

식물을 이용한 대기 중 PCBs의 농도 예측 평가

Estimation of Bio-Monitoring for PCBs Concentration in Air Using Plant

여현구* · 최민규 · 천만영¹⁾ · 김태욱¹⁾ · 선우영
진국대학교 환경공학과, ¹⁾한경대학교 환경공학과
(2002년 1월 24일 접수, 2002년 6월 20일 채택)

Hyun-Gu Yeo*, Minkyu Choi, Man-Young Chun¹⁾,
Tae-Wook Kim¹⁾ and Young Sunwoo
Department of Environmental Engineering, Konkuk University
¹⁾*Department of Environmental Engineering, National Hankyong University*
(Received 24 January 2002, accepted 20 June 2002)

Abstract

The concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in air and plant were measured every other week at Hankyong University located in Ansong, Kyoung-ki province from July to November of 1999. The predicted PCB concentrations in air derived from measured *Morus allba* were compared with ambient measurement data. This was necessary to test the possibility of using the two equations incorporating Riederer's and Bacci's bioconcentration factors (BCFs) based on the octanol-air partition coefficient (K_{oa}) to predict the air-plant equilibrium of PCBs.

Ratios of calculated to measured PCB concentrations in air were 2.4 (1.24~4.36), 2.7 (0.17~7.96) using Riederer's and Bacci's equations, respectively. Regression analysis between PCBs calculated by Riederer's equation and PCBs directly measured in air, showed correlation ($R^2=0.90$). However, slope of regression between calculated and directly measured PCB concentrations was above 1. The results thus suggest that calculated PCBs were overestimated comparing with direct measurements. Bio-monitoring using *Morus allba* may have possibilities in predicting PCBs concentration in air with a further extension of air-plant equilibrium research.

Key words : PCBs, plant, bio-monitoring, BCFs

1. 서 론

반휘발성 유기화합물 (semivolatile organic compounds : SOCs)은 중간정도의 증기압 (moderate vapor

pressure), 비극성 (nonpolar) 및 낮은 분해성 (low degradability) 등의 특성을 가지므로 전 지구적으로 생성 및 소멸을 반복하며 대류권내에서 긴 체류시간을 가지고 존재한다. SOCs의 대표적인 오염물질인 polychlorinated biphenyls (PCBs), hexachlorocyclohexanes (HCH)와 1, 1-dichloro-2, 2-bis (4-chlorophenyls)-ethane (DDT)/1, 1-dichloro-2, 2-bis

* Corresponding author
Tel : 02-453-2706, E-mail : hgyeo@kkucc.konkuk.ac.kr

(4-chlorophenyls)-ethylene (DDE) 및 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin/furan (PCDD/F)는 대기, 식물, 수계 등 여러 환경매체에서 계속 검출되고 있다 (Bobovnikova *et al.*, 2000; Marco *et al.*, 1993). SOC의 대기 중 분포는 각각의 SOC 성분들의 물리/화학적 특성 (예, 화학안정도, 증기압, 친지질성 정도, 용해도 등)에 의해 재휘발 (revolatilization) 및 침적 (deposition)의 순환을 통해 대기 중 농도에 영향을 준다. 이처럼 대기는 SOC의 극부적 및 광역적으로 오염물질을 이동시키고 환경 중의 여러 매트릭스 (matrix)인 식물, 토양, 수계 등에서 위 물질의 순환을 야기시킨다.

여러 매트릭스 중 식물은 SOC의 대기와 식물로 교환 (air-plant exchange)에 대한 여러 정보를 제공해 준다 (Gareth *et al.*, 1998). SOC의 식물로 이동경로는 매우 다양하며 그 중 토양에서의 휘발된 기체상 성분이 식물잎의 지질에 노출될 수 있고 또한 대기 중에 존재하는 SOC의 습성/건성침착에 의해 식물로 침착될 수 있다 (Trapp and Matthies, 1997).

Trapp and Matthies (1997)는 토양 중 PCDD/Fs의 휘발실험을 통해 식물이 지표면에 접해 있거나, 오염이 심한 토양을 제외하고는 토양에 의한 영향은 매우 작다고 언급하였다. 또한 Romney *et al.* (1963)의 보고에 의하면 SOC 화합물의 식물로의 건성 침착에 있어서 중요인자는 입자의 직경이며 100 μm 이하의 직경을 가진 화합물들이 식물의 잎에 침착될 수 있다고 하였다. 그러나 대기 중의 존재하는 기체/입자상 SOC의 식물로의 유입은 입자상 성분의 건성/습성침착 (dry/wet deposition)보다는 기체상 성분의 침착이 중요한 경로라고 보고하였다 (Bacci *et al.*, 1990a, b) 즉, SOC의 이동경로는 식물의 뿌리를 통해 흡입되는 양은 미약하며 대기 중에서 식물잎의 지질층에 침착되므로 식물잎에 침착된 오염물질은 대기의 총농도 (기체상+입자상)에 의존한다고 할 수 있다 (여현구 등, 2001). 그러므로 식물은 대기 중 SOC의 농도를 예측할 수 있는 바이오 모니터링 (bio-monitoring)이 가능하다. 특히 식물은 오염도가 심한 지역의 대기 중 SOC의 간접 모니터링에 적합할 뿐만 아니라, 측정하기 어려운 지역의 대기오염도를 예측하는 데에도 중요한 역할을 하여 현재 여러 나라에서 식물을 바이오 모니터링에 이용한 오염도 연구가 실행되고 있다 (천만영, 1998;

Bacci *et al.*, 1990a). 이처럼 식물을 이용하여 대기 중 SOC의 bio-monitoring을 할 수 있는 모델은 여러 연구자들에 의해 활발히 진행되고 있다. Marco *et al.* (1993)는 독일 남쪽에 위치한 Ulm에서 오염된 토양을 이용하여 식물과 대기의 SOC의 분배 (partitioning) 실험을 한 결과 BCFs (bioconcentration factors) 식 (BCF = LK_{oa} , L : 식물의 지질양, K_{oa} [octanol-air partition coefficient])을 산정하였는데 위의 모델식으로 대기 중 SOC의 농도를 예측하여 실측치와 비교한 결과 예측치가 실측치의 최대, 최소 범위안에서 농도를 나타내어 어느 정도 대기농도를 예측할 수 있다고 결론을 내렸다. 하지만 대기와 식물중 SOC의 농도의 평형은 단기간보다는 장기간 노출시에 더 양호한 결과를 보일 것이라고 언급하였다. Tremolada *et al.* (1996)은 영국의 교외지역에서 소나무잎 중 PCB congener별 농도를 이용하여 BCF 식을 산정하고 이것을 이용하여 대기 중 PCBs의 농도를 예측하여 실측치와 비교한 결과 $\log K_{oa}$ 값이 8.5 이하인 저분자 PCBs의 경우는 대기 중 PCBs의 농도를 잘 예측하고, $\log K_{oa}$ 값이 8.5 이상인 고분자 PCBs는 예측치와 실측치의 차이가 상당히 크게 나타났다 보고하였다. 즉 식물을 이용하여 대기 중 SOC의 농도를 간접적으로 예측하는 것은 모든 PCBs에 대해 가능한 것이 아니라 대기와 빠른 평형을 이루는 낮은 분자량을 가지는 PCBs의 경우에만 가능하다고 언급하였다.

이처럼 연구자들 사이에 BCF를 통해 대기 중 SOC의 농도를 예측하기 위한 여러 모델식이 제안되어 있으며 그에 따른 결과도 다양하다고 할 수 있다. 그래서 본 연구의 목적은 현재 식물을 이용한 대기 중 SOC의 농도 예측에 많이 사용되는 Riederer와 Bacci 식을 이용하여 두 식을 비교하고, 본 연구에서 조사된 식물과 대기 중 PCBs의 농도에 적용 가능한 모델식을 선정 후 이를 이용하여 대기 중 PCBs의 실측치와 예측치를 비교/검증하는데 있다.

2. 실험방법

2.1 대기와 식물 채취

대기시료는 한경대학교 내의 잔디밭 (지상 50 cm)

에 설치한 시료채취기를 이용하여 입자상(Whatman ϕ 47 mm glass fiber filter: GFF)과 기체상(polyurethane form: PUF)을 동시에 채취하였으며 전체 유량은 약 600 m³로 2주간 측정하였다. 측정전 PUF와 GFF는 디클로로메탄(Dichloromethane: 이하 DCM) 250 ml를 이용하여 Soxhlet에서 세척하여 진공건조기에서 용매를 완전히 건조시킨후 측정에 사용하였다. 채취된 GFFs와 PUFs는 아이스 박스내의 유리 초자에 넣어 이동한 후 -26°C의 냉동고에 보관하였다.

식물시료는 대기와 동일한 주기로 환경대학교 내의 대기 측정지점에서 50 m 떨어진 곳에서 자생하는 뽕(*Morus alba*: M.A)잎을 채취하였으며, 채취된 시료는 초자기구에 보관하여 대기시료와 마찬가지로 분석전까지 -26°C의 냉동고에 보관하였다. 뽕잎의 수분함량 및 유기물 함량은 각각 76%와 3.4%이었으며 6월부터 자란 새순을 채취하였다. 그리고 본 연구에서 사용된 기상자료는 환경대학교내의 안성시 AWS (auto-weather system) 데이터를 이용하였다.

2.2 전처리 및 분석방법

채취된 식물은 식물 표면의 입자상 물질과 지질층에 흡착된 기체상 물질을 동시에 분석하기 위해 식물 약 10g과 헥산(hexane): 아세톤(acetone) (4:1) 혼합용매 100 ml를 250 ml 갈색병에 넣고 초음파 추출기에서 2시간 연속추출 후 추출액을 플라스크로 옮긴 다음, 다시 헥산: 아세톤(4:1) 혼합용매 100 ml를 가하여 1시간 더 추출하여 추출액을 합한 후 회전증발농축(rotavaporator: BUCHI 社, R-124)에서 2~3 ml까지 농축하였다. 농축된 시료는 분석시 방해물질로 작용하는 지질 및 엽록소를 제거하기 위하여 실리카 칼럼을 통과시켰고, 칼럼 하단부터 산성 실리카(acidified silica) 3g, 활성 실리카(activated silica: Merck 社, TA157134) 1.5g 및 Na₂SO₄ (Dulksan 社, GR grade)를 일정량 넣은 다음 헥산 30 ml로 충전 물질을 세척한 후 시료를 넣고 헥산 15 ml, 디클로로메탄(DCM): 헥산(1:1)을 10 ml 및 DCM 35 ml를 칼럼에 차례로 통과시켰다. 실리카 칼럼을 통과한 시료는 회전 증발농축기에서 약 1 ml까지 농축하였다. 그러나 실리카 칼럼 통과 후에도 제거 되지 않은 시료 중의 오염물질 및 지질은 GPC (gel permeation chromatography)칼럼으로 다시 정제하였다.

Table 1. GC/MSD operating parameters for PCBs analysis.

Detector	MSD
Column	HP-5MS capillary column (5% diphenyl & 95% dimethylpolysiloxane) length 30 m × 0.25 mm, film thickness 0.25 μm
Inlet	Splitless
Aux temp.	300°C
Injection volume	1 μl
Temp. program	150°C for 2 min. 30°C/min. to 170°C 4°C/min. to 200 for 13 min. 4°C/min. to 268°C 70°C/min. to 320°C for 4.09 min
Carrier gas	He (99.9999%)
Total run time	45 min

Bio-Bead (Bio-RAD 社, 152-2750)가 충전된 GPC 칼럼은 헥산:DCM (1:1) 혼합용매를 사용하여 시료를 용출시키는데 용출시 처음 34 ml는 지질 및 불순물이 용출되는 부분이므로 버리고 나머지 106 ml를 취하여 회전증발농축기로 2 ml 정도까지 농축하여 keeper로 dodecane (Sigma 社, D-4259)을 가하여 최종 부피를 50 μl로 한 후 GC/MSD (HP 社, HP-5973)로 분석하였다. 또한 대기시료의 분석은 Soxhlet에서 헥산:DCM (9:1) 혼합용매 250 ml로 24시간 동안 입자(GFF)와 기체(PUF)를 함께 추출하였다. 추출된 시료는 회전증발농축기를 이용하여 2~3 ml까지 농축하고 실리카 칼럼과 GPC 칼럼을 이용하여 정제한 후 keeper로서 dodecane을 가하여 최종 부피를 50 μl로 하였고 GC/MSD로 분석하였다 (표 1).

2.3 정도 관리

PCBs의 정도관리를 위해 식물과 대기에서 회수율 실험, 중복실험 및 표준시료의 선형성 평가를 실시하였다. 대기시료의 회수율 산정은 5개의 PUF에 PCBs 동위원소 (Cambridge Isotope Lab. Lot no. ID-091)인 PCB 28, 52, 101, 153, 138, 180 및 209를 100 μl씩 spiking한 후 시료의 전처리 과정과 동일한 방법을 실행한 결과를 표 2에 나타내었다. 식물시료의 중복실험은 식물을 10g씩 2회 채취하여 (n=7) 전처리 과정을 거친 후 검출된 PCB congeners의 MPD (mean percent of difference)를 산정하여 검토하였다.

Table 2. Recovery tests of air and plant using PCB isotopes [%].

PCB congeners	Air (n=5)	<i>Morus alba</i> (n=6)
PCB 28	77.2±5.5	81.2±13.4
PCB 52	62.9±7.3	78.7±13.4
PCB 101	78.0±9.2	91.9±14.7
PCB 153	100.8±9.7	97.9±18.6
PCB 138	106.1±8.2	105.5±21.2
PCB 180	116.6±10.2	110.5±19.5
PCB 209	116.0±13.4	103.2±19.3

PCB 28, 52, 110, 153, 149 및 138의 MDP (R^2)는 각각 10.7% (0.87), 9.8% (0.91), 7.4% (0.98), 12.2% (0.92), 13.9% (0.89) 및 8.6% (0.99)로 검출된 모든 PCBs의 MPD가 20% 미만을 나타내어 양호한 결과를 보였으나 R^2 는 PCB 28과 PCB 149에서 다소 낮았다.

PCBs의 표준시료에 대한 선형성 평가 결과, 총 39개의 분석대상 PCBs의 결정계수 (R^2)는 0.9917~1.000의 양호한 결과를 나타내었으며, 참고적으로 영국의 Lancaster University에서 펴낸 PCBs QA/QC Protocol에서는 각 PCBs congeners별 결정계수를 0.985 이상이 되어야 한다고 언급하고 있다. PCBs의 검출한계인 LOD (limit of detection)는 예상되는 검출한계의 1.5배 정도가 되게 조제하여 6회 반복 분석한 표준물질의 농도의 평균에 표준편차의 3배를 곱해서 산정하였다 (LOD = 평균 + 3 × 표준편차). 그 결과 식물 중 PCB congeners별 LOD는 0.94 (PCB 60)~2.49 pg/g DW (PCB 52)이었고, 대기 중의 LOD는 0.011 (PCB 18)~0.124 pg/m³ (PCB 52)을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 대기과 식물 중 PCBs 농도

대기와 식물에서 동시에 검출된 총 7종의 PCB congeners의 농도분포를 그림 1에 나타내었으며 평균 산정시 이상치의 영향을 줄이기 위해 산술평균 (arithmetic mean) 대신 기하평균 (geometric mean)을 사용하였다. 대기 중 PCB의 평균 총 농도 (\sum_7 PCB)는 9.33±3.70 pg/m³ (6.78~15.2 pg/m³)이었으며

PCB 28 (tri-CB)의 평균농도는 5.37±2.61로 최대를 보인 반면 PCB 118 (penta-CB)는 0.08±0.53 pg/m³로 최소농도를 나타내었다. 총 PCBs 농도 중 각각의 성분이 차지하는 기여율은 각각 PCB 28, 52, 87, 101, 118, 149 및 153이 각각 57.6, 12.8, 6.5, 18.5, 0.8, 1.6 및 2.3%를 나타내어 PCB 28이 최대 기여율을 보였다. 대기 중 PCBs의 전반적인 농도분포는 저분자 PCB congeners (< tetra-CBs)가 높은 농도를 나타낸 반면 고분자 PCB congeners (> penta-CBs, PCB 101 제외)는 대부분 낮은 농도를 보이고 있다. 이는 위 성분들의 물리/화학적 특성을 설명할 수 있다. PCB 28과 52는 고분자 PCBs (> penta-CBs)에 비해 증기압이 10~20배 커서 대부분 기체상 형태로 대기 중에 존재하고 또한 K_{aw} (air-water partition coefficient)도 고분자 PCBs 보다 크기 때문에 수계보다는 대기 중으로 분배가 잘 일어나 대기 중에서 위 성분의 농도가 크게 나타난 것으로 사료된다. 식물 중 총 PCBs의 (기하)평균농도는 373.5±221 pg/m³ (112~717 pg/m³)이었으며 PCB 118이 최대농도인 115±53.5 pg/m³를 나타낸 반면 PCB 87은 22.8±25.4 pg/m³로 최소농도를 나타내었다. 뿌리 중 PCB congeners의 농도분포는 저분자 PCBs (< tetra-CBs)가 낮은 수준의 농도를 보인 반면, 고분자 PCBs (> penta-CBs, PCB 87 제외)는 다소 높은 농도를 보였다. 즉, 뿌리 중 PCB congeners별 농도분포는 Cl이 증가할수록 식물의 지질 (lipid)층에 잘 흡착되는 친지질성 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 그래서 각 PCB congeners별 K_{oa} 의 값과 식물 중 PCB congeners와의 상관성을 구한 결과 상관계수 (r)가 0.71 (p=0.01)로 양호한 결과를 보여 Cl이 증가할수록 친지질성 특성을 보였다. 특히 뿌리 중 PCB 118이 가장 높은 농도를 보인 것은 조사된 PCB congeners 중 K_{oa} 이 값이 가장 큰 결과라고 할 수 있다. 물론 K_{oa} 는 octanol이 식물의 지질을 대표한다는 가정하에 산출된 값이기 때문에 다소 무리한 해석이 될 수 있다. 그러나 이런 가정 속에서 산출된 K_{oa} 값과 식물 중 PCB congeners의 상관성이 유의한 수준을 보인 것은 octanol이 식물의 지질 특성을 반영한 결과라 판단된다. 즉 여러 연구자들의 실험을 통해 산정된 K_{oa} 는 식물/대기 중 PCB congeners의 이동특성을 잘 설명할 것으로 판단된다.

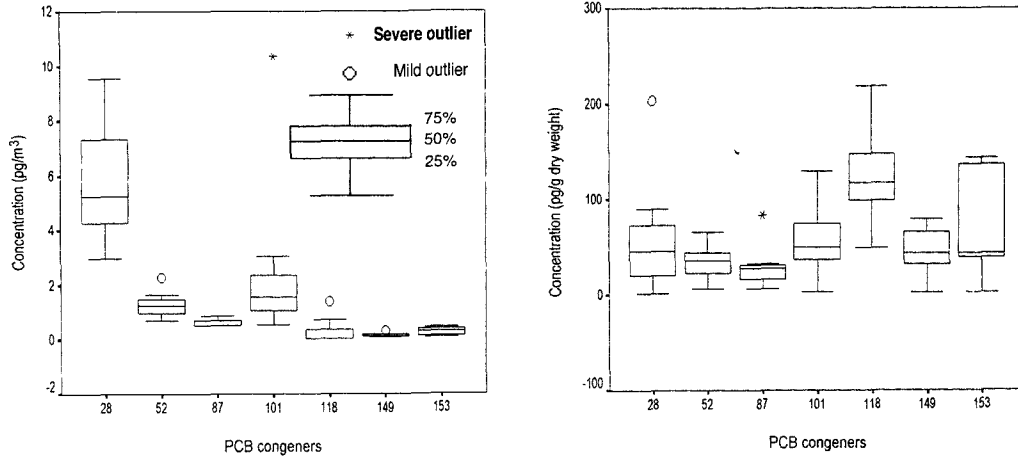


Fig. 1. Distribution of PCBs in air (gas + particle) and plant.

Table 3. Concentration of PCB congeners in air (gas + particle) and plant.

PCBs	Periods		PCB concentrations (pg/m ³ in air, pg/g dry weight in MA)											
	8.4		8.31		9.14		9.28		10.12		10.28		11.9	
	Air	M.A	Air	MA	Air	MA	Air	MA	Air	MA	Air	MA	Air	MA
28	5.38	< 1.59 ¹⁾	9.26	39.1	9.56	< 1.59	5.26	55.1	5.14	204	3.41	46.0	2.94	90.5
52	1.20	35.1	2.27	10.4	1.64	51.9	0.75	36.2	1.23	65.3	0.67	5.91	1.25	36.2
87	0.52	83.6	0.51	6.36	0.84	19.3	N.A	32.8	N.A ²⁾	28.2	N.A	12.5	N.A	27.3
101	0.85	129	1.23	< 2.88	1.65	58.5	0.53	40.3	1.55	89.7	3.03	33.0	10.4	49.7
118	1.38	218	0.72	49.3	0.03	112	0.03	149	0.03	117	0.03	86.9	0.03	146
149	0.08	75.9	0.30	< 2.29	0.18	43.5	0.10	53.3	0.18	78.4	0.10	40.2	0.17	23.3
153	0.07	141	0.45	< 1.68	0.36	41.4	0.12	144	0.30	134	0.13	43.4	0.41	36.0
Total PCB	9.47	689	14.7	112	14.3	328	6.78	510	8.42	716	7.37	267	15.2	409

¹⁾ LOD : Limit of Detection, ²⁾ N.A : Not Analyzed

3. 2 PCBs의 대기/식물간의 관련성

3. 2. 1 PCBs의 대기/식물간의 평형

대기 중 PCBs의 농도 (Ca, pg/m³)와 식물 중 PCBs 농도 (Cp, pg/g dry weight (DW))의 비는 식물 g당 흡입할 수 있는 공기량(Cp/Ca)을 확인할 수 있다 (Gareth *et al.*, 1998). 이 변수 (parameter)는 PCBs의 대기/식물의 평형 관계를 파악하기 위한 목적으로 사용된다 (Gareth *et al.*, 1998). 본 연구에서 Cp/Ca의 계산은 대기과 식물시료에서 동일하게 검출된 PCB 7종의 congeners (PCB 28, 52, 87, 101, 118, 149, 153)에 적용하였으며 그 결과는 표 4에 나타내었다. 앞에서 언급한 바와 같이 penta-CBs 이상으로 분자

량이 큰 congeners의 분배는 분자량이 작은 congeners에 비해 식물 쪽에서 상당히 크게 나타났다. 예를 들어 측정기간 중 PCB congeners별 식물과 대기의 평형에 필요한 공기의 양은 PCB 28의 경우 0.4~15.5 m³/g인 반면 PCB 153의 경우 2.8~61.4 m³/g로 나타났다. 즉 고분자 PCB congeners 일수록 대기와 식물간의 평형에 도달하기 위해서는 많은 양의 공기가 필요할 것으로 판단된다. 만일 위의 값이 PCB congeners별로 대기와 식물의 평형을 판단하는 인자로 표현할 수 있다면, 이것은 대기 중의 온도와 식물의 흡착표면에 의해서 좌우될 것이다 (Gareth *et al.*, 1998). 많은 연구자들은 SOCs의 대기/

식물의 이동을 모사하는데 K_{oa} 를 이용하여 평형관계를 파악하는 것이 유용하다고 언급하였다(Tremolada *et al.*, 1996; Marco *et al.*, 1993; Bacci *et al.*, 1990a). 표 3에 나타난 K_{oa} 값은 일정한 온도에서 Harner and Bidleman (1996)이 제시한 값과 측정기간 중 온도보정을 통해 산정된 값이다(식 1). 본 연구에서 조사된 K_{oa} 는 온도의 함수인 P^0_L 에 측정기간 중 온도를 보정한 값이기 때문에 Harner와 Bildeman이 10°C에서 제시한 값에 비해 좀 더 측정기간을 대표할 수 있을 것으로 판단되어 산정하였다. 또한 본 연구에서 조사된 K_{oa} 값을 보편적으로 많이 쓰이는 Harner와 Bildeman의 값과 비교하기 위해 회귀분석을 행하였다. $\log[Cp/Ca]$ 와 Harner와 Bildeman이 10°C에서 구한 각각의 PCB congeners별 $\log K_{oa}$ 값 및 본 연구에서 산정한 $\log K_{oa}$ 의 회귀식을 식 (2)와 식 (3)에 나타내었다. 식 (2)의 기울기 및 절편은 각각 1.09, -8.16로 나타난 반면, 식 (3)의 경우는 각각 1.10과 -8.69로 두 회귀식 모두 유사한 값을 보였으며 특히 기울기는 두 식 모두 1에 근사하게 나타나 대기과 식물에서 PCBs의 평형을 설명하였다. 즉 온도 보정을 통한 K_{oa} 값은 일정온도에서 구한 K_{oa} 값과 매우 유사한 결과($p < 0.01$)를 보여 온도변화에 의한 K_{oa} 값의 변화는 크지 않았다.

$$\log K_{oa} = AE \log P^0_L + B \quad (1)$$

여기서, P^0_L : subcooled liquid vapor pressure,
 K_{oa} : octanol/air partitioning coefficient
 A : slope, B : constant

Table 4. Log[Cp/Ca] of plant with log K_{oa} Data for selected congeners.

Congeners	$\log[Cp/Ca]$ (range) [m^3/g]	$\log K_{oa}^{(1)}$ at 10°C (Harner <i>et al.</i>)	$\log K_{oa}^{(2)}$ at 9.6~26.6°C (This study)
28	1.15 (-0.78~1.60)	8.76	8.35
52	1.47 (0.66~1.73)	9.10	8.67
87	1.82 (1.10~2.21)	9.96	9.59
101	1.69 (0.37~2.18)	9.79	9.33
118	3.49 (1.84~3.74)	10.7	10.2
149	2.59 (0.89~2.98)	10.3	9.80
153	2.79 (0.57~3.32)	10.5	10.0

¹⁾ $\log K_{oa} : [\log Cp/Ca] = 1.10[\log K_{oa}] - 8.69$

²⁾ $\log K_{oa} : [\log Cp/Ca] = 1.09[\log K_{oa}] - 8.16$

3. 2. 2 BCFs (bioconcentration factors)를 이용한 대기 중 PCBs 농도 예측

표 5는 외국과 본연구에서 조사된 PCB congeners별 BCFs의 값을 나타낸 것이다. Fugacity model을 기초로 한 식물/대기의 분배에 따르면, 식물의 잎은 70% 수분과, 19% 공기 및 5% 옥탄올(octanol)로 구성되어 있으며, 옥탄올은 대부분 식물의 잎중 표피(cuticle)층에 존재한다. 본 연구에서 조사된 뿌잎 중 수분 및 지질함량은 각각 76% 3.4%로 Fugacity model에서 제시한 값과 유사하였다. 결과적으로 octanol-air partition coefficient (K_{oa})는 식물-대기에서 SOCs와 같은 소수성 물질의 교환에 있어서 중요한 인자가 될 수 있다(Paterson *et al.*, 1991). 앞절에서 언급한 바와 같이 측정기간 중 대기와 식물은 거의 평형에 도달한 상태이기 때문에 식물에서 계

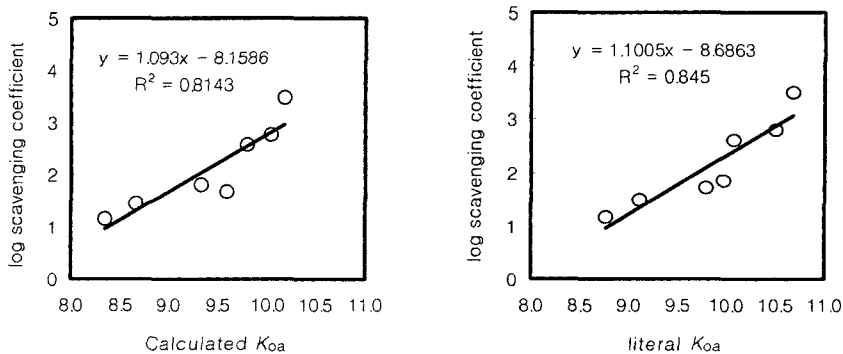


Fig. 2. Log plant-air partition coefficients (Cp/Ca) against log octanol-air partition coefficients (K_{oa}). calculated K_{oa} (this study), literal K_{oa} (Harner and Bildeman, 1996).

산된 BCFs를 통해 대기의 농도를 예측할 수 있을 것으로 판단되어 다음과 같이 외국의 자료와 본 연구에서 조사된 BCFs를 비교하였다. BCFs는 화학적 특성인 K_{oa} 의 의해 좌우되는데 (Bacci *et al.*, 1990a), Tremolada *et al.* (1996)이 영국의 교외지역에서 조사한 PCB congeners별 logBCF는 6.35 (PCB 28)~7.17 (PCB 153)이었으며, Morosini *et al.* (1993)이 조사한 logBCF는 5.94 (PCB 28)~7.74 (PCB153)로 조사되었다. 본 연구에서 조사된 logBCF는 6.65 (PCB 28)~8.49 (PCB 118)로 외국에서 조사된 logBCF에 비해 높은 수치를 보이고 있는데 이는 BCF 자체가 온도에 의한 함수이고 본 연구에서는 측정기간 중의 온도(9.6~26.6°C)를 K_{oa} 산정시 보정하여 BCFs를 구한 결과인 반면 여러 외국문헌에서는 일정한 온도에서 K_{oa} 값을 산정하여 BCFs를 구한 것이기 때문에 다소 다른 K_{oa} 값에 의해 나타난 것으로 판단된다. 그러나 본 연구와 외국에서 조사된 logBCF의 절대값은 다소 차이가 있으나 고분자 PCB congeners일수록 logBCF값의 증가추세는 유사하였다.

식물에서 조사된 PCB congeners의 물리/화학적 특성을 이용하여 이론적으로 계산된 대기 중의 농도와 실제 측정된 실측치와의 관계를 확인하기 위해 Riederer (1995)와 Bacci *et al.* (1990a)이 제시한 식을 이용하였다.

Table 5. Calculated bioconcentration factors for PCB congeners this study and others.

Congeners	logBCF			
	Calculated by Tremolada 8°C	Calculated by Tremolada 25°C ¹⁾	Calculated by Morosini ²⁾	Calculated this work ³⁾ 9.6~26.6°C
28	6.35	5.95	5.94	6.65
52	6.46	6.06	6.24	6.97
87				7.89
101	7.13	6.74	7.17	7.63
118	7.77	7.37	7.74	8.49
149	7.44	7.04		8.10
153	7.84	7.44	7.74	8.35
Mean	7.17 ¹⁴⁾	6.77 ¹⁴⁾	6.77	7.70

^{1,3)} Calculated through the equation, $BCF = 0.022K_{ow}/K_{aw}$ (Bacci *et al.*, 1990)

²⁾ Calculated through the equation, $BCF = 0.022K_{ow}/K_{aw}$ (Bacci *et al.*, 1990) by Morosini *et al.* (1993)

³⁾ Calculated mean of 6 congeners, except PCB 87, 1996

Riederer's equation

$$C_a = C_p (H/R TK_{ow}) \times \text{환산계수} \times DW \times 10^6 \quad (2)$$

Bacci's equation

$$C_a = \frac{C_p}{PCB(60\% Cl)} \times \text{공기밀도} \times [BCF \text{ mass}/\text{volume}] / [BCF \text{ mass}/\text{mass}] \quad (3)$$

여기서, C_a : 대기 중 PCB congeners별 농도 [pg/m³], C_p : 식물 중 PCB congeners별 농도 [pg/g dry weight], $PCB(60\% Cl)$: 1.91×10^7 · [BCF mass/volume]/[BCF mass/mass] : 224.37, 공기밀도 : 1190[g/m³], H : Henry's 상수 (Pa m³/mol) · R : 기체 상수 (8.314 Pa m³/mol K) · T : 온도 (K), K_{ow} : octanol-water partition coefficient, DW : 식물 건조무게 비율 (단, 뿌잎 중 건조무게 비율 : 0.24) · 환산계수(뿌잎 지질의 분율을 잎의 무게로 환산)

$$= \frac{1.0 \text{ g}}{\text{cm}^3} (\text{density of plant}) \times \frac{1.00 \text{ g plant}}{0.03 \text{ g lipid}} \times \frac{10^6 \text{ cm}^3}{\text{m}^3}$$

$$= \frac{33 \text{ g}}{\text{m}^3} \times 10^6 \text{를 나타낸다.}$$

Riederer 식과 Bacci 식은 식물 중 PCBs의 농도를 통해 대기 중 PCBs의 농도를 예측할 수 있는 식으로써 식물중에 관계없이 식물이 가지는 물리/화학적 특성, 즉 식물중의 건조무게 비율, 식물 지질의 분율을 잎의 무게로 환산한 값 등을 기준으로 대기 중 PCBs의 농도를 예측할 수 있다. 그러므로 측정 지점 및 식물종별 차이에 의한 영향을 최소화하여 일반적으로 사용될 수 있는 대기 예측식이라는 장점을 가진다. 그러나 각 측정지점의 식물종별 침착 정도 차이, 계절적인 차이 및 분석상의 오차에 의해 예측식이 과대 혹은 과소 평가될 수 있다 (Marco *et al.*, 1993). 또한 측정지점별 대기질 변화양상은 매우 다양하기 때문에 그 지역의 식물의 통한 대기 예측은 한계성을 가진다 (Marco *et al.*, 1993). 그러나 위 두 식은 위와 같은 한계성을 내포하고 있지만 식물 종별 물리/화학적 특성을 이용하여 대기 중 PCBs의 농도를 간접적으로 예측할 때 보편적으로 사용된다 (Calamari *et al.*, 1994; Jones *et al.*, 1992; Eriksson *et al.*, 1989).

Riederer 식과 Bacci 식을 이용하여 계산된 대기의 농도와 실측한 대기농도를 표 6에 나타내었다.

Table 6. Calculated PCB concentration in air using Riederer's and Bacci's equations from concentration in *Morus alba* and measured concentration of the same PCB congeners in near sampling site.

PCBs Conc.	Calculated and measured PCBs concentration (pg/m ³)				
	Calculated (Riederer's eq.)	Calculated (Bacci's eq.)	Measured	Cal./Meas. (Riederer's eq.)	Cal./Meas. (Bacci's eq.)
PCB 28	17.3	1.21	5.85	2.96	0.21
PCB 52	5.61	0.48	1.29	4.36	0.37
PCB 87	0.87	0.81	0.62	1.40	1.30
PCB 101	3.37	0.47	2.75	1.23	0.17
PCB 118	0.66	1.76	0.32	2.06	5.50
PCB 149	0.36	1.26	0.16	2.28	7.96
PCB 153	0.74	0.74	0.26	2.84	2.84
Total PCB mean	28.9	6.73	11.3	2.44	2.62

Riederer 식과 Bacci 식에 의해 계산된 총 PCB 농도는 각각 28.9, 6.73 pg/m³으로 Riederer 식에 의해서 계산된 총 PCB 농도가 Bacci 식에 비해 4.3배 높은 농도를 보였으며, 본 연구에서 실측된 총 PCB의 농도인 11.3 pg/m³에 비해 Riederer 식은 2.7배 높은 농도를 보여 실측치에 비해 과대 평가된 반면 Bacci 식은 1.8배 낮은 농도를 보여 실측치에 비해 과소평가 되었다. Tremolada *et al.* (1996)이 영국의 교외지역에서 소나무잎의 BCF를 이용하여 계산된 총 PCB 농도(15종 congeners의 합)와 실측된 농도는 각각 70, 90 pg/m³로 실측된 값이 1.3배 높은 농도를 보여 계산식이 실측치를 잘 설명하였다.

그림 3은 Riederer 식과 Bacci 식을 이용하여 예측된 PCB congeners별 대기농도/실측대기농도의 비(이하 cal./meas. 비)와 PCB congeners별로 온도보정을 하여 계산된 logK_{oa}의 관계를 나타낸 것이다. Riederer 식과 Bacci 식에 의해 예측된 평균 PCB congeners별 cal./meas. 비는 각각 +2.44, -2.62로 Riederer 식은 실측 대기농도에 비해 2.4배 과대평가 된 반면, Bacci 식은 2.6배 과소평가 경향을 보였다. 그러나 Riederer 식에 의해 계산된 PCB congeners별 cal./meas. 비는 1.23(PCB 101)~4.36(PCB 52)로 congener별 표준편차 1.07이었으며 Bacci 식에 의한 비는 0.17(PCB 101)~7.96(PCB 149)로 표준편차가 3.04로 나타나 Riederer 식에 비해 예측 자료의 변화 범위가 커서 대기 중 PCB congeners별

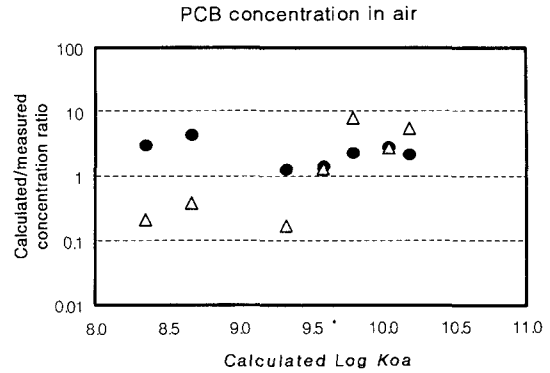


Fig. 3. Octanol-air coefficient (K_{oa}) versus the ratio between PCB concentration in air calculated from the *Morus alba* results and PCB concentration measured in air [● : Riederer equation, △ : Bacci equation].

농도를 예측하기에는 다소 부정확하였다. Tremolada *et al.* (1993)이 소나무잎을 채취하여 Bacci 식으로 조사한 평균 cal./meas. 비는 -1.31로 실측 대기농도에 비해 다소 과소평가 되는 결과를 나타내었으나, PCB congeners별 cal./meas. 비는 0.07(PCB 187)~8(PCB 83)으로 매우 큰 표준 편차를 보였다. Marco *et al.* (1993)이 여러식물종(이끼류, 소나무잎)을 채취하여 Riederer의 식으로 예측한 PCB congeners(PCB 52, 101, 118, 138, 153 및 180)의 평균 cal./meas. 비 1.73[0.07(PCB 180)~6.02(PCB 52)]로 대기 중 총 PCB의 예측은 양호한 결과를 보인 반면 각각의 PCB congeners별 대기 중 농도를 예측하는 데에는 다소 한계가 있었다. 즉 외국에서 조사된 Riederer 식과 Bacci 식을 이용한 대기 중 PCB 농도 예측은 총 PCBs의 경우에는 양호한 결과를 보인 반면 각각의 PCB congeners별 대기 중 농도를 예측하는 데에는 다소 한계가 있었다. 또한 logK_{oa} 값에 따른 두 식의 cal./meas. 비는 Riederer의 경우 logK_{oa}의 값에 관계없이 3 이하(PCB 52 제외)로 일정한 값을 나타낸 반면 Bacci의 경우 logK_{oa}<9.5 이하 일때는 cal./meas. 비가 과소 평가되는 경향을 보였으며 logK_{oa}>9.8 이상일때는 cal./meas. 비가 과대 평가되었다. 결과적으로 본 연구에서 두 식을 이용하여 예측된 대기 중 농도는 Riederer 식이 대기 중 총 PCB의 농도를 예측하거나 congeners별 평균

농도를 예측할 때 Bacci 식보다 다소 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

식 4는 두 식을 이용하여 예측한 측정기간 평균 대기 중 PCB congener별 농도(y축)와 평균실측 농도(x축)와의 회귀 직선식을 나타낸 것이다. Riederer 식을 이용한 회귀식의 기울기는 유의한 수준($p < 0.001$)을 보인 반면 절편은 유의한 수준을 보이지 못하여서 제외시켰다($p = 0.759$). 그러나 Bacci 식을 이용한 회귀식의 절편과 기울기는 모두 유의한 수준을 보이지 못하여 회귀식을 산정할 수 없었다. Riederer 식을 이용해 예측한 대기 중 평균 PCB congeners의 농도와 실측한 농도와의 회귀식 기울기는 2.787로 예측치가 실측치에 비해 다소 높은 농도를 보였으나 결정계수(R^2)가 0.90($p < 0.001$)으로 매우 양호한 회귀직선을 나타내었다. 즉 Riederer 식을 이용하여 대기 중 PCB congeners의 평균농도를 예측하는 것은 다소 과대 평가되는 경향을 보였다.

$$[\text{Calculated PCBs, pg/m}^3] = 2.787 [\text{Measured PCBs, pg/m}^3] \quad (R^2 = 0.90) \quad (4)$$

그림 4는 Riederer 식에 의해 측정기간 중 총 PCB의 농도 뿐만 아니라 2주간 측정된 각 기간별로 Riederer 식을 이용하여 예측한 대기 중 PCB congeners의 농도와 실측한 대기 중 농도와의 관련성을 파악하기 위해 상관분석을 행하였다. 상관분석

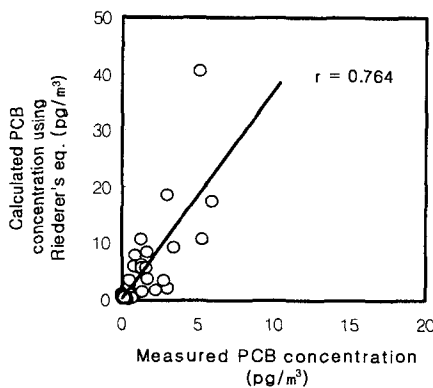


Fig. 4. Correlation analysis of calculated using Riederer's equation and measured PCB concentrations in air.

결과 상관계수($r = 0.764, p < 0.001$)는 양호한 양의 상관성을 보였으며 Riederer 식을 이용하여 대기 중 PCB congeners의 측정기간별로 농도를 예측할 때에도 다소 정확한 수준의 예측결과를 나타낼 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

경기도 안성시에 소재한 환경대학교에서 1999년 7월부터 1999년 11월까지 식물과 대기 중에서 동시에 검출된 7종의 PCB congeners를 Riederer 식과 Bacci 식을 적용하여 예측한 대기농도와 실측된 대기농도와의 관련성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Riederer 식과 Bacci 식을 이용하여 대기 중 PCB congeners별 농도를 예측한 결과, Riederer 식에 의해 산정된 PCB congeners별 예측치/실측치의 평균비는 2.4(1.24~4.36)로 예측치가 실측치에 비해 2.4배 정도 과대평가 된 반면 Bacci 식의 예측치/실측치의 평균비는 2.7(0.17~7.96)으로 예측치가 실측치에 비해 2.7배 정도 과소평가되었다.

2) Riederer 식에 의해 계산된 측정기간 중 PCB congeners별 평균 대기농도와 실측 대기농도와의 회귀 분석결과 R^2 가 0.90으로 양호한 회귀식을 나타낸 반면 Bacci 식의 회귀식은 유의한 수준을 보이지 못했다. 즉 Riederer 식에 의한 계산된 대기 중 PCB congeners의 평균 농도는 실측 대기농도를 예측하는데 유용하다고 판단된다.

3) Riederer 식에 의해 계산된 측정기간별 PCB congeners의 대기농도와 같은 기간에 조사한 실측 대기농도와의 상관분석 결과, 상관계수(r)가 0.764($p < 0.01$)로 양호한 결과를 보여 측정기간별로 PCB congeners의 농도 변화를 확인할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

여현구, 최민규, 천만영, 김태욱, 선우영 (2001) PCBs의 대기-식물간 분배 특성 인자들, 한국대기환경학회지, 17(5), 415-424.

- 천만영 (1998) 대기 중 PCBs의 침엽수잎 침착에 관한 연구, *대한환경공학회지*, 20(10), 1377-1383.
- Bacci, E., M.J. Cerejerira, C. Gaggi, G. Chemello, D. Calamari, and M. Vighi (1990a) Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves : the azalea model. *Chemosphere*, 21, 525-535.
- Bacci, E., D. Calamari, C. Gaggi, and M. Vichi (1990b) Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves : experimental measurement and correlation, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 885-889.
- Bobovnikova, Ts.I., L.B. Alekseeva, A.V. Dibtseva, G.V. Chernik, D.B. Orlinsky, I.V. Pripulina, G.A. Pleskachevskaya (2000) The influence of a capacitor plant in Serpukhov on vegetation contamination by polychlorinated biphenyls, *The Science of the Total Environment*, 246, 51-60.
- Caramari, D., P. Tremolada, A. Di Guardo, and M. Vighi (1994) Chlorinated hydrocarbons in pine needles in Europe fingerprint for the past and recent use, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 429-434.
- Eriksson, G., S. Jensen, H. Kylin, and W. Strachan (1989) The pine needles as a monitor of atmospheric pollution, *Nature*, 341, 42-44.
- Gareth Thomas, Andrew J. Sweetman, Wendy A. Ockenden, Donald Mackay, and Kevin C. Jones (1998) Air-Pasture Transfer of PCBs, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 936-942.
- Harner, T. and T.F. Bidleman (1996) Measurements of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 895-899.
- Jones, K.C., G. Sanders, S.R. Wild, V. Burnett, and A.E. Johnston (1992) Evidence for a decline of PCBs and PAHs in rural vegetation and air in the United Kingdom, *Nature*, 356, 137-139.
- Lancaster University (1995) PCB QA/QC protocol-Second draft.
- Marco Morosini, Jorn Schreitmuller, Ulrich Reuter, and Karlheinz Ballschmiter (1993) 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.
- Morosini, M., J. Schreitmuller, U. Reuter, and K. Ballschmiter (1993) Correlation between C-6/C-14 chlorinated hydrocarbon levels in the vegetation and in the boundary layer of the troposphere, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1517-1523.
- Paterson, P., D. Mackay, E. Bacci, and D. Calamari (1991) Correlation of the equilibrium and kinetics of leaf air exchange of hydrophobic organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 866-871.
- Riederer, M. (1995) Estimating partitioning and transport of organic chemical in the foliage/atmosphere system: discussion of a fugacity-based model, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 829-837.
- Romney, L.F., P.V. Hobbs, and M.W. Eltgorth (1963) Contamination of plant foliage with radioactive fallout, *Ecology*, 44, 343-349.
- Trapp, S. and M. Matthies (1997) Modelling volatilization of PCDD/F from soil and uptake into vegetation, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 71-74.
- Tremolada, P., V. Burnett, D. Calamari, K.C. Jones (1996) A Study of the Spatial Distribution of PCBs in the UK Atmosphere Using Pine Needles, *Chemosphere*, 32, 2189-2203.