

소나무잎에 침착된 PCDD/Fs 특성

천 만 영[†]

한경대학교 환경공학과

(2005년 3월 2일 접수, 2005년 6월 9일 채택)

Characteristics of PCDD/Fs Deposited on Pine Needles

Man Young Chun[†]

Department of Environmental Engineering, Hankyong National University

ABSTRACT : The characteristics of PCDD/Fs were studied when accumulating on 1 to 4 year old pine needles that were used as passive samplers of atmospheric POPs. The rate of concentration increase was linear in lower(tetra- through hexa-) chlorinated PCDD/Fs, but higher (hepta- and octa-) chlorinated homologue concentrations did not increase with needle age. The lower were in gas phase and the higher in particles. Photodegradation rates of PCDDs on pine needles were similar to PCDFs, higher chlorinated PCDD/Fs tend to photolyze quickly. Therefore it is recommended that the younger needles should be collected to avoid errors from the depositional accumulation rates and photodegradation, and that, when comparing local concentrations of PCDD/Fs, needles of same age should be collected to reduce the errors.

Key Words : Passive Sampler, Pine Needles, PCDD/Fs, Accumulation, Photodegradation

요약 : 대기중 POPs의 passive sampler로 많이 이용되고 있는 1년에서 4년생 까지의 소나무잎을 이용하여 대기중 PCDD/Fs가 소나무잎에 침착될 때의 특성을 연구하였다.

치환된 염소수가 적어 대기 중에서 주로 가스상으로 존재하는 PCDD/Fs는 소나무잎에 누적침착이 일어나지만 입자상으로 존재하는 PCDD/Fs는 누적침착이 일어나지 않았다. 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs는 광분해로 농도가 감소되었는데, PCDFs의 광분해율은 PCDDs와 비슷하였고 염소치환수가 많은 homologue일수록 광분해율이 컸다. 소나무잎을 대기중 PCDD/Fs의 passive sampler로 사용할 때 가스상과 입자상 PCDD/Fs의 잎에 대한 누적침착을 차이와 광분해에 의한 오차를 줄이기 위하여 어린 잎을 시료로 채취하는 것이 좋으며, 지역별 PCDD/Fs 농도를 비교할 때에는 동일한 나이의 소나무잎을 채취하여야 오차를 줄일 수 있다.

주제어 : Passive sampler, 소나무잎, PCDD/Fs, 누적침착, 광분해

1. 서론

다이옥신/퓨란(PCDD/Fs) 등 난분해성 유기염소계 오염물질(persistent organic pollutants, POPs)은 대기를 통하여 장거리 이동되며 식물, 토양, 수계에 건식 및 습식 침착되므로 대기 중의 POPs 농도를 아는 것은 POPs의 환경 중에서의 순환을 이해하는데 대단히 중요하다.^{1~5)}

대기 중의 POPs 농도를 측정하기 위해서는 일반적으로 PUF sampler를 사용하여 시료를 채취하는데, PUF sampler는 고가일 뿐만 아니라 가동시 전원이 필요하므로 여러 장소에서 동시에 대기시료를 채취하거나 전원을 이용할 수 없는 지역에서는 사용이 어려운 한계가 있다. 이러한 어려운 점 때문에 많은 장소에서 동시에 시료를 채취하거나 전원이 공급되지 않는 시골이나 외딴지역에서 대기시료를 채취할 경우에 passive sampler는 아주 편리한 시료채취 도구

이다. 대기중 POPs의 passive sampler로 주로 이용되는 것에는 나뭇잎, 나무껍질 및 이끼 등이 있다. 그 중에서도 소나무잎은 세계의 많은 지역에서 자생하고 있어 시료의 채취가 용이하고, 다른 수종보다 잎의 상피(cuticle)에 왁스(wax)가 많아서 친유성인 POPs의 침착이 쉽다. 또 잎의 특성상 대기중 POPs가 잎에 누적침착되므로 장기간의 대기중 POPs 농도변화에 대한 정보를 얻을 수 있고, 상록수로서 겨울에도 시료 채취가 가능하므로 나뭇잎 중에서도 passive sampler로 가장 많이 이용되고 있다.^{1~3,6~16)}

지금까지 소나무잎을 passive sampler로 사용하여 행한 PCDD/Fs에 대한 연구는 많이 있다. 그런데 대부분의 연구는 지역별로 소나무잎을 채취하여 잎에 침착된 PCDD/Fs 농도를 상호 비교하고 주성분 분석등 통계처리를 통하여 발생원을 추정하는 것이다.^{9,11~16)} 그러나 PCBs(polychlorinated biphenyls)의 경우 잎이 자라는 위치(방향과 높이)에 따라 수목등 장애물의 영향을 받아 통풍 정도와 자외선에 노출되는 정도가 다르고 그 결과 잎에 침착되는 PCBs 농도가 달랐다. 그리고 소나무잎에 PCBs가 침착되는 양은 대기에 노출된 시간과 비례하므로 같은 가지에서 자란 잎이라 하

[†] Corresponding author
E-mail: mychun@hknu.ac.kr
Tel: 031-670-5172

Fax: 031-670-5015

여도 잎의 나이에 따라 침착되는 농도가 서로 달랐다.¹⁾ 그러므로 이러한 점을 고려하지 않고 소나무잎을 채취하면 시료채취에 의한 오차로 인하여 잘못된 결과를 얻을 수 밖에 없지만 대부분의 연구자는 시료채취시 이러한 점을 간과하고 있다.

대기 중에서 PCBs는 대부분이 가스상으로 존재한다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 그러나 PCDD/Fs는 반휘발성(semivolatile organic compounds, SOCs)으로 대기 중에서 가스상과 입자상이 공존하기 때문에 대부분이 가스상으로 존재하는 PCBs와는 소나무잎에 침착되는 메카니즘이 서로 달라 잎에 침착되는 PCDD/Fs 농도의 특징도 다를 것으로 생각된다.^{17,18,20)} 그러므로 PCBs의 소나무잎에 대한 침착 특성에 기초하여 소나무잎을 채취하면 PCDD/Fs에 대해서는 왜곡된 정보를 얻을 가능성이 크다.

본 연구는 소나무잎을 passive sampler로 이용하여 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs를 연구할 때 부주의한 시료채취에 의하여 왜곡된 결과를 얻는 것을 피하기 위하여 1년에서 4년생까지의 소나무잎을 사용하여 대기중 PCDD/Fs가 소나무잎에 침착되는 특성을 밝혀 시료채취에 의한 오차를 줄일 수 있는 방법을 제시하는데 목적이 있다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료채취

시료는 1년 생부터 4년생까지의 소나무잎(*Pinus ponderosa*)을 년도별로 따로 채취하였는데 시료는 특별한 PCDD/Fs의 점오염원이 없는 바닷가에 위치하고 있는 시골지역에서 채취하였다.

나뭇잎은 자라는 위치에 따라 공기의 통풍 정도와 자외선에 노출되는 정도가 달라서 잎에 침착되는 POPs 농도가 달라지게 된다.¹⁾ 시료 채취시 이러한 요소에 의한 오차를 줄이기 위하여 잔디밭에 한 그루 만이 자라서 통풍이 잘되고 지상 약 1~1.5m 높이의 동일한 가지에서 자라는 소나무잎만 채취하였다. 채취한 시료는 알루미늄 호일에 싸서 PE 지퍼백에 넣어 밀봉한 후 아이스박스에 담아 실험실로 운반하였으며, 분석 시까지 -20°C 냉동고에 보관하였다.

2.2. 추출

소나무잎 약 50 g을 3~4 cm 길이로 잘라서 500 mL 플라스크에 넣고 toluene : acetone(8 : 2, v/v) 혼합용매 250 mL를 채운 후 회수를 측정을 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 습시료 약 10 g을 95°C에서 15시간 건조시킨 후 전후 무게차로 측정하였다.

2.3. clean-up

시료의 정제는 Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences 2389 method에 따랐다.²¹⁾ 분석법을 다시 간단히 정리하면 추출액을 회전증발 농축기에서 약 2~3 mL까지 농축한 후 시험관으로 옮겨 질소로 약 100 µL까지 농축한 다음 hexane으로 용매 전환하였다. 그 다음 시료의 정제과정은 GPC(Gel Permeation Chromatography) 칼럼, 다층실리카 칼럼, 알루미늄 칼럼 및 Carbon fiber chromatography을 이용하여 시료를 정제하였다.

1) GPC 칼럼 : 내경 40 mm 칼럼에 Biobeads 70 g을 충전하여 hexane:dichloromethane(DCM)(1 : 1, v/v)으로 용출하였는데, 처음 160 mL는 지질등 방해물질이 포함되어 있으므로 버리고 그 다음에 용출되는 350 mL를 시료로 사용하였다.

2) 다층실리카칼럼 : 내경 10 mm 유리관에 아래로부터 염기성실리카(1 N NaOH 26%, w/w) 2 g, 중성실리카 1 g, 산성실리카(H₂SO₄ 33%, w/w) 4 g, 중성실리카 1 g을 순서대로 충전하여 hexane : DCM(1 : 1, v/v) 60 mL로 시료를 용출하였다.

3) 알루미늄 칼럼 : 알루미늄 10 g을 내경 10 mm 유리관에 충전하고 hexane 25 mL로 시료중 극성방해물질을 제거하고 hexane : DCM(1 : 1, v/v) 60 mL로 PCDD/Fs를 용출하였다.

4) Carbon fiber chromatography 칼럼 : 내경 5 mm stainless steel 칼럼에 grass filter paper 600 mg(124 mm P100 prefilter sn. 211707, Nucleopore Corp.)과 50 mg PX-21 carbon(BP Amoco Chemicals)을 혼합하여 충전하고, HPLC를 이용하여 benzene : ethyl acetate(1 : 1, v/v) 62 mL로 PCBs 등 방해물질을 제거하고 칼럼을 거꾸로 하여 toluene 90 mL로 PCDD/Fs를 용출하였다. 이 용출액을 회전증발 농축기와 질소로 농축하여 surrogate recovery standard(CIL Inc., EDF-5999)를 spike한 후 분석시료로 하였다.

실험에 사용된 모든 용매는 잔류농약급을 사용하였고, 실리카(Mallinckrodt Baker., Paris, Kentucky, 100-200 mesh)와 알루미늄(ICN Biomedicals, Eschwege, Germany, neutral,

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

HRGC	HP5890
Injector	Splitless
Carrier Gas	He(25 psi, 35 cm/sec)
Injection Volume	1 µL
Column	DB-5(60 m×0.25 mm I.D×0.1 µm film thickness)
Temp. program	100°C(2 mins) 200°C(20°C/min, 0 min) 215°C(1°C/min, 7 mins) 300°C(4°C/min, 3 mins)
Injector Temp.	282°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)

Table 2. Concentrations of PCDD/Fs in pine needles (pg/g d.w)

No	Congener	1 yr	2 yrs	3 yrs	4 yrs	No	Congener	1 yr	2 yrs	3 yrs	4 yrs
1	1,3,6,8-TeCDD	0.35	0.76	1.04	1.90	1	1,3,6,8-TeCDF	0.17	0.19	0.37	0.65
2	1,3,7,9-TeCDD	0.30	0.55	0.83	1.26	2	1,4,6,8-TeCDF	0.14	0.24	0.32	0.56
3	1,3,6,9-TeCDD	0.06	0.17	0.20	0.32	3	2,4,6,8-TeCDF	0.31	0.52	0.66	0.95
4	1,3,7,8/1,4,6,9/1,2,4,7/1,2,4,8-TeCDD	0.20	0.44	0.60	0.95	4	1,2,4,7/1,3,4,7/1,3,7,8-TeCDF	0.55	0.99	1.27	1.89
5	1,2,4,6/1,2,4,9-TeCDD	0.05	0.10	0.15	0.21	5	1,3,4,6/2,3,6,8-TeCDF	0.15	0.25	0.30	0.40
6	1,2,6,8-TeCDD	0.06	0.11	0.14	0.26	6	1,3,6,7-TeCDF	0.15	0.32	0.23	0.43
7	1,4,7,8-TeCDD	0.03	N.D	0.06	0.09	7	1,3,4,8-TeCDF	0.22	0.36	0.65	0.88
8	1,2,7,9-TeCDD	0.08	0.13	0.19	0.30	8	1,3,7,9-TeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D
9	1,2,3,4/1,2,3,6/1,2,6,9-TeCDD	0.08	0.16	0.22	0.38	9	1,2,6,8-TeCDF	0.18	0.32	0.32	0.50
10	1,2,3,7/1,2,3,8-TeCDD	0.12	0.21	0.27	0.46	10	1,2,4,8-TeCDF	0.34	0.63	0.79	1.12
11	*2,3,7,8-TeCDD	0.05	0.08	0.07	0.13	11	1,4,6,7/1,4,7,8-TeCDF	0.15	0.22	0.28	0.40
12	1,2,3,9-TeCDD	0.03	0.04	0.05	0.09	12	1,3,6,9/1,2,3,7/2,4,6,7-TeCDF	0.52	0.83	1.01	1.47
13	1,2,7,8-TeCDD	0.07	0.10	0.14	0.18	13	2,3,4,9/1,2,3,6/1,4,6,9/1,2,3,8-TeCDF	0.63	1.06	1.21	1.67
14	1,2,6,7-TeCDD	N.D	N.D	N.D	0.07	14	1,2,3,4-TeCDF	0.39	0.71	1.02	1.43
15	1,2,8,9-TeCDD	0.03	N.D	0.05	0.07	15	1,2,7,8-TeCDF	0.38	0.57	0.74	1.02
ΣTeCDDs		1.85	2.78	4.00	6.68	16	1,3,4,9-TeCDF	0.03	N.D	0.06	0.08
						17	1,2,6,7-TeCDF	0.23	0.33	0.40	0.53
16	1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-PeCDD	0.91	1.62	1.91	2.67	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	1.16	1.70	2.01	2.76
17	1,2,4,6,9-PeCDD	0.00	0.28	0.34	0.45	19	2,3,6,7-TeCDF	0.51	0.72	0.89	1.22
18	1,2,3,6,8-PeCDD	0.29	0.45	0.58	0.81	20	1,2,6,9/3,4,6,7-TeCDF	0.29	0.41	0.43	0.59
19	1,2,4,7,8-PeCDD	0.21	0.34	0.39	0.55	21	1,2,3,9-TeCDF	0.02	N.D	0.02	0.00
20	1,2,3,7,9-PeCDD	0.30	0.40	0.46	0.60	22	1,2,8,9-TeCDF	N.D	N.D	N.D	0.03
21	1,2,3,6,9-PeCDD	0.08	0.11	0.15	0.18	ΣTeCDFs		6.53	10.37	13.00	18.58
22	1,2,4,6,7/1,2,4,8,9-PeCDD	0.28	0.46	0.51	0.69	23	1,3,4,6,8/1,2,4,6,8-PeCDF	0.56	0.79	1.17	1.62
23	1,2,3,4,7-PeCDD	0.08	0.17	0.19	0.25	24	2,3,4,7,9-PeCDF	0.13	0.17	0.25	0.32
24	1,2,3,4,6-PeCDD	0.05	0.05	0.08	0.10	24	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	1.18	1.64	1.99	2.66
25	*1,2,3,7,8-PeCDD	0.17	0.20	0.28	0.32	25	1,3,4,7,9/2,3,4,6,9-PeCDF	0.17	0.24	0.29	0.42
26	1,2,3,6,7-PeCDD	0.09	0.10	0.13	0.17	26	1,2,4,7,9-PeCDF	0.02	0.04	0.06	N.D
27	1,2,3,8,9-PeCDD	0.09	0.11	0.14	0.17	27	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	0.60	0.79	0.99	1.28
ΣPeCDDs		2.54	4.29	5.17	6.97	28	1,2,3,4,8-PeCDF	0.08	0.11	0.16	0.21
28	1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-HxCDD	1.96	2.65	2.61	3.17	30	*1,2,3,7,8-PeCDF	0.30	0.34	0.42	0.51
29	1,2,3,4,6,8-HxCDD	0.96	1.09	1.12	1.25	31	1,2,3,6,7-PeCDF	0.20	0.25	0.35	0.42
30	1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9/1,2,3,4,6,9-HxCDD	2.30	3.02	3.07	3.41	32	2,3,4,8,9-PeCDF	0.19	0.28	0.39	0.49
31	*1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.16	0.21	0.24	0.23	33	1,2,3,7,9-PeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D
32	*1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.34	0.42	0.44	0.48	34	*2,3,4,7,8/1,2,4,8,9/1,3,4,8,9/1,2,3,6,9-PeCDF	0.28	0.34	0.40	0.48
33	1,2,3,4,6,7-HxCDD	0.17	0.22	0.27	0.28	35	2,3,4,6,7-PeCDF	0.41	0.52	0.57	0.70
34	*1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.31	0.28	0.28	0.33	36	1,2,3,4,9-PeCDF	0.02	N.D	0.05	0.00
ΣHxCDDs		6.20	7.61	8.04	9.16	37	1,2,3,8,9-PeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D
						ΣPeCDFs		4.14	5.52	7.09	9.12
35	1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	4.04	4.33	4.02	3.95	38	1,2,3,4,6,8-HxCDF	0.22	0.27	0.35	0.41
36	*1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.02	2.31	2.12	2.49	39	1,3,4,6,7,8/1,2,4,6,7,8-HxCDF	0.74	0.93	1.07	1.38
ΣHpCDDs		6.06	6.64	6.14	6.44	40	1,3,4,6,7,9-HxCDF	N.D	0.04	N.D	N.D
37	OCDD	4.33	4.34	4.12	4.38	41	1,2,4,6,7,9-HxCDF	N.D	0.03	N.D	0.04
						42	1,2,4,6,8,9-HxCDF	0.04	N.D	0.06	N.D
						43	1,2,3,4,6,7-HxCDF	0.24	0.26	0.35	0.45
						44	*1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.22	0.20	0.25	0.28
						45	*1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.17	0.19	0.24	0.29
						46	1,2,3,4,7,9-HxCDF	N.D	N.D	N.D	N.D
						47	1,2,3,4,6,9-HxCDF	N.D	0.03	N.D	0.04
						48	1,2,3,6,7,9-HxCDF	N.D	N.D	0.02	0.02
						49	1,2,3,6,8,9/*2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.14	0.18	0.20	0.24
						50	*1,2,3,7,8,9-HxCDF	N.D	N.D	N.D	0.03
						51	1,2,3,4,8,9-HxCDF	N.D	N.D	0.02	N.D
						ΣHxCDFs		1.77	1.75	2.56	3.17
						52	*1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.45	0.56	0.61	0.67
						53	1,2,3,4,6,7,9-HpCDF	0.02	0.04	0.04	0.04
						54	1,2,3,4,6,8,9-HpCDF	0.14	N.D	0.17	0.16
						55	*1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.03	0.02	0.03	0.03
						ΣHpCDFs		0.64	0.60	0.85	0.91
						56	OCDF	0.14	0.10	0.15	0.14
ΣPCDDs		20.63	25.66	27.48	33.62	ΣPCDFs		13.21	18.31	23.66	31.92
						ΣPCDD/Fs		33.84	43.97	51.13	65.54

* : 2,3,7,8 substituted congener, / : coelution, N.D : not detection

super 1 activity, 100-200 mesh)는 170°C에서 12시간 이상 활성화 시킨 후 사용하였다. 또 무수황산나트륨은 500°C에서 12시간 이상 구운 것을 사용하였다.

2.4. 분석

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

2.5. QA/QC

PCDD/Fs의 정량시 크로마토그램의 높이가 노이즈의 3배 이상인 것만 정량에 포함시켰으며, surrogate internal standard를 이용한 회수율은 평균 79.5%(65~95%)였고 기기의 검출한계(detection limit)는 congener별로 0.14~0.76(pg/μL)였다. 기타 정량 및 QA/QC는 Canada IOS의 분석 매뉴얼에 따랐다.²¹⁾ 시료분석은 소나무잎의 나이별로 두 개의 시료(duplicate)를 만들어 분석하였는데, 두 시료간 변이계수(Coefficient of Variation)는 congener별로 3.2~16.7%였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PCDD/Fs 총농도 및 homologue 농도

Table 2는 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs congener와 homologue의 농도를 잎의 나이별로 나타낸 것이며, Fig. 1은 소나무잎에 침착된 PCDDs, PCDFs 및 PCDD/Fs의 총농도 변화를 나이별로 나타낸 것이다. 잎의 나이와 잎에 침착된 PCDD/Fs 농도에서 구한 회귀직선의 기울기가 양의 값이고 결정계수(R²)가 0.96(p<0.05) 이상으로 커서 소나무잎에는 대기중 PCDDs와 PCDFs가 일정한 비율로 누적침착되고 있음을 알 수 있었다. 1년생 잎에서는 PCDDs 농도가 PCDFs 농도의 1.56 배였으나 잎의 나이가 많아질수록 PCDDs와 PCDFs 간의 농도 차이가 적어져 4년생 잎에서는 PCDDs와 PCDFs 농도 간의 차이가 1.05 배로 거의 차이가 없었다.

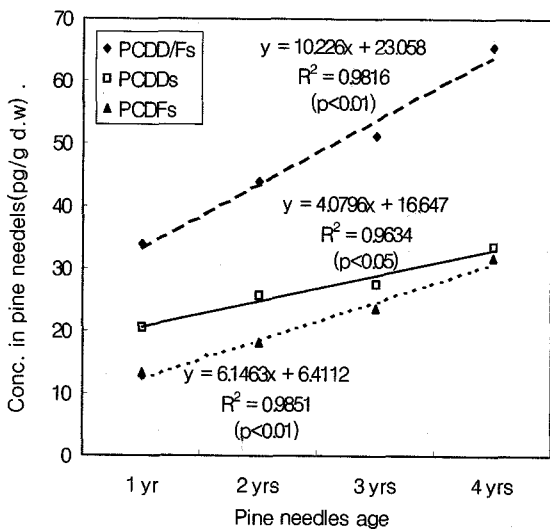


Fig. 1. Total PCDD/Fs concentration distribution in pine needles.

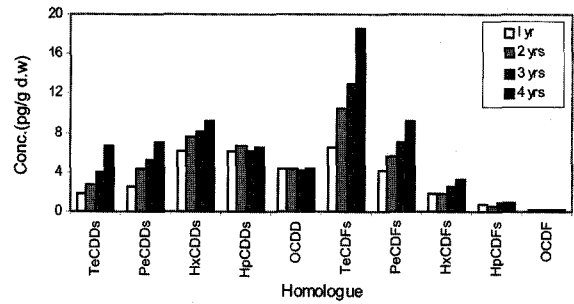


Fig. 2. Profiles of PCDD/Fs homologue in pine needles.

Fig. 2는 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs homologue 농도를 잎의 나이 별로 나타낸 것이다. PCDDs는 homologue별로 농도가 큰 차이를 보이지 않았으나 PCDFs homologue는 염소치환수가 적은 homologue에서는 농도가 높고 많은 homologue에서는 농도가 낮았으며 특히 hepta- 이상에서는 검출된 양이 매우 적었다. 잎의 년도별 농도에서 PCDDs와 PCDFs homologue 모두 tetra-에서 hexa-까지는 잎의 나이가 많아질수록 농도가 높았으나 hepta-와 octa-homologue에서는 잎의 나이별 농도도 비슷하였고 불규칙하였다.

3.2. PCDD/Fs 누적침착

1~4년생 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs homologue 농도를 가지고 계산한 회귀직선의 기울기, 결정계수(R²) 및 연간 평균누적침착농도를 Table 3에 나타내었다. 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 거의 일어나지 않았다.

Table 3. Slope and coefficient of regression line between PCDD/Fs homologue concentrations and age, and average annual increased concentration in pine needles

Homologue	Slope	Coefficient(R ²)	annual average increased conc.(pg/g d.w.)
TeCDDs	1.6744	0.9590(p<0.05)	1.72
PeCDDs	1.4170	0.9842(p<0.01)	1.48
HxCDDs	0.931	0.9643(p<0.05)	0.99
HpCDDs	0.064	0.0945(p=0.69)	0.13
OCDD	0.0067	0.0056(p=0.92)	0.02
ΣPCDDs			4.33
TeCDFs	3.8794	0.9789(p<0.05)	4.02
PeCDFs	1.6512	0.9921(p<0.01)	1.66
HxCDFs	0.5050	0.8866(p=0.06)	0.47
HpCDFs	0.1041	0.7846(p=0.11)	0.09
OCDF	0.0067	0.1115(p=0.71)	0.001
ΣPCDFs			6.24

PCDD/Fs는 반휘발성으로 가스/입자상 분포는 옥탄올/공기 분배계수(octanol/air partition coefficient, Koa)의 함수이다. 염소치환수가 적은 homologue일수록 Koa 값이 적어 대기 중에서 가스상 분율이 높고, 염소치환수가 많은 homologue일수록 Koa 값이 커서 대기 중에서 입자상 분율이 높다.^{17,18,20,22)}

대기중 PCDD/Fs가 나뭇잎에 침착되는 주경로는 건식 가스상 침착이다.²³⁾ 그러므로 염소치환수가 적어 대기 중에서 가스상 분율이 높은 homologue일수록 나뭇잎에 누적침착되는율이 높았다. 그러나 염소치환수가 많아 주로 대기 중에서 입자상으로 존재하는 homologue(hepta-와 octa-)중 미세입자(<2.9 μm)로 존재하는 PCDD/Fs는 잎에 거의 침착되지 않으나 조대입자로 존재하는 PCDD/Fs는 침착에 중요한 역할을 한다.²⁴⁾ 그러나 잎에 부착된 입자들 위에 부착된 입자들은 입자들 간의 부착력이 비교적 약하여 강우나 바람에 의하여 쉽게 제거되므로 소나무잎에 누적침착이 거의 일어나지 않은 것으로 판단된다.²⁵⁾ 그러므로 소나무잎은 대기중 가스상 PCDD/Fs의 누적침착농도는 알 수 있으나 입자상 PCDD/Fs의 누적침착농도는 알 수 없는 한계점을 가지고 있다.

Fig. 1에서 PCDDs, PCDFs 및 PCDD/Fs의 총농도는 누적침착이 되는 것으로 나타났다. 이것은 염소치환수가 많은 homologue는 소나무잎에 누적침착이 일어나지 않아 잎의 나이에 관계 없이 잎중 농도가 거의 일정한 반면 염소치환수가 적은 homologue는 잎의 나이가 많을수록 누적침착이 일어나기 때문에 총농도에서도 누적침착이 일어나는 것으로 나타난 것이다.

3.3. PCDD/Fs 광분해

식물잎의 상피(cuticle)는 왁스(wax)와 지질(lipid)로 덮혀 있으며 이 왁스와 지질은 태양광선중 320 nm 이하의 자외선을 흡수하며, 나뭇잎에 침착된 PCDD/Fs는 잎의 표면에서 이 파장대의 자외선에 의하여 광분해가 일어난다. 잎의 상피에 존재하는 왁스와 지질은 포화지방족화합물(saturated aliphatic components), 긴사슬 에스테르(long chain esters), 폴리에스테르(polyesters) 및 파라핀(paraffins)으로 구성되어 있다.³⁰⁾ 자외선이 이들 물질에 흡수되면 자유전자나 반응성이 큰 라디칼이 생성되고 생성된 자유전자나 라디칼이 PCDD/Fs의 분해를 촉진시키기 때문에 잎의 표면에서 PCDD/Fs의 광분해 속도는 대기 중에서의 광분해 속도보다 빠르다. 그러므로 나이가 많은 소나무잎일수록 잎에 침착된 PCDD/Fs 중 광분해된 양도 많을 것으로 생각된다.²⁶⁻³¹⁾

식 (1)은 다년생 소나무잎에서 처음 1년 간 잎에 침착된 PCDD/Fs 농도와 1년생 잎에 침착된 PCDD/Fs 농도비를 나타낸 것이며, Fig. 3은 (1) 식으로 구한 년도별 소나무잎 중 농도비를 homologue 별로 나타낸 것이다.

$$N = \frac{[n - (n - 1)]}{F} \tag{1}$$

여기서, N : n년생 잎에 침착된 최초 1년 간의 PCDD/Fs 농도 대 1년생 잎중 농도비

n : n년생 잎에 침착된 PCDD/Fs 농도(pg/g d.w)

F : 1년생 잎에 침착된PCDD/Fs 농도(pg/g d.w)

야외에서 자생하는 소나무잎에는 대기중 PCDD/Fs의 침착과 광분해가 동시에 일어나며, 잎에 PCDD/Fs가 침착되는데 영향을 주는 인자(대기중 PCDD/Fs의 농도, 평균기온, 가스/입자상 분율과 풍속)와 광분해에 영향을 미치는 인자(조사된 자외선 강도와 조사시간)가 해마다 꼭 같지 않기 때문에 chamber 실험에서와 같이 PCDD/Fs의 광분해율을 정확하게 계산해 낼 수는 없다. 그러나 Fig. 3에 나타난 바와 같이 거의 대부분의 경우 N 값이 1 이하를 나타내었으므로 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs는 광분해로 농도가 감소되고 있음을 알 수 있었다.

Niu 등은 가문비나무(spruce needle)를 chamber에 넣고 행한 광분해 실험에서 잎중 PCDD/Fs의 광분해율은 유사 1차 반응(pseudo first reaction)이고, PCDDs가 PCDFs보다 광분해율이 높으며, 염소치환수가 적은 동족체일수록 광분해율이 높다고 보고하였다.²⁶⁾ 또 Schuler 등이 체리 나뭇잎중 왁스를 채취하여 페트리 접시에 얇게 도포하고 태양광선과 수은등을 조사하여 행한 실험에서는 PCDD/Fs의 광분해율은 1차 반응이고, PCDDs가 PCDFs보다 광분해율이 높으며, 염소치환수가 많은 동족체일수록 광분해율이 크다고 보고 하여 Niu와는 약간 다른 실험 결과를 얻었다.³¹⁾ 이번 실험에서는 PCDDs의 광분해율이 PCDFs와 비슷하였고 염소치환수가 많은 동족체일수록 광분해율이 더 커서 Niu와 Schuler와는 약간 다른 결과를 얻었다.

Isosaari 등은 여러 가지 식물 오일에 PCDD/Fs를 spike하고 자외선을 조사하여 광분해율을 계산하였는데 오일의 종류에 따라 PCDD/Fs의 광분해율이 달라지는 것을 확인하였다.³²⁾ 이번 실험 결과가 Niu, Schuler 등의 연구 결과와 다른 것은 사용한 나뭇잎의 종류가 상이하여 잎에 도포된 왁스와 지질의 성분이 서로 다르기 때문에 PCDD/Fs의 광분해율도 다르기 때문으로 생각된다.

대기 중에서 주로 가스상으로 존재하는 PCDD/Fs는 소나무잎에 누적침착이 잘 일어나지만 주로 입자상으로 존재하는 PCDD/Fs는 누적침착이 일어나지 않으며 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs는 광분해 된다. 그러므로 소나무잎을 대기중 PCDD/Fs의 passive sampler로 사용할 때는 가능하면 어린 잎을 시료로 채취하여야 가스상과 입자상 PCDD/Fs의 누적침착율에 대한 차이와 광분해에 의한 오차를 줄일 수 있어서 대기중 PCDD/Fs의 농도와 분포에 대한 더 정확한 정보를 얻을 수 있을 것으로 생각한다. 또 소나무잎을 이용하여 각 지역 대기중 PCDD/Fs의 누적침착량을 측정·비교하고자 할 경우에도 PCDD/Fs의 누적침착량과 광분해되는 양을 고려하여 나이가 서로 다른 소나무잎을 혼합하여 채취하지 말고 반드시 같은 나이의 소나무잎만을 채취하여야 오차를 줄일 수 있을 것이다.

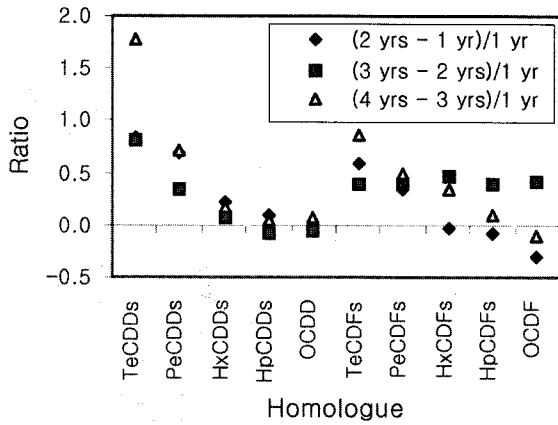


Fig. 3. Relative depositional concentration of older needles to one year needles.

4. 결론

대기중 POPs의 passive sampler로 많이 이용되고 있는 1년에서 4년생까지의 소나무잎을 이용하여 대기중 PCDD/Fs가 소나무잎에 침착될 때의 특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 치환된 염소수가 적어 대기 중에서 주로 가스상으로 존재하는 PCDD/Fs는 소나무잎에 누적침착이 일어나지만 입자상으로 존재하는 PCDD/Fs는 누적침착이 일어나지 않았다.
- 2) 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs는 광분해로 농도가 감소되었는데, PCDFs의 광분해율은 PCDDs와 비슷하였고 염소치환수가 많은 homologue일수록 광분해율이 컸다.
- 3) 소나무잎을 대기중 PCDD/Fs의 passive sampler로 사용할 때 가스상과 입자상 PCDD/Fs의 잎에 대한 누적침착을 차이와 광분해에 의한 오차를 줄이기 위하여 어린 잎을 시료로 채취하는 것이 좋으며, 지역별 PCDD/Fs 농도를 비교할 때에는 동일한 나이의 소나무잎을 채취하여야 오차를 줄일 수 있다.

사 사

본 연구는 2004년도 환경대학교 교비 해외파견 연구비의 지원에 의한 것임.

참고문헌

1. 천만영, 김태욱, "소나무잎에 침착된 PCBs의 샘플링 오차에 관한 연구," 한국환경농학회지, 17(2), 11~15(1998).
2. 천만영, "대기중 PCBs의 침엽수잎 침착에 관한 연구," 대한환경공학회지, 20(10), 1377~1383(1998).
3. 심일용, 여현구, 최민규, 김태욱, 천만영, "소나무잎을 이용한 PCBs의 지역별 오염도 분포," 대한환경공학회지, 24(12), 2227~2237(2002).

4. Eitzer, B. D. and Hites, R. A., "Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient atmosphere of bloomington, indian," *Environ. Sci. Technol.*, 23(11), 1389~1395(1989a).
5. Eitzer, B. D. and Hites, R. A., "Atmospheric transport and deposition of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans," *Environ. Sci. Technol.*, 23(11), 1396~1401(1989b).
6. Meredith, M. and Hites, R. A., "Polychlorinated biphenyl accumulation in tree bark and wood growth rings," *Environ. Sci. Technol.*, 21(7), 709~712(1987).
7. Bacci, E., Cerejeira, M. J., Gaggi, C., Chemello, G., Calamari, D., and Vighi, M., "Chlorinated Dioxins : Volatilization from soils and bioconcentration in leaves," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 48(3), 401~408(1992).
8. Mulr, D. C. G., Segstro, M. D., Welbourn, P. M., Toom, D., Eisenreich, S. J., Macdonald, C. R., and Whelpdale, D. M., "Patterns of accumulation of airborne organochlorine contaminants in lichens from the great lakes region of ontario," *Environ. Sci. Technol.*, 27(6), 1201~1210(1993).
9. Strachan, W. M. J., Eriksson, G., Kylin, H., and Jensen, S., "Organochlorine compounds in pine needles : Methods and trends," *Environ. Toxicol. Chem.*, 13(3), 443~451 (1994).
10. Leed, W. A., Steinnes, E. S., and Jones, K. C., "Atmospheric deposition of PCBs to moss(*Hylocomium splendens*) in norway between 1977 and 1990," *Environ. Sci. Technol.*, 30(2), 524~530(1996).
11. Hanari, N., Horii, Y., Okazawa, T., Falandysz, J., Bo-chentin, I., Orlikowska, A., Puzyn, T., Wyrzykowska, B., and Yamashita, N., "Dioxin-like compounds in pine needles around Tokyo Bay, Japan in 1999," *J. Environ. Monit.*, 6, 305~312(1999).
12. Aboal, J. R., Fernandez, J. A., and Carballeira, A., "Sampling optimization, at site scale, in contamination monitoring with moss, pine and oak," *Environ. Pollut.*, 115(2), 313~316(2001).
13. Ok, G., Ji, S. H., Kim, S. J., Kim, Y. K., Park, J. H., Kim, Y. S., and Han, Y. H., "Monitoring of air pollution by polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans of pine needles in Korea," *Chemosphere*, 46(9-10), 1351~1357(2002).
14. Guardo, A. D., Zaccara, S., Cerabolini, B., Acciarri, M., Terzaghi, G., and Calamari, D., "Conifer needles as passive biomonitors of the spartial and temporal distribution of DDT from a point source," *Chemosphere*, 52(5), 789~797(2003).
15. Kylin, H., Hellstrom, A., Nordstrand, E., and Zaid, A., "Organochlorine pollutants in Scots pine needles bio-

- logical and site related variation within a forest stand," *Chemosphere*, **51**(8), 669~675(2003).
16. Safe, S., Brown, K. W., Donnelly, K. C., Anderson, C. S., Markiewicz, K. V., McLachlan, M. S., Reisch, A., and Hutzinger, O., "Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans associated with Wood-Preserving chemical sites: Biomonitoring with pine needles," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(2), 394~396(1992).
 17. Kaupp, H., and McLachlan, M. S., "Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs," *Chemosphere*, **38**(14), 3411~3421(1999).
 18. Lochman, R., Harner, T., Thomas, G. O., and Jones, K. C., "A comparative study on the Gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(23), 4943~4951(2000).
 19. 여현구, 최민규, 천만영, 김태욱, 선우영, "서울시 대기 중 PCBs의 온도 의존성," *대한환경공학회지*, **18**(3), 193~204(2002).
 20. Oh, J. O., Choi, J. S., and Chang, Y. S., "Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models," *Atmos. Environ.*, **35**(24), 4125~4134(2001).
 21. Ikononou, M. G., Fraser, T. L., Crewe, N. F., Fischer, M. B., Rogers, I. H., Sather, P. J., and Lamb, R. F., "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(2001).
 22. Harner, T. and Bidleman, T. F., "Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas of aromatic compounds in urban air," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(10), 1494~1502(1998).
 23. Welsch-Pausch, K., McLachlan, M. S., and Umlauf, G., "Determination of the principal pathways of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to *Lolium multiflorum*(Rye Grass)," *Environ. Sci. Technol.*, **29**(4), 1090~1098(1995).
 24. Pausch, K. W., McLachlan, M. S., and Umlauf, G., "Determination of the principal pathways of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to *Lolium multiflorum* (Rye Grass)," *Environ. Sci. Technol.*, **29**(4), 1090~1098(1995).
 25. Hinds, W. C., *Aerosol Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 127~132(1982).
 26. Niu, J. F., Chen, J. W., Henkelmann, B., Quan, X., Yang, F. L., Kettrup, A., and Schramm, K. W., "Photodegradation of PCDD/Fs adsorbed on spruce(*Picea abies* (L.) Karst) needles under sunlight irradiation," *Chemosphere*, **50**(9), 1217~1225(2003).
 27. Niu, J. F., Chen, J. W., Martens, D., Henkelmann, B., Quan, X., Yang, F. L., Seidlitz, H. K., and Schramm, K. W., "The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst) needles," **322**, 231~241(2004a).
 28. Niu, J. F., Chen, J. W., Quan, X., Yang, F. L., Henkelmann, B., and Schramm, K. W., "Effects of UV-B on Photochemical Behavior of Fly Ash Particle-Associated PCDD/Fs, Bull. Environ. Contam. Toxicol.", **73**, 717~724(2004b).
 29. Dolinova, J., Klanova, J., Klan, P., and Holoubek, I., "Photodegradation of organic pollutants on the spruce needle wax surface under laboratory conditions," *Chemosphere*, **57**(10), 1399~1407(2005).
 30. Matejke, P., Pleserova, L., Budnova, G., and Havirova, K., "Vibrational biospectroscopy : what can we say about the surface wax layer of Norway spruce needles," *J. Mol. Struct.*, **565566**, 305~310(2001).
 31. Schuler, F., Schmid, P., and Schlatter, C., "Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in cuticular waxes of Laurel cherry(*Prunus laurocerasus*)," *Chemosphere*, **36**(1), 21~34(1998).
 32. Isosaari, P., Laine, O., Tuhkanen, T., and Vartiainen, T., "Photolysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans dissolved in vegetable oils : influence of oil quality," *Science of the Total Environment*, **340**, 1~11(2005).