

소나무잎을 Passive Air Sampler(PAS)로 이용하여 대기 중 PCBs 농도 추정

천만영[†]

환경대학교 환경공학과

Estimation of PCBs Concentrations in Ambient Air Using Pine Needles as a Passive Air Sampler (PAS)

Man-Young Chun[†]

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

ABSTRACT

Objective: This study was carried out to use pine needles as a passive air sampler (PAS) of atmospheric Polychlorinated Biphenyls (PCBs).

Methods: PCB concentrations in ambient air (C_a , ng/m³) and deposited on pine needles (C_p , ng/g dry) were analyzed simultaneously from June 1 to December 31. Air samples were taken using a low volume PUF active air sampler and the overall average air volume was about 900-1,000 m³. Pine needles were collected at the end of August and December near the air sampler.

Results: C_a were higher at higher air temperature and lower chlorinated PCB congeners, but C_p showed irregular distribution. The average PCB sampling rates from air to pine needles were 0.116 (0.002-0.389) m³/day - g dry.

Conclusions: A poor correlation was shown between C_a and C_p . However, a good correlation was shown between the logarithm of octanol-air partitioning coefficient ($\log K_{oa}$) and $\log(C_p/C_a)$, and the interrelation was better with longer sampling time (June to December) than shorter sampling time (June to August). The average PCB sampling rates from air to pine needles were the lowest with respect to PUF disk, XAD-2 resin and semipermeable membrane devices (SPMDs) PAS. The average ratio (C_{a-calc}/C_{a-meas}) of calculated (C_{a-calc}) and measured (C_{a-meas}) PCB concentration was 0.69 with a shorter sampling time and 1.24 with a longer, so C_{a-calc} was close to C_{a-meas} . It was found that pine needles can be used as PAS of atmospheric PCBs, and are especially suitable for long-time PAS.

Keywords: air, pine needles, PCBs, passive air sampler(PAS), $\log K_{oa}$ - $\log(C_p/C_a)$

I. 서 론

Polychlorinated biphenyls (PCBs)와 다이옥신/퓨란 (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans, PCDD/Fs) 등 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)은 반휘발성 유기화합물(semivolatile

organic compounds, SOCs)로서 대기를 통하여 장거리 이동되며 강우 시나 기온이 낮아지면 대기로부터 식물, 토양, 수계에 건식 및 습식 침착되고 반대로 기온이 높아지면 이들 환경매체로부터 대기 중으로 휘발되므로 대기 중 POPs 농도를 아는 것은 POPs의 환경 중에서의 순환을 이해하는데 매우 중요하다.¹⁻³⁾

[†]Corresponding author: Department of Environmental Engineering, Hankyung National University, Anseong 456-749, Korea, Tel: +82-31-670-5172, Fax: +82-31-673-2704, E-mail: mychun@hknu.ac.kr

Received: 26 June 2012, Revised: 24 July 2012, Accepted: 13 August 2012

대기 중 POPs를 측정하기 위해서는 전통적으로 polyurethane foam(PUF) 시료채취기를 사용하여 시료를 채취하는데, PUF 시료채취기는 고가이고 가동 시 전원이 필요하므로 여러 장소에서 동시에 대기시료를 채취하여야 하거나 전원을 이용할 수 없는 지역에서는 사용이 어렵다. 이러한 제약 때문에 자주 이용되는 것이 passive air sampler(PAS)이다.⁴⁻²⁰⁾

지금까지 대기 중 POPs의 PAS로는 나뭇잎, 식물 잎, 나무껍질, 이끼 등이 많이 이용되어 왔다.⁶⁻²⁰⁾ 그러나 나뭇잎에 침착된 POPs 농도는 자외선, OH radical에 의한 분해와 풍속, 나뭇잎의 대기 중 노출 시간 등에 영향을 받기 때문에 나뭇잎에 침착된 POPs 농도로 대기 중 POPs 농도를 추정하는 데에는 어려움이 많았다.²¹⁻²⁵⁾ 이러한 이유로 최근에는 보호용기(shelter) 안에 XAD-2 resin, PUF 및 semipermeable membrane devices(SPMDs)를 넣어서 바람과 광분해로 생기는 영향을 줄인 PAS를 개발하여 대기 중 POPs 농도를 추정하는데 이용하고 있다.^{4,5)} 그러나 이러한 PAS 역시 제작단가가 비교적 높고 시료채취 전에 흡착제를 세척하고 밀봉하여 보관하여야 하며 시료채취를 위하여 시료채취기의 설치와 수거를 해야 하는 등 번거로운 점이 많다. 그러나 나뭇잎은 보호용기의 제작이나 흡착제의 세척 같은 예비단계가 필요 없고, 언제 어디서나 시료의 채취가 가능하여 매우 편리하고 경제적이다. 특히 다른 나뭇잎에 비하여 소나무잎은 세계의 많은 지역에 자생하고 있어 시료의 채취가 용이하고 다른 수종보다 잎의 상피(cuticle)에 지질(lipid)이 많아 친유성인 POPs의 침착이 쉽다.¹⁸⁾ 또 다년생이어서 대기 중 POPs가 잎에 누적 침착되므로 장기간의 대기 중 POPs 농도 변화에 대한 정보를 얻을 수 있고, 상록수이므로 겨울에도 시료 채취가 가능하여 PAS로 가장 많이 이용된다.^{8,16,26)}

식물을 대기 중 POPs의 PAS로 사용하기 위해서는 먼저 대기 중 POPs 농도가 식물에 침착되는 양에 대한 관계식이 구해져야 한다. 지금까지는 단기간 보호용기(shelter) 안에 식물을 넣고 가스상 POPs의 농도를 변화시켜 가면서 POPs가 잎에 어떻게 침착되고 휘발되는지에 대한 연구가 많이 이루어졌다.²⁷⁻³⁰⁾ 또 POPs의 헨리상수(Henry's constant), 옥탄올-물 분배계수(octanol-water partitioning coefficient, K_{ow}), 옥탄올-공기 분배계수(octanol-air partitioning

coefficient, K_{oa}), 공기-물 분배계수(air-water partitioning coefficient, K_{aw}), 잎 중 지질의 비율 등 모델에 대입하여야 할 변수들이 많은데 아직 K_{oa} , K_{ow} , K_{aw} 등의 물리·화학적 값이 연구자에 따라 차이가 다소 크며, 식물잎에 침착된 POPs는 대기 중에서 자외선, OH radical 등에 의하여 감소가 일어나는데 이것을 반영하지 않아서 만족할만한 결과는 얻지 못하고 있는 실정이다.²¹⁻³¹⁾

천⁷⁾은 소나무잎과 대기 중 polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) 농도를 7개월 동안 동시에 측정하여 소나무잎과 대기 중 PAHs 농도 사이에 상관성이 있음을 확인하였다. 대기에서 식물잎으로 침착되는 POPs의 주경로는 건식 가스상 침착이므로³²⁾ 대기 중에서 POPs의 가스상 농도가 높을수록 대기 중 POPs 농도와 소나무잎 중 POPs 농도간 상관성은 높아진다.^{7,8,26)} 그런데 대기 중에서 PCBs는 PAHs보다 가스상 분율이 더 높아^{33,34)} 소나무잎은 PCBs의 PAS로서 사용이 가능성할 것으로 판단된다.

본 연구의 목적은 대기 중 PCBs 농도와 소나무잎에 침착된 PCBs 농도를 동시에 측정하고 소나무잎에 침착된 PCBs 농도를 이용하여 대기 중 PCBs 농도를 추정하는 모델을 개발하는 것이다.

II. 재료 및 방법

1. 시약

정제용 내부표준물질(¹³C₁₂ PCBs mixture, IUPAC No. 28, 52, 101, 138, 153, 180, catalog No. P48-M-ES)은 Cambridge Isotope Laboratories, Inc., (Andover, MA, U.S.A.), 첨가용 내부표준물질(recovery surrogate standard; 4,4'-dibromooctafluorobiphenyl)은 Supelco(Bellefonte, PA, U.S.A.)에서 구매하여 사용하였고 용매인 dichloromethane(DCM) 및 *n*-hexane은 HPLC grade(J.T.Baker, Philipsburg, NJ, USA)를 사용하였으며 *n*-hexane은 증류하여 사용하였다.

Na₂SO₄(anhydrous granular, Shinyo Pure Chemical, Osaka, Japan), silica(SiO₂, 70-230 mesh ASTM, Merck, Darmstadt, Germany)는 130°C의 오븐에 24 시간 이상 넣어 활성화시킨 후 사용하였다. GPC(gel permeation chromatography) 칼럼에 사용된 Bio-bead는 Bio Rad사의 S-X3, 40-80 μm (Hercules, CA, USA)를 사용하였으며, 분석에 사용된 PCBs 검량선

Table 1. Physico-chemical properties of Selected PCB Congeners

Congeners (IUPAC No.)	Compound	Average molecular weight ³⁵⁾	Vapor pressure (mmHg at 25°C) ³⁵⁾	LogK _{oa} (at 25°C) ^{35,36)}
28	2,4,4'-Trichlorobiphenyl	257.6	7.7×10^{-5}	8.08
52	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	292.0	8.6×10^{-5}	8.39
101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	326.4	2.1×10^{-5}	9.03
138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	360.9	4.0×10^{-5}	9.81
153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	360.9	5.2×10^{-6}	9.69
180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	429.8	9.7×10^{-7}	10.37

작성용 표준용액(calibration standard)는 Cambridge Isotope Laboratories, Inc.의 PCBs mixture(IUPAC No. 28, 52, 101, 138, 153, 180, catalog No. P48-M-CVS)를 사용하였다. 황산(H₂SO₄)은 유해금속측정용(Matsuneon Chemicals, Osaka, Japan)을 사용하였다.

2. 시료채취

대기시료는 경기도 안성에 위치한 환경대학교에서 PUF(5×6.5 cm, Klaus Ziemer GmbH, Germany) 2개를 유리관에 직렬로 넣고 정제용 내부표준물질을 주입한 후 2대의 low volume PUF sampler를 사용하여 20-35 l/min 흡입유량으로 1개월간 연속하여 채취하였다. PUF의 최대 흡착용량을 고려하여 1개월마다 PUF를 새것으로 교체하면서 월별로 총유량 900-1,000 m³씩 입자상과 가스상 PCBs를 동시에 채취하였다. 소나무잎(*Pinus koraiensis*)은 PUF 시료채취기에서 5 m 이내에서 자생하는 소나무 4 그루에서 지상 1.5-1.8 m 높이의 통풍이 잘되는 곳에서 자라는 새잎만을 채취하였다. 시료로 사용한 소나무잎은 6월 초에 새순이 나와서 다 자랄 때까지는 약 3개월이 소요되었으므로 소나무잎은 8월 말과 12월 말에 채취하였다. 대기시료도 소나무잎이 대기에 노출된 기간과 동일한 기간 동안 시료를 채취하였고, 채취 후 PUF 시료채취기를 PE 지퍼 백에 넣어 밀봉한 다음 아이스박스에 담아 실험실로 운반한 후 유리병에 옮기고 밀봉하여 -20°C 냉동고에 분석 시까지 보관하였다. 기온은 환경대학교 내에 설치된 기상청 기상시스템(AWS) 자료를 사용하였다.

3. 추출 및 시료 건조

소나무잎은 채취 후 즉시 잎을 골고루 혼합한 후 약 50 g을 시료로 사용하였으며 2개의 시료(duplicate)

을 만들어 정제용 내부표준물질을 주입한 후 속슬렛에서 *n*-hexane으로 20-24시간동안 추출하였다. 대기시료도 PUF 시료채취기를 이용하여 동시에 2개의 시료를 채취하였고 시료 채취 후 즉시 속슬렛에서 *n*-hexane으로 20-24시간 추출하여 분석시료로 사용하였다. 소나무잎의 습/건시료 무게비는 습시료 약 10 g을 95°C에서 24시간 이상 건조시킨 후 전후 무게차이를 이용하여 계산하였다.

4. 전처리

PCBs에 대한 전처리 및 분석법은 기존문헌¹⁵⁾에 기술되어 있으나 다시 간략하게 정리하면 아래와 같다.

1) Acidic Silica 칼럼

속슬렛에서 추출한 추출액을 회전증발 농축기에서 약 2-3 m³까지 농축하였다. 대기시료는 내경 11 mm, 길이 230 mm인 유리 칼럼에 밑에서부터 acidic silica 3 g(H₂SO₄ 30 w/w %), 중성 silica 1.5 g, 무수 Na₂SO₄ 약 1.5 g을 차례로 넣고 *n*-hexane 30 ml로 세척한 후 농축한 시료를 넣고 *n*-hexane 30 ml로 용출시켜 방해물질을 제거하였다. 소나무잎 시료는 내경 200 mm, 길이 300 mm인 유리 칼럼에 밑에서부터 acidic silica 20 g(H₂SO₄ 30 w/w %), 중성 silica 10 g, 무수 Na₂SO₄ 약 10 g을 차례로 넣고 *n*-hexane 500 ml로 세척한 후 농축한 시료를 넣고 *n*-hexane 500 ml로 용출시켜 방해물질을 제거하였다. 용출한 시료는 회전증발농축기에서 약 1 m³까지 농축하였다.

2) GPC 칼럼

Acidic silica 칼럼만으로는 시료에 포함되어 있는 방해물질을 충분히 제거할 수 없으므로 내경 20 mm, 길이 220 mm 유리관에 bio-beads 12 g을 충전시킨 GPC 칼럼으로 다시 시료를 정제하였다. Acidic silica

칼럼으로 용출한 용매를 *n*-hexane:DCM (1:1) 혼합 용매 100 ml로 세척한 GPC 칼럼에 넣고 *n*-hexane:DCM (1:1) 혼합용매 90 ml로 용출시켰다. 용출액의 처음 34 ml에는 방해물질이 포함되어 있으므로 버리고 나머지 56 ml는 PCBs 분율(fraction)이므로 분석에 이용하였다.

5. 분석

GPC 칼럼의 PCBs 분율을 회전증발 농축기에서 약 1-2 ml까지 농축한 다음 10 ml vial에 정량적으로 옮기고 첨가용 내부표준물질과 최종농축용매로 *n*-nonane 50 µl를 가한 후 전열판(hot plate) 위에서 질

소로 천천히 약 50 µl까지 농축하여 GC-MSD로 분석하였는데, Table 2는 GC-MSD의 PCBs 분석조건을 나타낸 것이다.

6. QA/QC

PCBs의 정량 시 크로마토그램의 높이가 노이즈의 3배 이상인 것만 정량에 포함시켰으며, 정제용 내부표준물질로 사용된 6종의 ¹³C₁₂ PCBs를 이용하여 모든 전처리 과정에 대한 회수율을 총 5회 평가한 결과 회수율은 81.2-110.5%였으며, 분자량이 작을수록 회수율이 낮았다. 시료마다 두 개(duplicate)의 부시료를 만들어 분석하였는데, 두 부시료 간 변이계수(coefficient of variation, CV)는 2.8-58.9%였다.

Table 2. GC/MSD operating parameters for PCBs analysis

GC	HP 6890
Detector	HP mass selective detector 5973
Electron energy	70 eV
Injector	splitless
Sample injection volume	1 µl
Carrier Gas	He 1 ml/min
Column	HP-5MS capillary column (5% diphenyl & 95% dimethylpolysiloxane) 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm Film thickness
Temperature Programme	150°C for 2 min 30°C/min. to 170°C 4°C/min. to 200°C for 13 min. 4°C/min. to 268°C 70°C/min. to 320°C for 4.09 min.
Ionization mode	EI
Detection mode	selected ion monitoring (SIM)
Total Run Time	45 min
Injector Temperature	300°C

III. 결 과

Fig. 1(a)는 대기 중 PCBs의 평균농도(C_a, pg/m³)를 나타낸 것이고 Fig. 1(b)는 동일한 기간 동안 대기에 노출된 소나무잎에 침착된 PCBs 농도(C_p, pg/g dry)를 나타낸 것이다. C_a는 기온이 높았던 6월에서 8월까지(평균기온 23.5°C)의 농도가 기온이 낮았던 6월에서 12월까지(평균기온 17.0°C)의 농도보다 더 높았고 분자량이 적은 congener일수록 농도가 높고 분자량이 클수록 농도가 낮은 경향을 보였다. 그러나 C_p는 C_a와 다르게 농도분포가 규칙성을 보이지 않았다.

IV. 고 찰

1. 대기과 소나무잎 중 PCBs 농도

Fig. 1(a)에서 보듯이 대기 중 PCBs의 평균농도

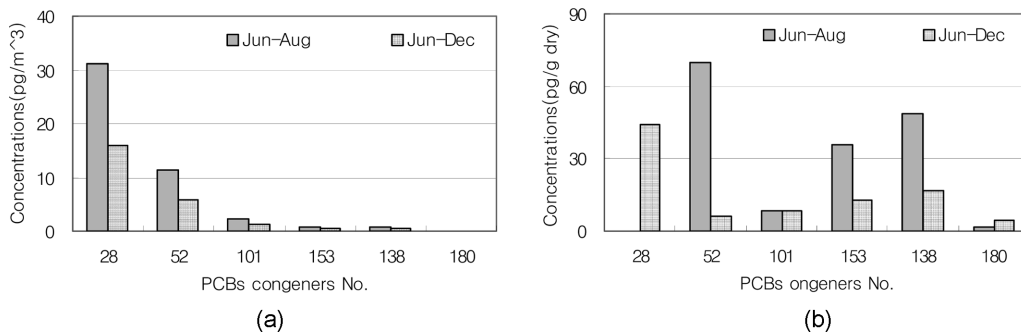


Fig. 1. PCBs concentrations in (a) ambient air and (b) pine needles.

(C_a)는 기온이 높을수록, 분자량이 적을수록 농도가 높았는데 이것은 현재 대기 중 PCBs는 새로운 오염원에서 방출되는 것보다 과거에 환경 중으로 방출된 PCBs가 강우 시나 기온이 낮아지면 대기에서 식물, 토양, 수계로 건식 및 습식 침착되고 기온이 높아지면 반대로 이들 환경매체로부터 대기 중으로 휘발되기 때문이며, Table 1에서 보듯이 저분자 PCBs 일수록 휘발성은 크고 옥탄올-공기 분배계수(octanol-air partitioning coefficient, K_{oa})는 낮기 때문으로 생각된다.³⁵⁻³⁷⁾

C_p 의 농도분포가 규칙성을 보이지 않는 것은 PCBs는 분자량이 커질수록 증기압은 낮아지고 K_{oa} 는 커지며, 반대로 기온이 올라갈수록 증기압은 높아지고 K_{oa} 는 적어진다.³⁵⁻³⁷⁾ 그러므로 기온이 올라 갈수록 식물, 토양, 수계에 침착되어 있던 PCBs가 대기로 많이 휘발되므로 대기 중 PCBs 농도는 높아지지만 반대로 K_{oa} 는 적어지는데, K_{oa} 가 적어진다는 것은 대기 중에 동일한 농도의 PCBs가 존재하더라도 소나무잎에 침착되는 양은 적어진다는 것을 의미한다.³⁴⁾ 또 소나무잎은 5월 말에서 6월 초에 새순이 나오는데 잎이 어릴수록 잎 중 수분의 비가 높아 잎의 건조무게 기준으로 PCBs 농도를 표시하면 잎이 어릴 때에는 상대적으로 PCBs 농도가 높게 계산된다. 대기 중 PCBs가 소나무잎에 침착될 때는 상기 제 요소들의 복합적인 영향을 받기 때문에 C_a 와 달리 C_p 는 일정한 규칙성이 나타나지 않는 것으로 생각된다. 특히 6월에서 8월까지 PCB 28의 대기 중 농도는 다른 PCBs congener 농도에 비하여 가장 높았지만 소나무잎에서는 검출이 되지 않았는데 이것은

대기 중의 PCB 28의 농도가 높아 공시료(blank)의 농도도 높았으며 이 결과 소나무잎에서는 PCB 28이 검출되지 않은 것으로 나타났기 때문이다. 그러나 6월에서 12월까지의 소나무잎 중 PCB 28의 농도는 다른 PCB congener 농도에 비하여 가장 높게 나타났다. 천 등이 새잎, 1년, 2년, 3년된 소나무잎을 가지고 연구한 결과에서도 같은 경향을 보였다.^{8,26)}

2. C_a - C_p 상관성

최근 대기 중에 존재하는 PCBs는 인위적인 발생원에서 배출되는 양은 극히 적으며 대부분이 과거에 환경 중으로 배출된 PCBs가 강우 시나 기온이 낮아지면 대기로 부터 식물, 토양, 수계에 건식 및 습식 침착되고 기온이 높아지면 반대로 이들 환경매체로부터 대기 중으로 휘발되며, 대기 중의 PCBs는 소나무잎 상피(cuticle)에 존재하는 지질에 침착된다.^{1-3,6,8)}

Fig. 2는 C_a 와 C_p 간의 회귀선을 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서 보듯이 6월에서 8월까지(시료채취 기간 3개월) C_a 와 C_p 간 회귀직선의 결정계수(R^2)가 0.0378($p = 0.6449$)로 두 값 사이에는 상관성이 나타나지 않았다. Fig. 2(b)는 6월에서 12월까지(시료채취 기간 7개월) C_a 와 C_p 간 회귀직선을 나타낸 것으로 결정계수($R^2 = 0.7042$, $p = 0.0006$)가 높아 상관성이 큰 것으로 보인다. 그러나 이것은 농도가 높은 PCB 28 때문에 나타난 통계적인 결과일 뿐이며 이 두 값을 제외하고 계산한 회귀직선의 결정계수(R^2)는 0.1145($p = 0.3389$)로 상관성이 매우 낮았다. 이것은 C_p 는 C_a 이 외의 요소에 큰 영향을 받는다는

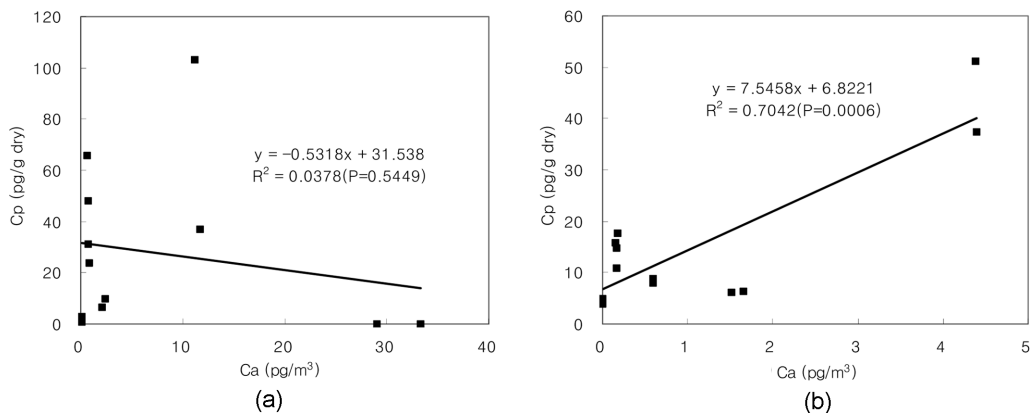


Fig. 2. Correlations between PCBs concentration in air (C_a) and in pine needles (C_p) (a) Jun to Aug (b) Jun to Dec.

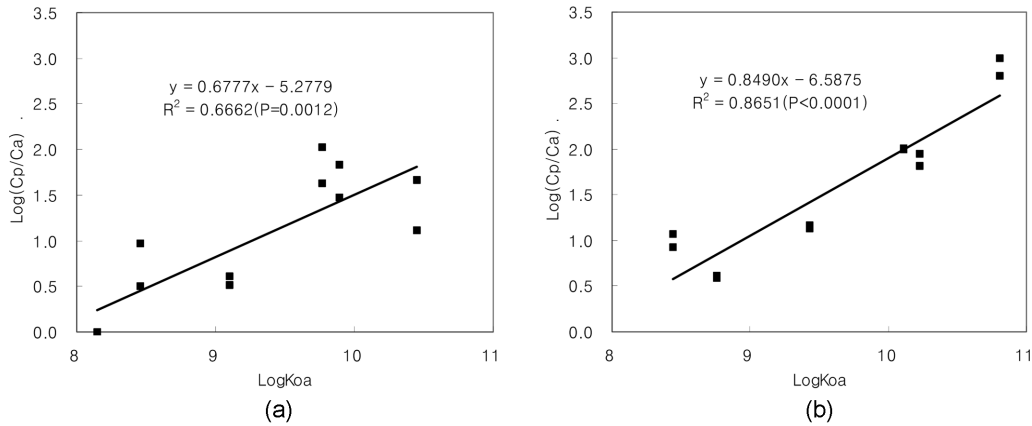


Fig. 3. Correlations between logarithm of PCBs concentration in pine needles to air [$\log(C_p/C_a)$] and octanol-air partitioning coefficient ($\log K_{oa}$) (a) Jun to Aug (b) Jun to Dec.

것을 의미한다.

3. $\log K_{oa}$ - $\log(C_p/C_a)$ 상관성

PCBs는 친지질성(lipophilicity)이므로 대기 중의 PCBs는 소나무잎 상피에 존재하는 지질(lipid)에 침착되는데 옥탄올[$CH_3(CH_2)_7OH$]은 식물잎에 존재하는 지질을 잘 모사한다.^{2,37,38} 그러므로 K_{oa} 는 C_p 와 C_a 의 비(C_p/C_a)와 큰 상관성을 가질 것으로 추측할 수 있다.

Fig. 3은 K_{oa} 의 대수값($\log K_{oa}$)과 C_p/C_a 의 대수값 [$\log(C_p/C_a)$] 사이의 관계를 나타낸 것으로 Fig. 3(a)는 6월에서 8월까지 3개월 간 채취한 시료에 대한 것이고, Fig. 3(b)는 6월부터 12월까지 7개월 간 채취한 시료에 대한 것으로 두 경우 모두 $\log K_{oa}$ 와 $\log(C_p/C_a)$ 사이에 큰 상관성을 보였다. 시료채취 기간이 7개월로 긴 경우($R^2 = 0.8651, p < 0.0001$) 시료채취 기간이 3개월로 짧은 경우($R^2 = 0.6662, p = 0.0012$)

보다 상관성 더 큰 것으로 나타났는데 이것은 소나무잎은 5월 말에서 6월 초순에 새잎이 나오기 시작하며, 잎이 어릴수록 잎 중 수분량은 많고 (잎중 PCBs 농도는 잎의 건조무게당 농도로 표시) 지질량은 적으며 또 잎이 자라는 중에는 잎 중 PCBs가 침착될 잎의 표면적이 계속 증가하기 때문에 생긴 결과로 생각된다.

Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)에서 회귀직선의 기울기는 각각 0.6777과 0.8490으로 시료채취 기간이 길수록 기울기가 더 가파르게 나타났다. 이것은 Fig. 3(a)의 경우, 시료채취 기간(Jun to Aug) 중 평균기온은 23.5°C였으나 Fig. 3(b)의 경우는 17.0°C(Jun to Dec)였는데 이것은 기온이 낮을수록 K_{oa} 값과 C_p/C_a 비가 커지기 때문으로 생각된다.³⁵⁻³⁷

4. C_a 의 실측치와 계산치의 비교

Table 3은 $\log K_{oa}$ - $\log(C_p/C_a)$ 모델을 이용하여 계

Table 3. Calculated (C_{a-calc}) and measured (C_{a-meas}) PCBs concentrations (pg/m^3) in air

Congener	Jun-Aug			Jun-Dec		
	C_{a-calc}	C_{a-meas}	C_{a-calc}/C_{a-meas}	C_{a-calc}	C_{a-meas}	C_{a-calc}/C_{a-meas}
28	0.00	31.16	0.00	11.71	4.39	2.67
52	17.79	11.43	1.56	0.90	1.59	0.57
101	0.60	2.23	0.27	0.32	0.59	0.54
153	0.56	0.75	0.74	0.10	0.17	0.61
138	0.95	0.68	1.40	0.17	0.17	1.01
180	0.01	0.06	0.16	0.01	0.01	2.03
Mean			0.69			1.24

산한 대기 중 PCBs 농도(C_{a-calc})와 실측치(C_{a-meas})를 비교한 것이다. Table 3에서 보듯이 6월에서 8월까지 3개월(Jun-Aug)의 자료에서는 계산치와 측정치의 평균비(C_{a-calc}/C_{a-meas})가 0.69(0.00-1.56)였으며, 6월에서 12월까지 7개월(Jun-Dec)의 자료에서는 계산치와 측정치의 평균비(C_{a-calc}/C_{a-meas})가 1.24(0.54-2.67)로 나타나 단기간보다는 장기간일 경우 계산치가 실측치에 더 가깝다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 소나무잎에 대기 중 PCBs의 PAS로 사용할 경우 장기간 대기에 노출된 소나무잎을 시료로 사용하면 더 신뢰성 있는 데이터를 확보할 수 있음을 알 수 있었다.

5. 대기 중 PCBs의 소나무잎으로의 침착율

Table 4는 6월에서 12월까지의 C_a 와 C_p 를 이용하여 대기 중 PCBs의 소나무잎으로의 침착율(sampling rate, $m^3/day - g$ dry)를 나타낸 것으로 침착율은 평균 0.116(0.002 - 0.389) $m^3/day - g$ dry로 분자량이 적을수록 침착율이 높은 경향을 보였다. 현재 전세계적으로 가장 많이 사용되고 있는 PAS는 PUF disk PAS인데 PUF disk에 침착되는 SOCs의 침착율은 평균 3.78(2.48 - 5.07) m^3/day of sampler로 높은 편이다. 그러므로 PUF disk PAS의 경우 SOCs가 평형에 이르는데 소요되는 시간이 30-60일 정도로 짧지만 소나무잎은 3년 이상 장기간 대기 중 PCBs를 모니터링 할 수 있다는 장점이 있다.^{8,26)} 종류가 상이한 PAS를 단순 비교하기는 어렵지만 일반적으로 대기 중 SOCs의 PAS 침착율은 PUF disk, SPMDs (3.0 - 9.9 m^3/day of sampler)와 XAD-2 resin(3.5 ± 0.2 m^3/day of sampler)는 침착율이 높은 것으로 알려져 있다.^{20,21)}

이상에서 살펴 본 바와 같이 Fig. 3에서 제시한 회귀식을 이용하여 소나무잎 중 PCBs 농도(C_p)를 이용하여 대기 중 PCBs 농도(C_a)를 계산할 수도 있고

Table 4. Sampling rates of PCBs from June to December

Congener	Sampling rate ($m^3/day-g$ dry)	Congener	Sampling rate ($m^3/day-g$ dry)
28	0.158	153	0.021
52	0.389	138	0.015
101	0.110	180	0.002
min		0.002	
max		0.389	
mean		0.116	

Table 3에서 제시한 대기 중 각 PCBs의 소나무잎으로의 침착율(sampling rates)을 이용하여 C_p 로 C_a 를 계산할 수도 있다. 대기 중 각 PCBs의 소나무잎으로의 침착율은 (\pm)의 실험오차를 수반하지만 회귀직선을 이용하는 방법은 회귀직선이 (\pm)의 실험오차를 수렴하는 효과를 가지고 있기 때문에 더 정확한 C_a 를 계산할 수 있으리라 생각한다. 소나무잎에 침착된 PCBs는 자외선과 대기 중 OH radical에 의하여 분해되고 대기 중 PCBs가 소나무잎에 침착되는 침착율은 풍속에 따라 달라진다.²²⁻²⁴⁾ 그런데 C_a 와 C_p 를 동시에 측정하면 PCBs의 자외선과 OH radical에 의한 분해와 풍속에 의한 오차문제가 모두 보정되므로 PAS를 보호용기 안에 넣지 않아도 문제가 없어진다.

V. 결 론

이 연구는 여름부터 겨울까지 7개월(6월 1일부터 12월 31일까지) 동안 대기 중 PCBs의 평균농도(C_a , ng/m^3)와 소나무잎에 침착된 PCBs의 누적농도(C_p , ng/g dry) 사이의 상관성을 이용하여 소나무잎을 대기 중 PCBs의 passive air sampler(PAS)로 사용이 가능한지를 밝힌 것이다.

C_a 는 기온이 높을수록, 분자량이 적을수록 높은 경향을 보였지만 C_p 는 일정한 경향을 보이지 않았으며, C_a 와 C_p 사이에도 상관성을 보이지 않았다. $\log K_{oa}$ 와 $\log(C_p/C_a)$ 사이에는 상관성이 컸고 단기간(6월 1일부터 8월 31일까지)에서 보다는 장기간(6월 1일부터 12월 31일까지) 시료를 채취하였을 때 상관성이 더 컸다. C_a 의 계산치와 실측치(C_{a-calc}/C_{a-meas})의 비도 단기간에는 0.69, 장기간에는 1.24로 장기간 시료를 채취할 경우 계산치가 실측치에 더 가까웠다. 대기에서 소나무잎으로의 침착율은 평균 0.116(0.002 - 0.389) $m^3/day - g$ dry로 PUF disk, SPMDs, XAD-2 resin PAS보다 침착율이 더 낮았다. 위의 사실을 종합한 결과 소나무잎은 대기 중 PCBs의 PAS로 사용이 가능하였으며, 특히 장기간 사용에 더 적합함을 알았다.

참고문헌

1. Eitzer BD, Hites RA. Atmospheric Transport and

- Deposition of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans. *Environ Sci Technol.* 1989; 23(11): 1396-1401.
2. Gareth T, Sweetman AJ, Ockenden WA, Mackay D, Jones KC. Air-pasture transfer of PCBs. *Environ Sci Technol.* 1998; 32(7): 936-942.
 3. Bacci E, Cerejeira MJ, Gaggi C, Chemello G, Calamari D, Vighi M. Chlorinated dioxins : volatilization from soils and bioconcentration in leaves. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1992; 48(3): 401-408.
 4. Choi SD, Chang YS. Air monitoring of persistent organic pollutants using passive air samplers. *J Korean Soc Atmos Environ.* 2005; 21(5): 481-494.
 5. Shoeib M, Harner T. Characterization and comparison of three passive samplers for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol.* 2002; 36(19): 4142-4151.
 6. Chun MY. A study on the deposition of PCBs in air on coniferous needles. *J Korean Soc Environ Eng.* 1998; 20(10): 1377-1383.
 7. Chun MY. Sampling rate evaluation of atmospheric PAHs to pine needles for passive air sampler. *J Korean Soc Environ Analysis.* 2011; 14(2): 83-88.
 8. Chun MY. Characteristics of PCDD/Fs deposited on pine needles. *J Korean Soc Environ Eng.* 2005; 27(6): 599-605.
 9. Chun MY. Characteristics of PAHs absorbed on pine needles. *J Environ Toxicol.* 2008; 23(3): 213-220.
 10. Shim IY, Yeo HG, Choi MK, Kim TW, Chun MY. Spatial distribution of PCBs in pine needles. *J Korean Soc Environ Eng.* 2002; 24(12): 2227-2237.
 11. Aboal JR, Fernandez JA, Carballeira A. Sampling optimization, at site scale, in contamination monitoring with moss, pine and oak. *Environmental Pollution.* 2001; 115(2), 313-316.
 12. Leed WA, Steinnes ES, Jones KC. Atmospheric deposition of PCBs to moss (*Hylocomium splendens*) in Norway between 1977 and 1990. *Environ Sci Technol.* 1996; 30(2): 524-530.
 13. Meredith M, Hites RA. Polychlorinated biphenyl accumulation in tree bark and wood growth rings. *Environ Sci Technol.* 1987; 21(7): 709-712.
 14. Safe S, Brown KW, Donnelly KC, Anderson CS, Markiewicz KV, McLachlan MS, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans associated with wood-preserving chemical sites: bio-monitoring with pine needles. *Environ Sci Technol.* 1992; 26(2): 394-396.
 15. Yeo HG, Choi MK, Chun MY, Kim TW, Sunwoo Y. Estimation of bio-monitoring for PCBs concentration in air using plant. *J Korean Soc Atmos Environ.* 2002; 18(4): 265-274.
 16. Yeo HG, Cho KC, Choi MK, Chun MY, Kim TW. Deposition characteristics of atmospheric PCBs depending on exposure periods using pine needles. *J Korean Soc Environ Eng.* 2006; 28(8): 836-842.
 17. Guardo AD, Zaccara S, Cerabolini B, Acciarri M, Terzaghi G, Calamari D. Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source. *Chemosphere.* 2003; 52(5): 789-797.
 18. Yoo SG, Kim TW, Chun MY. Deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on tree leaves. *Korean J Environ Agricul.* 1999; 18(2): 116-121.
 19. Bacci E, Calamari D, Gaggi C, Vighi M. Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves: experimental measurements and correlation. *Environ Sci Technol.* 1990; 24(6): 885-889.
 20. Hauk H, Umlauf G, McLachlan MS. Uptake of Gaseous DDE in spruce needles. *Environ Sci Technol.* 1994; 28(13): 2372-2379.
 21. Sinkkonen S, Paasivirta J. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere.* 2000; 40: 943-949.
 22. Xue LI, Lei F, Jun H, Gang YU. Photolysis of mono- through deca-chlorinated biphenyls by ultraviolet irradiation in *n*-hexane and quantitative structure-property relationship analysis. *J Environ Sci.* 2008; 20: 753-759.
 23. Chang FC, Chiu TC, Yen JH, Wang YS. Dechlorination pathways of ortho-substituted PCBs by UV irradiation in *n*-hexane and their correlation to the charge distribution on carbon atom. *Chemosphere.* 2003; 51: 775-784.
 24. Miao XS, Chu SG, Xu XB. Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane. *Chemosphere.* 1999; 39(10), 1639-1650.
 25. Totten LA, Eisenreich SJ, Brunciak PA. Evidence for destruction of PCBs by the OH radical in urban atmospheres. *Chemosphere.* 2002; 47: 735-746.
 26. Chun MY, Kim TW. A study on the sampling error of PCBs deposited on pine needles. *Korean J Environ Agricul.* 1998; 17(2): 117-121.
 27. Bacci E, Cerejeira MJ, Gaggi C, Chemello G, Calamari D, Vighi M. Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves : the azalea model. *Chemosphere.* 1990; 21: 525-535.
 28. Bacci E, Calamari D, Gaggi C, Vichi M. Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves : experimental measurement and correlation. *Environ*

- Sci Technol.* 1990; 24, 885-889.
29. Tremolada P, Burnett V, Calamari D, Jones KC. A study of the spatial distribution of PCBs in the UK atmosphere using pine needles. *Chemosphere.* 1996; 32: 2189-2203.
 30. Morosini M, Schreltmuller J, Reuter U, 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.* 1993; 27: 1517-1523.
 31. Mackay M, Shiu WY, Ma KC. Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Vol. I. Chelsea: Lewis Publishers, Inc.; 1992. p.324-644.
 32. Pausch KW, McLachlan MS, Umlauf G. Determination of the principal pathways of polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to lolium multiflorum(Rye Grass). *Environ Sci Technol.* 1995; 29(4): 1090-1098.
 33. Baek SO, Choi JS. Effect of ambient temperature on the distribution of atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in the vapor and particulate phase. *Journal of Korea Air Pollution Research Association.* 1998; 14(2): 117-131.
 34. Yeo HG, Choi MK, Chun MY, Kim TW, Sunwoo Y. Temperature dependence of PCBs in urban area of Seoul city. *J Korean Soc Atmos Environ.* 2002; 18(3): 193-204.
 35. Erickson MD. Analytical Chemistry of PCBs. Boston: Lewis Publishers; 1992. p.1-7.
 36. Falconer RL, Bidleman TF. Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution. *Atmosph Environ.* 1994; 28(3), 547-554.
 37. Harner T, Bidleman TF. Measurement of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls. *J. Chem. Eng. Data.* 1996; 41: 895-899.