토

양에 침착되었다가 기온이 높아지면 대기 중으로 재회발 되기가 쉽지만 반대로 염소치환수가 많은 homologue일수록 Koa 값이 크고 휘발성이 적어 나뭇잎, 수계 및 토양에 침착된 후에는 대기 중으로 재회발 되기가 어렵다^{8-20,33)}.

Table 3은 1~4년생 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs homologue별 농도를 가지고 계산한 회귀직선의 기울기 및 결정계수(R^2)를 나타낸 것이다. 회귀직선의 기울기가 크다는 것은 PCDD/Fs의 누적침착율이 크다는 것을 의미하며, 결정계수가 크다는 것은 PCDD/Fs가 소나무잎에 일정한 농도로 누적침착되고 있음을 의미한다. Table 3을 보면 치환된 염소수가 적은 homologue일수록 기울기 및 결정계수가 컸으나 염소치환수가 많을수록 기울기와 결정계수가 적어 누적침착이 일어나지 않았음을 알 수 있다.

대기중 PCDD/Fs가 식물잎에 침착되는 주경로는 건식 가스상 침착이다^{16,33)}. 그러므로 염소치환수가 적은 PCDD/Fs homologue일수록 대기 중에서 가스상 분율이 높아 소나무잎에 침착이 잘 되며, 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs의 일부는

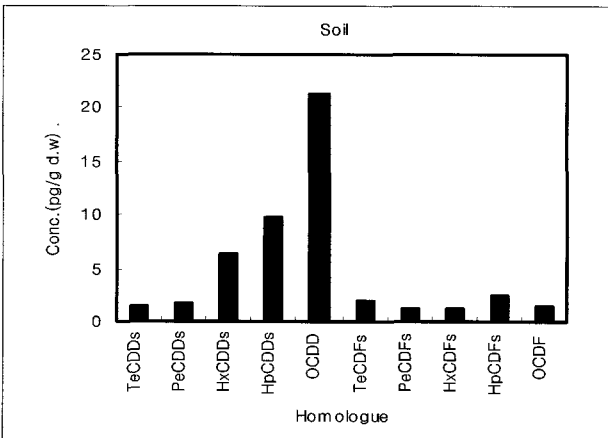
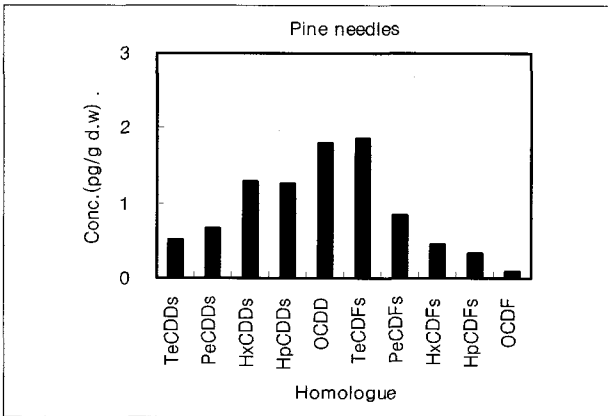


Fig. 2. Histogram of concentrations of PCDD/ Fs homologues in pine needles and soil.

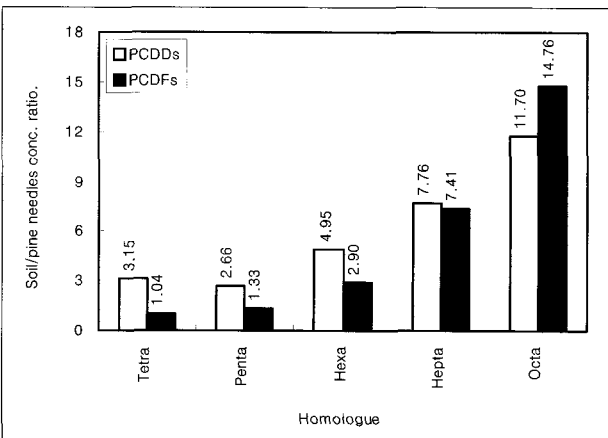


Fig. 3. Ratio of concentrations of PCDD/ Fs homologues in soil to those in pine needles.

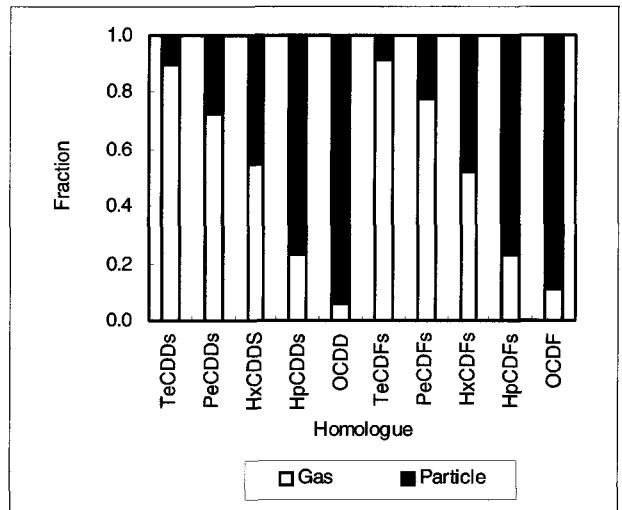
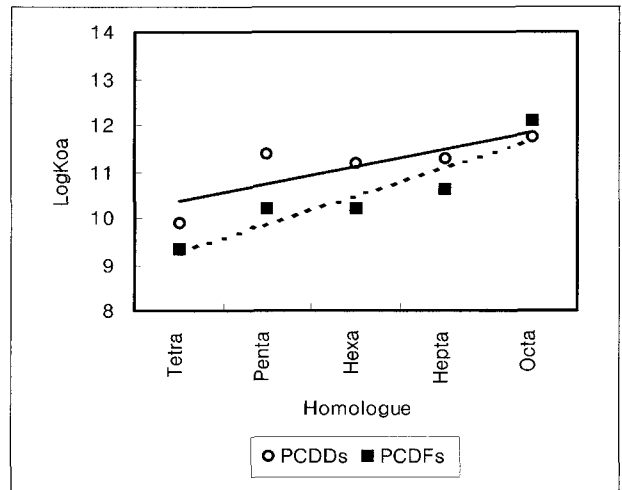


Fig. 4. LogKoa and gas/ particle fraction trend each homologue of PCDD/ Fs.³³⁾

Table 3. Slope and coefficient of regression line between concentrations of PCDD/Fs homologue and age in pine needles

Homologue	Slope	Coefficient (R ²)
TeCDDs	1.6744	0.9590 (p<0.05)
PeCDDs	1.4170	0.9842 (p<0.01)
HxCDDs	0.931	0.9643 (p<0.05)
HpCDDs	0.064	0.0945 (p=0.69)
OCDD	0.0067	0.0056 (p=0.92)
TeCDFs	3.8794	0.9789 (p<0.05)
PeCDFs	1.6512	0.9921 (p<0.01)
HxCDFs	0.5050	0.8866 (p=0.06)
HpCDFs	0.1041	0.7846 (p=0.11)
OCDF	0.0067	0.1115 (p=0.71)

잎 표면의 왁스층에서 320 nm 이하의 자외선에 의하여 광분해되거나 대기 중으로 재회발 되지만 침착되는 양이 제거되는 양보다 더 많기 때문에 소나무잎에 누적침착이 된다^{26-30,33}). 그러나 PCDD/Fs중 염소치환수가 많은 homologue는 대기 중에서 주로 입자상으로 존재한다^{8-20,33}). 입자가 소나무잎에 부착되면 입자에 포함되어 있던 PCDD/Fs중 일부는 잎의 wax로 이동하여 침착되기도 하고 입자 중에 그대로 남아 있기도 하지만 잎

에 부착된 입자들 위에 부착된 입자들은 입자들 간의 부착력이 비교적 약하여 강우나 바람에 의하여 쉽게 제거되므로 소나무잎에 누적침착이 거의 일어나지 않는다³³). 그러나 토양에는 대기중 가스상과 입자상 PCDD/Fs가 건식과 습식 두 메커니즘에 의하여 침착되며 나뭇잎에 침착되어 있던 PCDD/Fs도 낙엽과 함께 다시 토양으로 재유입된다^{35,36}). 토양에 침착된 PCDD/Fs중 염소치환수가 적은 homologue는 기온이 높을 때는 대기 중으로 재회발되지만 염소치환수가 많은 homologue는 토양중 유기물에 강하게 흡착된다. 토양에 흡착된 PCDD/Fs의 일부는 자외선에 의하여 광분해되거나 토양미생물에 의해서도 분해가 되지만 PCDD/Fs는 난분해성으로 자연계에서 분해되지 않고 잔류하는 기간이 길기 때문에 토양에 누적침착이 일어나는 것으로 판단된다^{35,36}). 이 번 실험에 사용된 소나무잎은 1년생으로 대기와 접촉하는 시간이 1년인 반면 토양은 소나무잎보다 더 긴 시간동안 대기와 접촉하였으므로 소나무잎보다는 토양에 누적침착된 양이 많아 토양/소나무잎 농도비가 1 이상인 것으로 생각된다. PCDD/Fs homologue의 토양/소나무잎 농도비는 염소치환 수가 동일한(PCDDs homologue의 Koa/PCDFs homologue의 Koa) 비와 일치하였다³³).

PCDD/Fs congener 농도분율

Fig. 5는 Table 2에 보인 소나무잎과 토양에 침착된 각

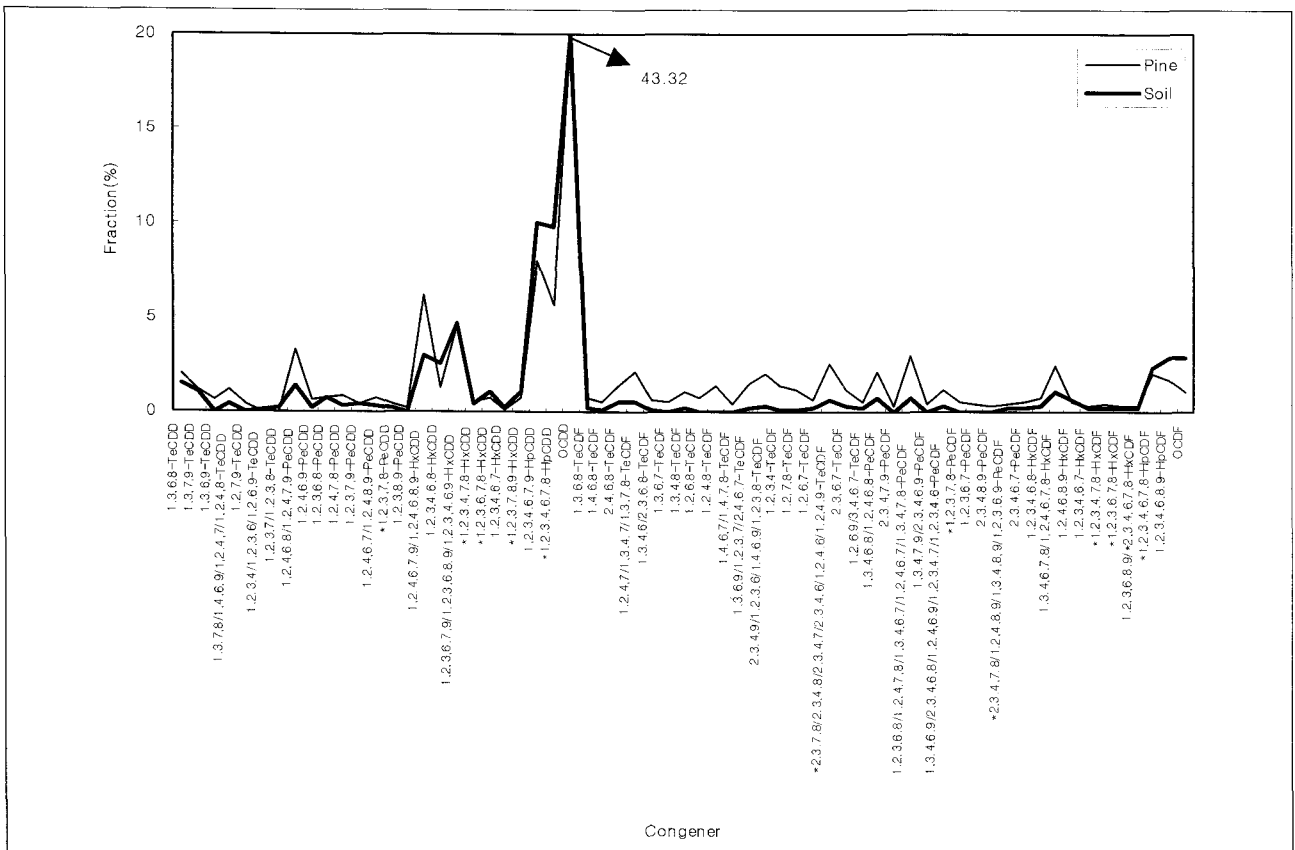


Fig. 5. Fraction of the concentration of each congener to that of ΣPCDD/Fs in pine needles and soil.

PCDD/Fs congener 농도의 Σ PCDD/Fs 농도에 대한 농도분율을 나타낸 것이다. PCDDs는 소나무잎과 토양 두 시료 모두 염소치환수가 많은 hepta-와 octa-congener에서 peak 값이 나타났다. 그러나 PCDFs는 소나무잎에서는 peak가 나타나는 congener가 없었고 토양에서는 hepta-와 octa-congener에서 약한 peak 값이 나타났다. 소나무잎중 PCDDs congener의 농도분율에서 염소치환수가 많아 대기중에서 입자상 분율이 높은 hexa-와 octa-congener에서 피크 농도가 나타난 것은 누적침착 때문이 아니라 대기 중에서 이들 congener들의 농도가 높아 소나무잎중 농도도 높았기 때문으로 생각되며, 토양에서 이들 congener 농도분율이 높은 것은 대기 중에서 입자상으로 존재하는 congener들의 누적침착 때문으로 생각된다.

염소치환수가 적은 tetra-에서 hexa-congener까지는 소나무잎중 농도분율이 토양보다 컸으나 염소치환수가 많은 hepta-와 octa-congener에서는 반대로 토양 중의 PCDD/Fs 농도분율이 소나무잎에서 보다 더 컸다. 이것은 대기중 PCDD/Fs가 소나무잎에 침착되는 주경로는 건식 가스상 침착이며, 염소치환수가 적은 congener일수록 대기 중에서 가스상 분율이 높기 때문으로 생각된다^{16,33}. 그러나 토양에는 가스상과 입자상 PCDD/Fs가 건식과 습식으로 동시에 침착되지만 염소치환수가 적은 congener는 토양에 침착되었다가 휘발성이 강하여 재휘발되므로 누적침착율이 적은 반면 염소치환수가 많은 congener는 주로 입자상으로 존재하고 휘발성도 적어 토양에 계속적으로 누적침착 되기 때문으로 생각된다^{2-5,8,35,36}.

요 약

대기중 PCDD/Fs가 소나무잎과 토양에 침착되는 특징에 대하여 연구하였다.

- 1) 토양과 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs는 토양중 농도가 소나무잎중 농도보다 Σ PCDDs는 7.4배, Σ PCDFs는 2.3배, 그리고 Σ PCDD/Fs는 5.4배 더 높았다.
- 2) 토양/소나무잎 농도비를 homologue 별로 비교한 결과 PCDD/Fs homologue의 LogKoa 값의 크기 변화와 동일한 경향을 보였다.
- 3) 각 congener의 Σ PCDD/Fs 농도에 대한 농도 분율은 염소치환수가 적은 경우(tetra-에서 hexa-까지)에는 소나무잎에서 높고, 염소치환수가 많은 경우(hepta-와 octa-)에는 토양에서 더 높았다.
- 4) 소나무잎에는 염소치환수가 적은 PCDD/Fs homologue가, 토양에는 염소치환수가 많은 PCDD/Fs homologue가 주로 누적침착되었다.

참고문헌

1. Eitzer, B. D. and Hites, R. A. (1989a) Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Ambient Atmosphere of Bloomington, Indian, *Environ. Sci. Technol.* 23(11), 1389-1395.
2. Eitzer, B. D. and Hites, R. A. (1989b) Atmospheric Transport and Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.* 23(11), 1396-1401.
3. Hippelein, M. and Mclachlan, M. S. (1998) Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 1. Method Development and Influence of Physical-Chemical Properties, *Environ. Sci. Technol.* 32(2), 310-316.
4. Hippelein, M. and Mclachlan, M. S. (1998) Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 2. Influence of Temperature and Relative Humidity, *Environ. Sci. Technol.* 34(16), 3521-3526.
5. Bacci, E., Cerejeira, M. J., Gaggi, C., Chemello, G., Calamari, D., and Vighi, M. (1992) Chlorinated Dioxins : Volatillization from Soils and Bioconcentration in Leaves, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 48(3), 401-408.
6. Mulr, D. C. G., Segstro, M. D., Welbourn, P. M., Toom, D., Eisenreich, S. J., Macdonald, C. R., and Whelpdale, D. M. (1993) Patterns of Accumulation of Airborne Organochlorine Contaminants in Lichens from the Great Lakes Region of Ontario, *Environ. Sci. Technol.* 27(6), 1201-1210.
7. Safe, S., Brown, K. W., Donnelly, K. C., Anderson, C. S., Markiewicz, K. V., McLachlan, M. S., Reisch, A. and Hutzinger, O. (1992) Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans Associated with Wood-Preserving Chemical Sites: Biomonitoring with Pine Needles, *Environ. Sci. Technol.* 26(2), 394-396.
8. Cousins, I. T. and Jones, K. C. (1998) Air-soil exchange of semivolatile organic compounds (SOCs) in UK, *Environ. Pollu.* 102, 105-118.
9. Harner, T. and Bidleman, T. F. (1998) Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas of aromatic compounds in urban air, *Environ. Sci. Technol.* 32(10), 1494-1502.
10. Kaupp, H. and McLachlan, M. S. (1999) Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs, *Chemosphere* 38(14), 3411-3421.
11. Lee, R. G. M. and Jones, K. C. (1999) Gas-Particle

- Partitioning of Atmospheric PCDD/Fs: Measurement and Observations on Modeling, *Environ. Sci. Technol.* 33(20), 3596-3604.
12. Lochman, R., Harner, T., Thomas, G. O., and Jones, K. C. (2000) A Comparative Study on the Gas-particle Partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs, *Environ. Sci. Technol.* 34(23), 4943-4951.
 13. Oh, J. O., Choi, J. S., and Chang, Y. S. (2001) Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models, *Atmos. Environ.* 35(24), 4125-4134.
 14. Mandalakis, M., Manolis, T., Tsoga, A., and Stephanou, E. G. (2002) Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmos. Environ.* 36(25), 4023-4035.
 15. Correa, O., Rifai, H., Raun, L., Suarez, M., and Koenig, L. (2004) Concentrations and vapour-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in ambient air of Houston, TX., *Atmos. Environ.* 38(39), 6687-6699.
 16. Welsch-Pausch, K., McLachlan, M. S., and Umlauf, G. (1995) Determination of the Principal Pathways of Polychlorinated Dibenz-*p*-dioxins and Dibenzofurans to *Lolium multiflorum* (Rye Grass), *Environ. Sci. Technol.* 29(4), 1090-1098.
 17. Thomas, G., Sweetman, A. J., Okenden, W. A., Mackay, D., and Jones, K. C., (1998) "Air-Pasture Transfer of PCBs," *Environ. Sci. Technol.* 32(7), 936-942.
 18. Thomas, G., Smith, K. E. C., Sweetman, A. J., and Jones, K. C., (1998) "Further studies of the air-pasture transfer of polychlorinated biphenyls," *Environmental Pollution*, 102, 119-128.
 19. Bohme, F., Pausch, K. W., and McLachlan, M., "Uptake of Airborne Semivolatile Organic Compounds in Agricultural Plants : Field Measurements of Interspecies Variability," *Environ. Sci. Technol.* 33(11), 1805-1813.
 20. Thomas, G., Jones, J. L., and Jones, K. C. (1998) "Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and furan (PCDD/F) Uptake by Pasture," *Environ. Sci. Technol.* 36(11), 2372-2378.
 21. Chun, M. Y. and Kim, T. W. (1998) "A study on the sampling error of PCBs deposited on pine needles," 17(2), *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 17(2), 11-15.
 22. Chun, M. Y. (1998) "A study on the deposition of PCBs in air on coniferous needles," *J. of KSEE*, 20(10), 1377-1383.
 23. Shim, I. Y., Yeo, H. G., Choi, M. G., Kim, T. W., and Chun, M. Y. (2002) "Spatial distribution of PCBs using pine needles," *J. of KSEE*, 24(12), 2227-2237.
 24. Eriksson, G., Jensen, S., Kylin, H., and Strachan, W., "The pine needles as a monitor of atmospheric pollution," *Nature*, 1989, 341(7), 42-44.
 25. Guardo, A. D., Zaccara, S., Cerabolini, B., Acciarri, M., Terzaghi, G., and Calamari, D. (2003) Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source, *Chemosphere* 52(5), 789-797.
 26. Niu, J. F., Chen, J. W., Henkelmann, B., Quan, X., Yang, F. L., Kettrup, A., and Schramm, K. W. (2003) Photodegradation of PCDD/Fs adsorbed on spruce (*Picea abies* (L.) Karst) needles under sunlight irradiation, *Chemosphere* 50(9), 1217-1225.
 27. Niu, J. F., Chen, J. W., Martens, D., Henkelmann, B., Quan, X., Yang, F. L., Seidlitz, H. K., and Schramm, K. W. (2004a) The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs adsorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst) needles, *Science of the total Environment*, 322, 231-241.
 28. Niu, J. F., Chen, J. W., Quan, X., Yang, F. L., Henkelmann, B., and Schramm, K. W. (2004b) Effects of UV-B on Photochemical Behavior of Fly Ash Particle-Associated PCDD/Fs, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 73, 717-724.
 29. Dolinova, J., Klanova, J., Klan, P., and Holoubek, I. (2005) Photodegradation of organic pollutants on the spruce needle wax surface under laboratory conditions, *Chemosphere* 57(10), 1399-1407.
 30. Matejke, P., Pleserova, L., Budnova, G., and Havirova, K. (2001) Vibrational biospectroscopy : what can we say about the surface wax layer of Norway spruce needles, *J. Mol. Struct.* 565566, 305-310.
 31. Schuler, F., Schmid, P., and Schlatter, C. (1998) Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in cuticular waxes of Laurel cherry (*Prunus laurocerasus*), *Chemosphere* 36(1), 21-34.
 32. Ikononou, M. G., Fraser, T. L., Crewe, N. F., Fischer, M. B., Rogers, I. H., Sather, P. J., and

- Lamb, R. F. (2001) A Comprehensive Multiresidue Ultra-Trace Analytical Method, Based on HRGC/HRMS, for the Determination of PCDDs, PCDFs, PCBs, PBDEs, PCDEs, and Organochlorine Pesticides in Six Different Environmental Matrices. *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences* 2389.
33. McLachlan, M. S., Welsch-Pausch, K., and Tolls J. (1995) Field Validation of a Model of the Uptake of Gaseous SOC in *Lolium multiflorum* (Rye Grass), *Environ. Sci. Technol.* 29(8), 1998-2004.
34. Smith, K. E. C., and Jones, K. C. (2000) "Particles and vegetation : implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation," *The Science of the Total Environment*, 246, 207-236.
35. Koester, C. J., and Hites, R. A. (1992) Wet and Dry Deposition of Chlorinated Dioxins and Furans, *Environ. Sci. Technol.* 26(7), 1375-1382.
36. Halden, R. U. and Dwyer, D. W. (1997) Biodegradation of Dioxin-Related Compounds : A Review, *Bioremediation Journal* 1(1), 11-25.
-