

소나무 잎을 이용한 대기 중 PCBs의 노출기간별 침착특성

여현구^{†*} · 조기철^{*} · 최민규^{**} · 김태욱 · 천만영

한경대학교 환경공학과 · *동남보건대학 환경생명과학과 · **국립수산물연구원 환경관리팀

(2006년 7월 11일 접수, 2006년 8월 27일 채택)

Deposition Characteristics of Atmospheric PCBs Depending on Exposure Periods Using Pine Needles

Hyun-Gu Yeo^{†*} · Ki-Chul Cho^{*} · Minkyu Choi^{**} · Tae-Wook Kim · Man-Young Chun

Environmental Research Center, Environmental Engineering, National Hankyong University

*Department of Environmental Science, Dongnam Health College

**Marine Environment Management Team, National Fisheries Research and Development Institute

ABSTRACT : Pine needle samples(1 year, 2 year, 3 year old) were collected in Seoul and Ansong to investigate the deposition characteristics of atmospheric PCBs depending on exposure periods. Total PCBs concentration of pine needle samples in Seoul and Ansong showed 2,429, 1,198 pg/g DW(dry weight), respectively. PCB homologs concentration of pine needle samples decreased with increasing chlorine-substituted compounds. It showed that higher chlorine-substituted compounds in existing particle phase compared to lower chlorine-substituted compounds existing in gaseous phase were difficult to accumulate lipids of the pine needles samples. The results of regression analysis between exposure periods in the atmosphere and concentration of total PCBs measured in pine needles at two sites showed significant levels($R^2 > 0.94$, $p < 0.01$), which implies that atmospheric PCBs accumulated on pine needles with positive linearity depending on exposure periods in this study. Therefore pine needle samples can be used as passive air sampler(PAS) for monitoring air contamination for a long time in different sites.

Key Words : PCBs, Pine Needle, Accumulation, Exposure Periods

요약 : 서울과 안성에서 소나무 잎 1, 2, 3년생을 채취하여 대기 중 노출기간에 따른 침착특성을 조사하였다. 소나무 잎에 침착된 총 PCBs의 농도는 서울과 안성에서 각각 2,429, 1,198 pg/g dry weight(건조질량)이었다. 소나무 잎에 침착된 PCB homologs의 농도는 염소치환수가 증가할수록 감소하였는데 이는 고분자 PCBs일수록 대기 중에서 입자상 분율이 가스상에 비해 증가하여 식물에 침착되기 어렵기 때문으로 판단된다. 소나무 잎에 노출된 기간과 총 PCBs의 농도와의 회귀분석 결과, 매우 유의한 결과($R^2 > 0.94$, $p < 0.01$)를 나타내었는데 이는 대기에 노출되는 기간에 비례하여 소나무 잎에 PCBs가 선형적으로 누적침착 되고 있음을 알 수 있다. 결과적으로 여러 지역에서 노출기간별로 채취한 소나무 잎은 그 지역 대기 중 PCBs의 장기적인 침착 경향을 파악할 수 있는 passive air sampler로 사용가능 할 것으로 판단되었다.

주제어 : PCBs, 소나무 잎, 누적침착, 노출기간

1. 서론

잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants: POPs) 또는 반휘발성 유기화합물(semivolatile organic compounds: SOCs)은 중간정도의 증기압, 비극성 및 낮은 분해성등의 특성으로 전 지구적으로 생성 및 소멸을 반복하며 대류권내에서 긴 체류시간을 가지고 존재한다.

POPs의 대표적인 오염물질인 polychlorinated biphenyls(PCBs), organochlorine pesticides(OCPs) 및 polychlorinated dibenzo-*p*-

dioxin/furan(PCDD/F)는 대기, 식물, 수계 등 여러 환경매체에서 계속 검출되고 있다.¹⁾ 이 중 POPs의 대기 중 분포는 각각의 POPs 성분들의 물리/화학적 특성(예, 화학안정도, 증기압, 친지질성 정도, 용해도 등)에 의해 재회발 및 침착을 통해 대기 중 농도에 영향을 준다. 이처럼 대기는 POPs의 국부적 및 광역적으로 오염물질을 이동시키고 환경중의 여러 매트릭스인 식물, 토양, 수계등에서 위 물질의 순환을 야기시킨다. 최근 들어 우리나라에서도 POPs 화합물 중 PCBs와 OCPs의 대기 중 농도 분포 및 식물을 이용한 대기 중 POPs의 바이오 모니터링(bio-monitoring) 가능성 평가 등의 논문이 계속 발표되고 있다.^{2~5)} 식물에서 POPs의 분석은 POPs의 대기와 식물로 교환에 대한 여러 정보를 제공 할 수가 있다.⁶⁾ 즉, POPs의 식물로 이동경로는 매우 다양하며 그 중 토양에서의 휘발된 기체상 성분이 식물 잎의 지질에 노출될 수 있

[†] Corresponding author
E-mail: hgyeo@smba.go.kr
Tel: 033-260-1631

Fax: 033-260-1639

[‡] Present address
중소기업청 기술지원과

고 또한 대기 중에 존재하는 POPs의 습성/건성침착에 의해 식물로 침착될 수 있다.⁷⁾ Trapp and Matthies⁷⁾는 토양 중 PCDD/Fs의 휘발실험을 통해 식물이 지표면에 접해 있거나, 오염이 심한 토양을 제외하고는 토양에 의한 영향은 매우 작다고 언급하였다. 또한 Romney 등⁸⁾의 보고에 의하면 POPs 화합물의 식물로의 건성 침착에 있어서 중요한 인자는 입자의 직경이며 100 μm 이하의 직경을 가진 화합물들이 식물의 잎에 침착될 수 있다고 하였다. 그러나 대기 중의 존재하는 기체/입자상 POPs의 식물로의 유입은 입자상 성분의 건성/습성 침착 보다는 기체상 성분의 침착이 중요한 경로라고 보고하였다.⁹⁾ 즉, POPs의 이동경로는 식물의 뿌리를 통해 흡입되는 양은 미약하며 대기 중에서 식물 잎의 지질층에 침착되므로 식물 잎에 침착된 오염물질은 대기의 총 농도(기체상 + 입자상)에 의존한다고 할 수 있다.²⁾ 그러므로 식물은 대기 중 POPs의 농도를 예측할 수 있는 바이오 모니터링이 가능하다. 특히, 식물은 오염도가 심한 지역의 대기 중 POPs의 간접 모니터링에 적합할 뿐만 아니라, 측정하기 어려운 지역의 대기 오염도를 예측하는 데에도 중요한 역할을 하여 현재 여러 나라에서 식물을 바이오 모니터링에 이용한 오염도 연구가 실행되고 있다.⁹⁾ 이에 본 연구에서는 대기 중 PCBs의 노출기간(1, 2, 3년생)별 소나무 잎으로의 침착특성을 파악하고 소나무를 이용한 장기간에 걸친 대기 중 PCBs 모니터링 가능성을 파악하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구는 한국에 자생하는 여러 식물 중 우리나라 전역에 분포되어 있고 상록수인 소나무 잎(*Pinus densiflora*) 1, 2, 3년생을 채취하여 노출기간에 따른 PCBs의 농도 특성을 파악하고자 하였다. 본 연구의 측정 및 전처리방법은 채취한 1, 2, 3년생 소나무 잎 각각 15 g과 헥산(hexane):아세톤(acetone)(4:1 v/v) 혼합용매 100 mL를 250 mL 갈색병에 넣고 초음파 추출기에서 2시간 연속추출 후 추출액을 250 mL 플라스크로 옮긴 다음, 다시 헥산:아세톤(4:1 v/v) 혼합용매 100 mL를 가하여 1시간 더 추출하여 추출액을 합한 후 회전증발농축기(rota-evaporator: BUCHI社, R-124)에서 2~3 mL까지 농축하였다. 이때 회수율 산정을 통한 농도 보정을 위해 시료에 ¹³C₁₂-labelled PCBs(surrogate standard)를 5 ng을 spiking하였다. 추출 전 농축된 시료는 분석 시 방해물질로 작용하는 지질 및 엽록소를 제거하기 위하여 실리카 칼럼을 통과시켰다. 실리카 칼럼 하단부터 산성 실리카(acidified silica) 3 g, 활성 실리카(activated silica: Merck社, TA157134) 1.5 g 및 무수 Na₂SO₄(Dulksan社, GR grade)를 일정량 넣은 다음 헥산 30 mL로 충전된 물질을 세척한 후 시료를 넣고 헥산 30 mL를 컬럼에 통과시켰다. 실리카 칼럼을 통과한 시료는 회전 증발농축기에서 약 1 mL까지 농축하였다. 그러나 실리카 칼럼 통과 후에도 제거되지 않는 오염물질 및 지질은 GPC(gel permeation chromatography) 컬럼(column)으로 다시 정제하였다. Bio-Bead(Bio-RAD社, 152-2750)가 충전된 GPC 컬럼은 헥산:DCM(1:1 v/v) 혼합용매를 90

mL를 사용하여 시료를 용출시키는데 용출시 처음 34 mL는 지질 및 불순물이 용출되는 부분이므로 버리고 나머지 56 mL를 취하여 회전증발농축기로 2 mL 정도까지 농축하여 keeper로 dodecane(Sigma社, D-4259), internal standard로서 4,4'-dibromooctafluorobiphenyl(4,4'-DBOB) 50 μL를 spike한 다음 hot plate 위에서 질소로 최종부피를 50 μL까지 증발시킨 후 HRGC/HRMS(high resolution mass spectrometry, Hewlett-Parkard 6890II/JMS-700)을 이용하여 PCBs의 성분분석을 분석하였다. 좀 더 자세한 분석방법은 심 등⁴⁾의 논문에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소나무 잎 중 총 PCBs의 농도

소나무 잎은 2004년 1월에 서울과 안성에서 채취하였다. 각각의 시료는 지표로부터 1~2 m의 위치에 있는 소나무 잎 1, 2, 3년생을 채취하였으며 채취된 시료는 알루미늄 호일로 싸고 플라스틱 봉지(plastic bag)로 밀봉하여 분석 전까지 -26 °C의 냉동고에 보관하였다. Fig. 1(a)와 (b)는 서울 및 안성에서 채취한 1, 2, 3년생 소나무에 침착된 총 PCBs의 농도 및 회귀식을 나타낸 것이다. 서울 및 안성 소나무 잎에 침착된 PCB congeners는 총 25종[tri-(PCB 18, 27, 33), tetra-(PCB 44, 38/47, 49, 52, 60, 61/74, 66), penta-(PCB 87, 101, 105, 110, 118), hexa-(PCB 138, 151, 153, 155, 167), hepta-(170, 180, 187)]으로 Σ₂₅ PCB(이하 총 PCBs)의 농도는 서울에서 1, 2, 3년생 소나무가 각각 1382, 2184, 3717 pg/g DW[dry weight](평균 2429 ± 1187 pg/g DW)으로 나타난 반면, 안성에서 1, 2, 3년생 소나무가 각각 743, 1039, 1814 pg/g DW(평균 1198 ± 553 pg/g DW)로 서울에서 채취된 소나무의 총 PCBs 농도가 안성에서 채취된 소나무에 비해 평균 2배 높은 농도를 나타내었다(t-test, p < 0.01). 심 등⁵⁾이 국내의 6곳에서 채취한 1년생 소나무에서 검출된 총 PCBs의 농도(pg/g DW)는 서울(2308), 시화(2230), 강화(2197), 안성(865), 영동(649) 및 충주(600)로 서울이 가장 높은 PCB 오염도를 나타낸 반면 충주가 가장 낮은 오염도를 나타내었다. 심 등⁵⁾의 연구는 본 연구의 1년생 소나무의 총 PCBs 농도인 1382(서울), 743(안성) pg/g DW에 비해 두 지역 모두에서 다소 높은 농도를 나타내었다. 또한 심 등⁵⁾은 각 지점별로 소나무 잎 중 PCBs 오염도의 차이는 측정지점의 교량, 사업체 수, 폐수발생량 및 폐기물 발생량 보다는 인구 밀도와 유의한 상관성(r = 0.93, p < 0.001)을 보인다고 언급하였다. 위의 결과는 Tremolada 등¹⁰⁾이 영국의 여러 도시에서 소나무 잎 중 총 PCBs의 농도와 각 지점별 인구밀도와 상관성을 구한 결과와도 일치한다. 즉, 총 PCBs의 지역별 농도는 인구밀도 이외에는 유의한 상관성을 보이지 못해 각 지역의 인구밀도는 PCBs 오염원의 잠재적인 지표(potential index)로 판단되었다. 대기 중 PCBs의 소나무 잎에 노출된 기간과 총 PCBs의 농도를 이용하여 구한 회귀식(Fig. 1(b))의 기울기는 서울과 안성이 각각 1168, 535로 서울이 안성에 비해 2.2배 급한 기울기를 보였으며, 회귀식의 절편

은 서울과 안성이 각각 92.5, 127.6으로 안성이 서울에 비해 1.4배 큰 값을 보였다. 두 지역에서 구한 회귀식의 결정계수 (R^2)는 서울과 안성이 각각 0.94, 0.97로 매우 유의한 값($p < 0.01$)을 나타내었다. 결과적으로 두 지역 소나무 잎에서 검출된 연별 총 PCBs의 농도는 대기 중 PCBs의 누적침착이 일정비율로 진행되고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 서울과 안성에서 검출된 총 PCBs의 1, 2, 3년생 농도비는 각각 1.9, 2.1, 2.2로 매우 유사한 수준을 보였다. 천 등¹¹⁾이 소나무 잎 1, 2, 3, 4년생을 채취하여 PCDD/Fs의 연별 침착특성을 회귀식을 통해 살펴본 결과, 회귀식의 기울기가 양을 값을 보이고 결정계수가 0.96으로 유의한 값($p < 0.05$)을 나타내어 소나무 잎에 대기 중 PCDDs/Fs가 일정한 비율로 누적 침착되고 있다고 보고하여 본 연구와 같은 결과를 보였다. Sinkkonen 등¹²⁾이 Southern Finland의 금속 제련공장 주변에 자생하는 소나무 잎 1, 2, 3년생을 채취하여 총 PCBs의 농도를 살펴본 결과 대기 중에 노출기간이 긴 3년생 소나무 잎의 PCBs 농도가 2년생과 1년생 소나무의 농도보다 높게 나타나 본 연구와 동일한 결과를 보였다. 또한 Hellstrom 등¹³⁾이 Central Europe과 Northern Europe에서 소나무 잎에 침착된 OCPs에 대한 연별 침착특성을 살펴본 결과 α -HCH(α -hexachlorocyclohexane)과 HCB(hexachlorobenzene) 등의 OCPs가 대기 중 노출된 기간에 비례하여 누적침착되는 경향을 나타내었다. 이처럼 소나무 잎 중 PCDD/Fs, OCPs 및 PCBs 등의 POPs화합물은 대기 중에 노출된 기간에 비례하여 누적 침착되고 있음을 확인할 수 있다.

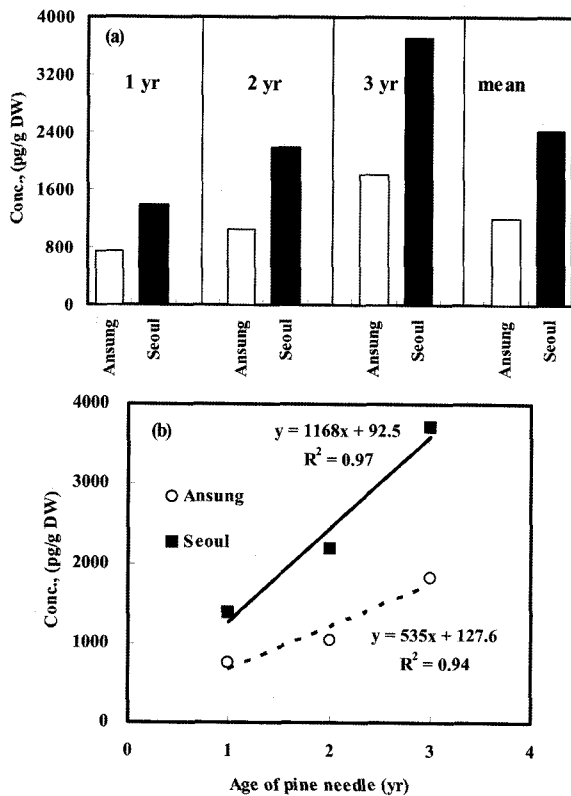


Fig. 1. Total PCBs concentrations and regression lines of Seoul and Ansung in pine needles.

3.2. 소나무 잎 중 PCBs homologs의 농도

측정기간 중 두 지역에서 검출된 PCBs homologs의 연별 농도분포를 Fig. 2에 나타내었다. 서울 소나무 잎에 침착된 PCBs homologs의 평균농도는 tri-CBs(729 ± 462 pg/g DW), tetra-CBs(771 ± 366 pg/g DW), penta-CBs(424 ± 186 pg/g DW), hexa-CBs(330 ± 145 pg/g DW), hepta-CBs(173 ± 30 pg/g DW) 이었으며 안성의 경우 tri-CBs(346 ± 212 pg/g DW), tetra-CBs(383 ± 142 pg/g DW), penta-CBs(222 ± 98 pg/g DW), hexa-CBs(148 ± 62 pg/g DW), hepta-CBs(100 ± 43 pg/g DW)으로 두 지역 모두 tetra-CBs가 최대농도를 hepta-CBs가 최소농도를 나타내었다. 즉, PCBs의 chlorine 수가 증가할수록 소나무 잎 중 PCBs의 농도는 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 고분자 PCBs로 갈수록 가스상 보다는 입자상 PCBs의 비율이 증가하므로 소나무 잎의 지질층으로 침착되는 양이 줄어들기 때문으로 판단된다. 그러므로 대기 중에서 대부분 가스상 형태로 존재하는 penta-CBs이하의 PCBs homologs가 소나무 잎에 주로 침착되는 것으로 판단된다.²⁾

3.3. 소나무 잎 중 PCBs congeners의 농도

Fig. 3(a)와 (b)는 서울과 안성 소나무 잎에서 검출된 PCBs congeners의 농도분포 및 회귀식을 나타낸 것이다. 최고농도를 보인 PCBs congener는 서울과 안성 모두 PCB 28이었으며 각각 453, 217 pg/g DW로 두 지역 모두 동일하게 나타

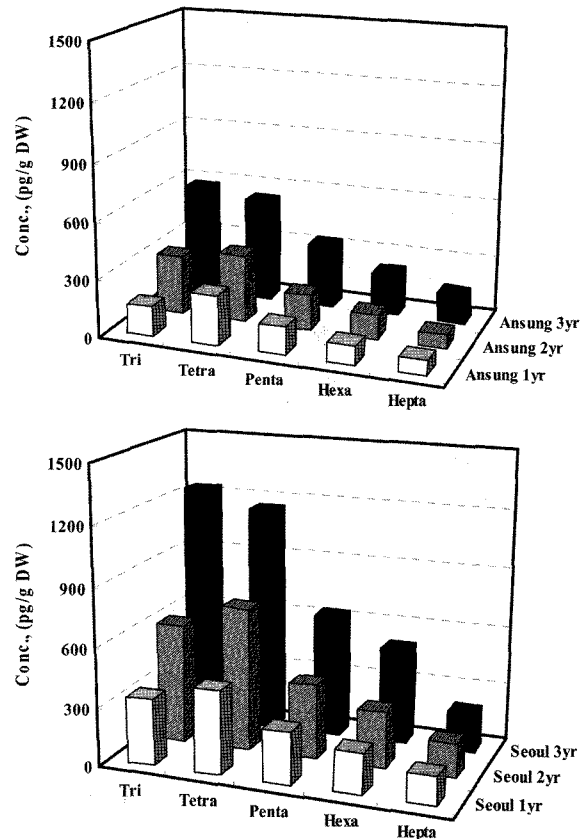


Fig. 2. PCBs homologs concentration of Seoul and Ansung in pine needles depending on exposure periods.

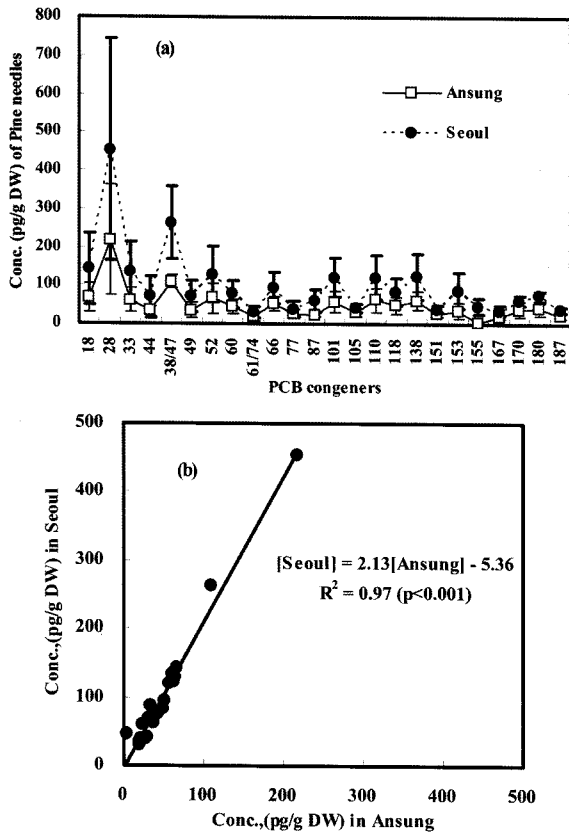


Fig. 3. PCB congeners concentration and regression analysis between seoul and Ansong in pine needles.

난 반면 최소농도는 서울의 경우 PCB 61/74(30 pg/g DW) 이었으며, 안성의 경우 PCB 155(4 pg/g DW)로 차이를 보였다. 두 지역 PCBs congeners에 대한 회귀식의 기울기는 2.1로 서울 소나무 잎에서 검출된 PCBs congeners가 안성에 비해 2배 정도 높은 농도를 보였으며 결정계수(R^2)도 0.97로 유의한 값($p < 0.001$)을 나타내었다. Sinkkonen 등¹²⁾이 Southern Finland의 10곳에서 각각 채취한 1년, 2년 및 3년생 소나무 잎 중 PCB congeners의 농도 프로파일을 조사한 결과 측정지점과 노출기간의 차이에도 불구하고 측정지점간 유사한 PCBs 농도 프로파일을 보여 본 연구의 결과와 일치하였다, 즉, 서울과 안성 소나무 잎 중 PCBs의 절대농도는 다소 차이를 보였지만 두 지역에서 검출된 PCBs congeners의 농도 프로파일 및 패턴은 매우 유사하였다.

또한 본 연구에서 ICES congeners(International Council for the Explanation of the Sea: PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)중 최대농도를 보인 것인 PCBs 28로 나타난 반면 최소농도는 서울의 경우 PCB 180, 안성의 경우 PCB 153으로 나타났다. 심 등⁵⁾의 연구에 따르면 ICES congeners 중 최대농도를 보인 것은 서울, 시화, 강화, 안성의 경우 PCB 28인 반면 영동, 충주의 경우 PCB 52로 나타나 본 연구와 유사하였다. 본 연구에서 조사한 ICES congeners의 총합은 서울과 안성이 각각 1069, 525 pg/g DW로 서울이 안성에 비해 2배 정도 높은 농도를 나타내었다. 이것은 심 등⁵⁾이 조사한 ICES congeners의 총합인 서울 1,676(pg/g DW), 안

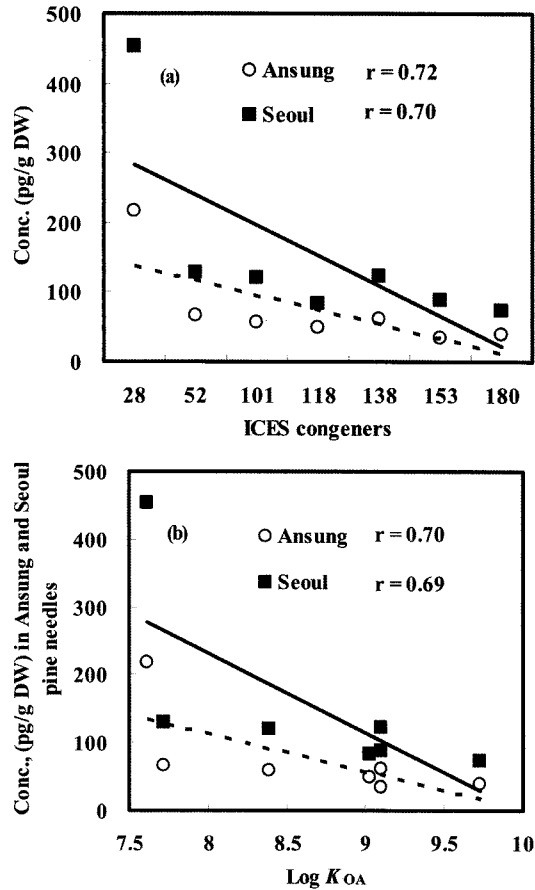


Fig. 4. Concentration of ICES PCB congeners and Pearson's correlation of Log K_{OA} .

성 648(pg/g DW)에 비해 다소 차이를 보였다. Brorstrom와 Lofgren²⁰⁾는 스웨덴의 서부 해안에서 자생하는 전나무(spruce needle)에서 1991~1994년에 조사한 ICES congeners의 합은 2,000 pg/g DW로 나타나 본 연구의 두 지역 평균 ICES 농도인 797 pg/g DW에 비해 2.4배 정도 높은 농도를 보였다. Sinkkonen 등¹²⁾이 핀란드의 중금속 제련공장 부근 5지점에서 1991년 겨울철에 채취한 소나무 잎 중 ICES congeners의 평균농도는 10,000 pg/g DW로 본 연구에 비해 12배 높은 농도를 보였는데 이 지역은 금속 제련 시 부산물로 방향족 chlorine 화합물이 발생되는 곳이어서 PCB의 잠재적인 발생원으로 판단되어 그 주변 소나무 잎에서 높은 농도를 보인 것으로 보고되었다. Grimalt와 Drooge²¹⁾는 Spain Catalonia 지역의 산에서 채취한 ICES congeners의 총합은 3,000 pg/g DW~4,800 pg/g DW로 본 연구에 비해 4배~6배 높은 농도를 보였다. 이처럼 전 세계적으로 자생하는 소나무 잎을 이용하여 검출빈도가 높은 ICES congeners를 비교하면 그 지역의 대기 중 PCBs의 오염도를 간접적으로 비교할 수 있을 것으로 판단된다. Fig. 4(a)와 (b)는 ICES congener의 농도와 Log K_{OA} (Octanol-air partition coefficient)와의 관련성을 나타낸 것이다. Tojo 등²²⁾과 Ok 등²³⁾은 소나무 잎에 침착되는 대기 중 유기염소계 화합물은 대부분 가스상 성분에 의해 좌우된다고 보고하였다. 위의 여러 연구자들의 보고와 같이

PCBs와 같은 SOCs의 식물로 이동경로는 토양에 의한 영향 보다는 대기에 의한 가스상 성분의 침착이 주된 이동 메카니즘이라고 할 수 있다. 그래서 서울과 안성에서 채취한 소나무 잎 중 ICES 농도 분포를 살펴본 결과, 고분자 PCBs(예, PCB 180)일수록 소나무 잎 중 농도가 두 지역 모두 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, 고분자 PCBs 일수록 대기 중에서 입자상 성분으로 존재하기 때문에 소나무 잎으로의 침착량이 저분자 PCBs에 비해 감소한 결과로 파악되었다. 이런 결과는 국내외의 문헌에서도 확인할 수 있는데, Yeo 등²⁴⁾은 총 PCBs(가스+입자)중 가스상 PCBs의 비율은 90%로 대기 중 PCBs는 대부분이 가스상으로 존재함을 확인하였다. Jon 등²⁵⁾이 미국의 Great Lakes의 교외지역에서 조사한 총 PCBs(가스+입자) 농도는 가스상 PCBs가 92%를 차지하였으며, Jeffrey 등²⁶⁾도 Lake Superior에서 1994~1996년에 조사한 총 PCBs중 가스상 비율이 92%로 나타나 대기 중 PCBs는 hepta-CB에서 deca-CB를 제외하고는 대부분 가스상으로 존재함을 확인하였다. 그러므로 서울과 안성 소나무 잎에서 검출된 PCBs의 대부분은 대기 중 가스상 성분의 침착에 의한 결과로 판단된다. 이 결과는 K_{OA} (Octanol-air partition coefficient)값과 ICES congeners의 상관분석결과와도 일치하였다.

3.4. 소나무 잎 중 PCBs의 광분해

식물 잎의 상피(cuticle)는 왁스(wax)와 지질(lipid)로 덮여 있으며 이 왁스와 지질은 태양광선 중 320 nm 이하의 자외선을 흡수하며, 나뭇잎에 침착된 POPs는 잎의 표면에서 이 파장대의 자외선에 의해 광분해가 일어난다. 잎의 상피에 존재하는 왁스와 지질은 포화지방족화합물, 긴 사슬 에스테르, 폴리에스테르 및 파라핀으로 구성되어 있다.¹⁴⁾ 자외선이 이들 물질에 흡수되면 자유전자나 반응성이 큰 라디칼을 생성되고 생성된 자유전자나 라디칼은 POPs의 분해를 촉진시키기 때문에 잎의 표면에서 POPs 광분해 속도는 대기 중에서의 광분해 속도보다 빠르다. 그러므로 대기에 노출시간이 긴 소나무 잎일수록 잎에 침착된 POPs의 광분해 양도 많을 것이다.¹⁵⁾ Fig. 5는 두 지역 소나무 잎에 침착된 PCBs의 연도별 농도비(N ratio)를 homologs별로 평균하여 나타낸 것이다. 여기서 N ratio는 다년생 소나무 잎에서 1년간에 침착된 PCB homologs의 농도와 1년생 소나무 잎에 침착된 PCB homologs의 농도비를 나타낸 것이다. 즉, N 1과 N 2는 1년생 소나무 잎 중 PCB homologs의 농도를 기준으로 하여 1년간(2년생 소나무 잎 농도 - 1년생 소나무 잎 농도) 및 3년생 소나무 잎 농도 - 2년생 소나무 잎 농도) 대기 중에 노출된 농도비를 나타낸 것이다. 즉, N 2는 N 1에 비해 homologs별로 높은 값을 나타내었다. 그래서 N ratio와 PCB homologs별 상관분석을 행한 결과, N 1과 N 2 모두 유의한 음의 상관성($p < 0.05$)을 나타내었다. Lin 등⁶⁾이 hexa-CBs에 대한 광분해 실험에서 hexa-CBs는 자외선 조사시간이 증가할수록 저분자 PCBs(penta-CBs 이하)로 분해되면서 감소한다고 언급 하였다. 이는 PCB homologs의 chlorine 수가 증가할수록 자외선에 의한 소나무 잎에서 광분해율이 증가한

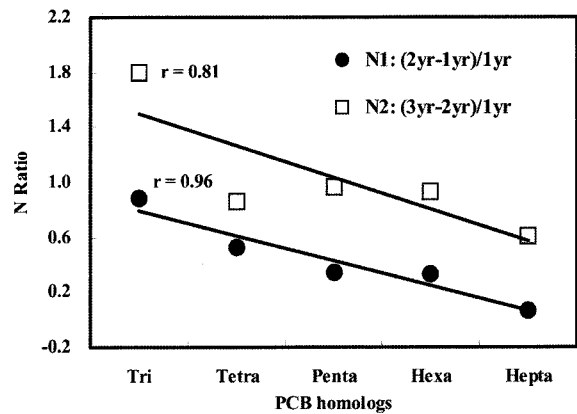


Fig. 5. Relative deposition ratio of older needles(2, 3 years) to one year needles.

결과로 보고하였다. 이런 경향은 대표적 POPs인 PCDD/Fs의 실험에서도 유사하게 나타나고 있는데, Schuler 등¹⁷⁾은 체리 나뭇잎 중 왁스를 채취하여 태양광과 수은등을 조사하여 PCDD/Fs의 광분해율을 산정한 결과, chlorine 수가 많은 homologs일수록 광분해율이 크다고 보고하여 본 연구와 유사한 결과를 보였다. 반면 Niu 등¹⁸⁾은 가문비나무(spruce needle)를 챔버(chamber)에 넣고 실험한 광분해 실험에서 PCDD/Fs의 광분해율은 유사 1차 반응이고, PCDDs가 PCDFs보다 광분해율이 높으며, chlorine 수가 적은 homologs일수록 광분해율이 높다고 보고하여 본 연구와 다른 결과를 나타내었다. 또한 Isosaari 등¹⁹⁾은 여러 가지 식물 오일에 PCDD/Fs를 첨가하여 자외선을 조사한 후 광분해율을 계산하였는데 오일의 종류에 따라 PCDD/Fs의 광분해율이 달라진다고 언급하였다. 이처럼 연구자별로 POPs에 대한 광분해 결과가 차이를 보이고 있다. 이는 두 가지 이유로 설명할 수 있는데 첫째 야외에서 자생하는 소나무 잎에는 대기 중 POPs의 침착과 광분해가 동시에 일어난 반면 chamber 실험에서는 식물 잎에서의 광분해 자체만을 실험하며, 둘째 잎에 POPs의 침착되는 영향을 주는 인자(대기 중 POPs 농도, 평균기온, 가스/입자의 비율, 풍속)와 광분해에 영향을 주는 인자(자외선 강도 및 조사(irradiation) 시간)가 해마다 똑 같지 않지 때문에 chamber 실험에서와 같이 POPs의 광분해율을 정확하게 계산할 수는 없기 때문으로 판단된다.

4. 결론

서울과 안성 채취지점에서 자생하는 1, 2, 3년생 소나무 잎을 이용하여 대기 중 PCBs의 연별 침착특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 서울과 안성 소나무 잎에서 검출된 총 PCBs의 농도(1, 2, 3년생 평균농도)는 각각 2429, 1198 pg/g DW로 서울이 안성에 비해 2배 정도 높은 농도를 보였다. 이는 서울이 안성 대기에 비해 PCBs의 오염도가 높음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

2) 서울과 안성 소나무 잎에서 검출된 PCBs homologs의 농도분포를 살펴본 결과, PCBs의 chlorine수가 증가할수록 소나무 잎 중 PCBs의 농도가 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 고분자 PCBs로 갈수록 가스상 보다는 입자상 PCBs의 비율이 증가하여 소나무 잎에 침착되는 양이 저분자 PCBs에 비해 감소하기 때문으로 판단되었다.

3) 서울과 안성 소나무 잎에 노출된 기간(1, 2, 3년)과 총 PCBs의 회귀식을 산정한 결과, 결정계수가 0.94 이상으로 소나무 잎에서 검출된 연별 총 PCBs의 농도는 대기 중 PCBs의 누적침착이 일정비율 진행되고 있음을 확인할 수 있었다. 그러므로 대기 중 PCBs의 장기간 오염도를 확인하기 위해 소나무 잎을 passive sampler로 사용하는 것은 매우 유용한 정보를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다.

4) N ratio(1년간 대기 중에 노출된 농도비)와 PCB homologs별 상관분석을 행한 결과, N 1과 N 2 모두 유의한 음의 상관성(p < 0.05)을 나타내었다.

사 사

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2003-037-D00011).

참 고 문 헌

1. Marco, M., Schreltmuller, J., Reuter, U., and Ballschmiter, K., "Correlation between C-6/C-14 Chlorinated Hydrocarbons Levels in the Vegetation and in the Boundary Layer of the Troposphere," *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1517~1523(1993).
2. 여현구, 최민규, 천만영, 김태욱, 선우영, "식물을 이용한 대기 중 PCBs의 농도 예측 평가," *한국대기환경학회지*, **18**, 265~274(2002).
3. 최민규, 여현구, 김태욱, 천만영, 선우영, "대기 중 PCBs와 유기염소계 살충제의 정량을 위한 분석방법 개발," *한국대기환경학회지*, **18**, 475~485(2002).
4. 신은상, 여현구, 조기철, 천만영, "소나무 종별 대기 중 PCBs의 침착특성," *한국환경보건학회지*, **32**, 46~52(2006).
5. 심일용, 여현구, 최민규, 김태욱, 천만영, "소나무 잎을 이용한 PCBs의 지역별 오염도 분포, *대한환경공학회지*, **24**, 2227~2237(2002).
6. Gareth, T., Andrew, J., Sweetman, W. A., Ockenden, Donald, M., and Kevin, C. J., "Air-Pasture Transfer of PCBs," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 936~942(1998).
7. Trapp, S. and Matthies, M., "Modelling volatilization of PCDD/F from soil and uptake into vegetation," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 71~74(1997).
8. Romney, L. F., Hobbs, P. V., and Eltgorth, M. W., "Contamination of plant foliage with radioactive fallout," *Ecology*, **44**, 343~349(1963).

9. Bacci, E., Cerejerira, M. J., Gaggi, C., Chemello, G., Calamari, D., and Vighi, M., "Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves: the azalea model," *Chemosphere*, **21**, 525~535(1990).
10. Tremolada, P., Burnett, V., Calamari, D., and Kevin, C. J., "A Study of the Spatial Distribution of PCBs in the UK Atmosphere Using Pine Needles," *Chemosphere*, **32**, 2189~2203(1996).
11. 천만영, 여현구, "소나무잎과 토양에 침착된 PCDD/Fs 특성," *한국환경농학회지*, **24**, 280~288(2005).
12. Sinkkonen, S., Kamarainen, N., Paasivirta, J., and Lammi, R., "PCDDS, PCDFs, PCDTs, PCBs and Some Other Oranochlorine Compounds in Pine Needles Exposed to Pulp and Paper Mill Emissions and Effects of Waste Combustion on the Concentration," *Chemosphere*, **35**, 2193~2202(1997).
13. Hellstrom, A., Henrik, K., William, M. J., and Strachan, S. J., "Distribution of some organochlorine compounds in pine needles from Central and Northern Europe," *Environmental Pollution*, **128**, 29~48(2004).
14. Matejke, P., Pleseroyal, L., Budnova, G., and Havirova, K., "Vibrational biospectroscopy : what can we say about the surface wax layer of Norway spruce needles," *J. Mol. Struct.*, **565**, 305~310(2001).
15. Dolinova, J., Klanova, J., Klan, P., and Holoubek, I., "Photodegradation organic pollutants on the spruce needle wax surface under laboratory condition," *Chemosphere*, **57**, 1399~1407(2005).
16. Lin, Y.-J., Teng, L.-S., Lee, A., and Chen, Y.-L., "Effect of photosensitizer diethylamine on the photodegradation of polychlorinated biphenyls," *Chemosphere*, **55**, 879~884(2004).
17. 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**, 21~34(2001).
18. 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**, 1217~1225(2003).
19. 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).
20. Brorstrom, L. E. and Lofgren, C., "Atmospheric flux of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumula-

- tion in spruce needles," *Environmental Pollution*, **12**, 139~149(1998).
21. Grimalt, J. O. and Drooge, B. L. V., "Polychlorinated biphenyls in mountain pine(*Pinus uncinata*) needles from Central Pyrenean high mountains(Catalonia, Spain)," *Ecotoxicology and Environmental Safeth*, **63**, 61~67(2006).
22. Tojo, T., Matsuda, M., Kawano, M., and Wakimoto, T., "Investigation on plant leaf as an indicator of air pollution by PCDDs/Fs," *Organohalogen Compounds*, **36**, 401~404(1998).
23. Ok, G., Moon, H. B., and Ji, S. H., "Concentration levels and behavior characteristics of PCDDs/Fs in atmosphere," *Organohalogen Compounds*, **43**, 209~212(1999).
24. Yeo, H.-G., Choi, M., Chun, M.-Y., and Sunwoo, Y., "Gas/Particle Concentrations and Partitioning of PCBs in the Atmosphere of Korea," *Atmospheric Environment*, **37**, 3561~3570(2003).
25. Jon, B., Manchester, N., and Anders, W., "Seasonal variation in the atmospheric concentration of polychlorinated biphenyl congeners," *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1138~1148(1989).
26. Jeffrey, C., James, P., Ronald, S., Michael, M., Tina, B., Thomas, M., Holsen, Y. H., and Phillip, H., "Enhanced Airborne Polychlorinated Biphenyl(PCB) Concentration and Chlorination Downtown of Lake Ontario," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3280~3286(2001).