

## 소나무를 지표식물로 한 클로로벤젠류(CBs)의 대기 오염도 평가

정용현 · 김상조 · 옥 곤  
부경대학교 지구환경과학부

### Evaluation of Air Pollutions for Chlorobenzenes by Pine Needle

Yong-Hyun Chung, Sang-Jo Kim, and Gon Ok

Faculty of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Nam-gu Daeyoen 3-dong 599-1,  
Pusan 608-737, Korea

To investigate of air pollutions for Chlorobenzenes(CBs), pine needles used as a indicator were collected at 12 points in Pusan city during May to June, 1998 and analyzed the four kinds of CBs(1,2,4-TrCB, 1,2,3,4-TeCB, PeCB, HxCB). The results are followed that each site have the difference of CBs concentration. Total concentration of CBs in 12 pine needles ranged from 0.82 ng/g to 7.39 ng/g. Joongang-dong site represented the highest concentration level. Bokchun-dong and Chungsapo are the lowest concentration level. The comparison of CBs profile patterns at each site showed that the distribution of TrCB predominated at Hwangyoung mountain. but other sites are predominated higher chlorinated compounds, especially, HxCB. HxCB was concerned the most persistent CBs by physic°chemical properties of CBs. In this results, we are proposed that pine needle samples can serve as indicator of organic pollutants and be useful for the evaluation of air pollutions.

**Key words:** chlorobenzenes, pine needle, HxCB, profile pattern, indicator

#### 1. 서 론

최근 유기염소계화합물(Organic Compounds, OCs)에 의한 환경 오염문제는 전지구적으로 큰 관심이 되고 있다. 이들 화합물들은 발생원으로부터 대기 중으로 배출되어 가스상과 입자상의 형태로 존재하며, 건식·습식에 의해 지표로 침적되게 된다. 또한 이들 화합물들은 대기 중 장거리 수송에 의하여 뚜렷한 배출원이 없는 곳에서도 검출되어지고 있다.

유기염소계화합물(OCs) 중 클로로벤젠류(Chlorobenzenes, CBs)는 하나의 벤젠환에 mono-부터 hexa-까지 염소가 치환되어 있는 12개의 이성체를 가진 물질로서 자연적인 오염원은 거의 없으며 농약 합성, 탈지 공정 및 산업 공정으로부터 환경 중으로 배출되게 된다. 특히, 이들 중 내분비계장애물질(Endocrine disruptors, EDs) 즉 환경호르몬성물질로 간주되고 있는 Hexachlorobenzene(HxCB)은 발암 및 기형성을 나타내고 있으며, rat에 대한 경구투여 실험 결과, 체내 HxCB 농도 수준은 지방조직>간>뇌>혈청 순으로 보고되고 있으

며, 증상발현들로서는 간중량 증가, 비장 이상, 포루회 리아증 등이 관찰된 것으로 보고되고 있다.<sup>1,2)</sup> 최근에는 HxCB에 대해서는 다이옥신류와 같이 독성등가환산 계수(Toxic Equivalent Factor, TEF)를 부가하여야 한다는 보고도 제기되고 있다.<sup>3)</sup>

현재까지 많은 연구자들에 의해 대기, 토양, 수계, 식생과 같은 환경매체 중 클로로벤젠류(CBs)와 같은 유기염소계 화합물(OCs)의 검출이 보고되고 있으며, 특히 초목과 같은 식생으로의 축적은 육상동물과 인체로의 오염 물질 이동을 야기할 수 있는 중요한 매개체 중의 하나로 지적되고 있다.<sup>4,6)</sup>

또한 대기오염의 정도를 규명하고 평가함에 있어서, 기상조건 등의 요소로 인해 평균 대기 농도는 연간 50 회 이상의 대기 시료 채취가 필요하다는 지적도 있으며, 대기 중 부유하고 있는 잔류성유기오염물질들(Persistent Organic Compounds, POPs)에 대한 장기간에 걸친 평균 대기 오염도의 monitoring 측면을 고려하여, 소나무와 같은 침엽수를 지표식물로서 사용한 연구가 최근 보고되고 있으며,<sup>7)</sup> 특히 식물은 가스상의 유기화

학물질의 환경 동태와 생태계 내에서의 오염 경로 규명에 있어 중요한 환경 매체로 지적하고 있으며, 또한 소나무 표면의 왁스 성분의 존재에 착안하여 HxCB 및 다이옥신류와 같은 지용성 대기 중 유기염소화합물의 대기 오염도 평가를 위하여 이용되고 있다.<sup>8)</sup>

따라서 본 연구는 소나무를 지표식물로 이용하여 대기 중 클로로벤젠류(CBs)의 분석방법 확립 및 대기오염도를 평가하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료 채취

본 연구를 위해 사용한 소나무 시료는 1998년 5~6월에 걸쳐 부산시 12개 지점에서 각각 채취되었으며, 그 채취지점을 Fig. 1에 나타내었다. 소나무 시료는 지

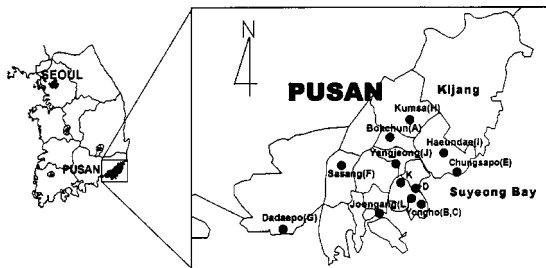


Fig. 1. Map showing the locations of sampling sites in Pusan.

상으로부터 1.5 m이상의 것만을 채취하였으며, 채취된 시료는 알루미늄 호일로 차광한 다음 시료보관병에 밀봉하여 실험실로 옮겼다.

### 2.2. 분석방법 및 조건

실험실로 가져온 소나무시료는 실온에서 충분히 풍건하여, 0.5 cm 크기로 잘라 시료를 균일화하였다. 이 중 50 g을 분취하여 분석용 시료로 사용하였으며, 분취한 시료는 환류 추출 장치(Reflux extraction)를 이용하여 톨루엔 500 ml로 5시간 동안 추출하였다. 추출이 끝난 시료는 수분을 제거하기 위해 무수황산나트륨을 20 g 정도로 시료를 뜨거운 상태에서 필터링 하였다. 또한 시료 중 엽록소(Chlorophyll)와 같은 방해물질을 제거하기 위하여 실리카겔(중성, 70~230 mesh, Merck社)을 충전한 칼럼으로 정제하여 회전증발농축기(Rotary evaporator)를 이용하여 수온도 35~45°C에서 10 ml까지 농축하였다. 여기에 예비 정제된 n-노난 적당량을 첨가하여 다시 질소기류 하에서 톨루엔 냄새가 없어질 때까지 충분히 농축하여 n-헥산으로 용매전환 하였다. 이 중 2 ml(10 g분량)를 분취하여 클로로벤젠류 분석을 위한 시료로 하였다. 시료의 정제는 다층 실리카겔 칼럼을 사용하였으며, 충전물은 탈지면, 무수황산나트륨, 2% KOH 실리카겔, 무활성 실리카겔, 44% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 실리카겔, 22% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 실리카겔, 무활성 실리카겔, 10% AgNO<sub>3</sub> 실리카겔, 무수황산나트륨을 아래에서부터 순서

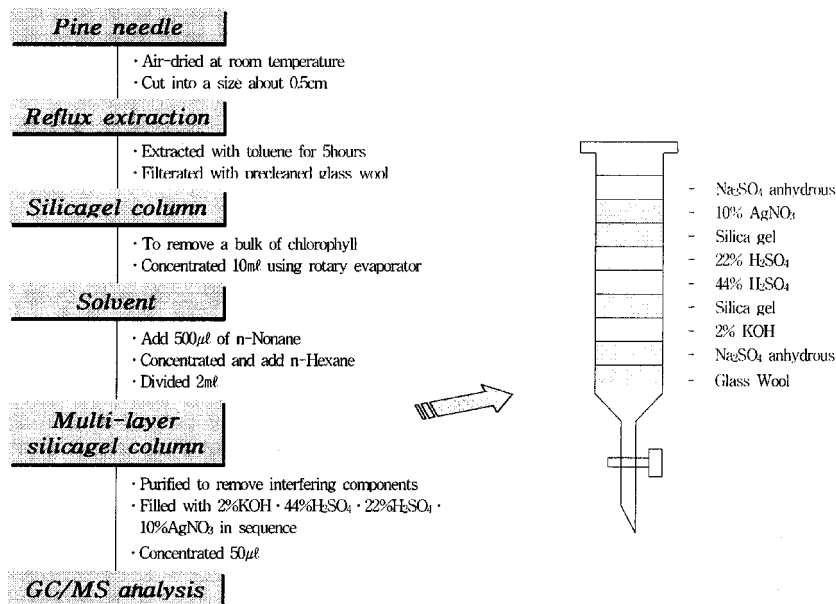


Fig. 2. Outline of analytical method and multi-layer silicagel cleanup column using for Chlorobenzenes.

**Table 1.** Analytical Conditions of GC/MS for Chlorobenzenes

Items	Condition
GC/MS	GC17A/ShimadzuQP5050A
Column	HP-5 (30m×0.32mm×0.25 $\mu$ m)
Oven	80°C(1min)→5°C/min→170°C →30°C/min→300°C(5min)
Injection Mode	Splitless
Ionization Mode	EI+
Injector Temp.	270°C
Ion Source Temp.	280°C

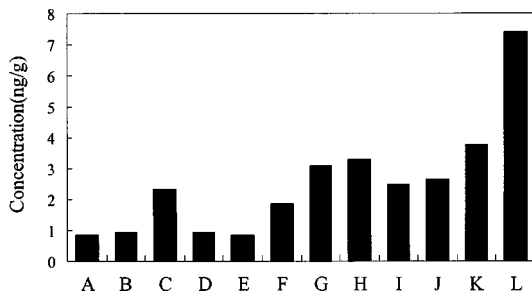
대로 충전하였다. 여기에 헥산으로 용출 조작한 용출액을 HRGC/LRMS-SIM(Selected Ion Monitoring) 분석을 위한 최종시료로 하였다. 아래 Fig. 2와 Table 1에 본 연구에 사용한 분석 절차와 정제 칼럼, 그리고 기기분석 조건을 각각 나타내었다.<sup>9)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 지역별 클로로벤젠류의 농도 수준 비교

본 연구는 부산광역시 12개 지점에서 채취된 소나무 잎 중 클로로벤젠류(CBs; 1,2,4-TrCB, 1,2,3,4-TeCB, PeCB, HxCB)의 농도분포를 조사하였으며, Fig. 3에 그 결과를 나타내었다. 총 농도수준을 지점별로 비교해 보면, 중앙동 지점(K)이 7.39 ng/g으로 가장 높은 농도를 나타내었으며, 황령산 지점(K)이 3.74 ng/g, 금사동 지점(H)이 3.27 ng/g, 다대포 지점(G)이 3.08 ng/g의 농도 순으로 나타났다. 한편, 비교적 농도가 낮은 지역으로는 복천동(A), 용호2(B), 부경대학교(D), 청사포(E) 지점들로서 대략 1 ng/g이하의 농도수준을 나타내었다.

이러한 연구결과에서, 자동차와 같은 이동배출원에 의한 오염 기여도가 클 것으로 여겨지는 중앙동(K)이나 양정(J)과 같은 지점에서의 농도가 전반적으로 높은

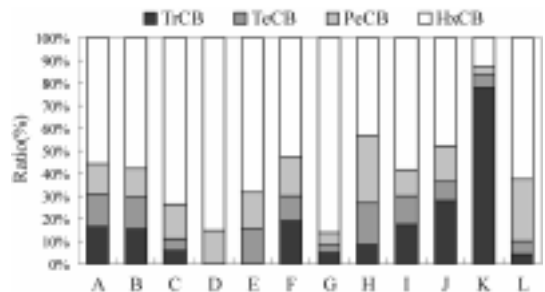


**Fig. 3.** Total concentration of chlorobenzenes in each site

수준을 나타내었다. 이 지점들은 상시 교통체증 구역들로서 특히, 출퇴근 시간의 경우는 그 정도가 대단히 큰 지역으로 알려져 있어 자동차의 배기가스에 의한 클로로벤젠류의 오염이 큰 것으로 판단된다. 하지만 용호2 지점(B)과 부경대학교 지점(D)의 경우는 용호1 지점(C)과 인근한 지역으로 0.9 ng/g 정도의 낮은 농도수준을 보이는 것으로 나타났다. 그리고 아파트 단지내의 주거 지역인 복천동 지점(A)과 바다와 바로 인접한 청사포 지점(E) 또한 0.8 ng/g 정도의 낮은 농도 수준을 나타내어 뚜렷한 배출원의 영향을 받지 않고 있는 것으로 판단된다. 도심지 중심부에 위치한 황령산 지점(K)은 해발 400 m의 정상부 지점임에도 불구하고 높은 농도수준을 나타내어 주변 도시 대기 오염물질의 상승기류의 영향을 받아 소나무 표면에 흡수·흡착되어 나타난 결과인 것으로 판단된다.<sup>10)</sup>

#### 3.2. 지역별 클로로벤젠류의 동족체별 존재비 분포특성

각 지점에 따른 클로로벤젠류(CBs)의 동족체가 차지하는 존재비 분포특성을 비교하여, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 동족체별 분포특성을 보면 산간 지역임에도 불구하고 그 농도수준이 높은 황령산 지점(K)은 TrCB의 농도분포가 78.13%로서 아주 높아 다른 지역과 뚜렷한 차이를 보이고 있어, 클로로벤젠류 중 입자상 보다는 가스상으로 존재하는 비율이 높은 저비점화합물이 도시 대기수송에 따른 상승기류의 이동에 의한 분자량이 작고 휘발되기 쉬운 물리·화학적 특성에 기인한 결과인 것으로 판단된다. 그리고 전반적으로 황령산을 제외한 모든 지점에서 HxCB이 50% 이상을 차지하고 있어 고염소화일수록 높은 농도 분포 양상을 나타내고 있었다. 이러한 경향은 클로로벤젠(CBs)의 물리·화학적 특성에 의해 고비점 물질의 잔류성이 더욱 높은 것으로 조사되어 Wang 등의 연구결과와 일치하



**Fig. 4.** Profile for congener change of pine needle according to each site.

는 것으로 나타났다.<sup>11)</sup> 하지만 지점별 잠재 배출기여인자를 고려하여 볼 때, 용호1(C), 부경대학교(D) 그리고 다대포(G) 지점과 같은 경우는 HxCB의 존재비가 73.5~86.1%로서 고온연소의 고정 배출원의 영향을 받고 있다고 볼 수 있다. 하지만, 자동차와 같은 이동 배출원의 영향이 예상되는 양정(J)과 중앙동(L) 지점의 비교에서는 서로의 관련성을 찾을 수 없었으며, 오히려 중앙동(D)을 제외한 양정(J)을 포함한 다른 지점들에서의 동족체 존재비가 유사한 것으로 나타나 배출오염물질의 확산과 수송과정에 따른 영향을 나타내고 있는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 도심지역 소나무 잎을 이용한 클로로벤젠류의 대기 오염도를 파악하기 위하여 부산시 12개 지점에서 시료를 채취·분석하였다. 그 결과는 다음과 같다. 부산시 소나무 중 클로로벤젠류의 농도는 지역에 따른 차이가 있었으며, 농도 수준은 중앙동 지점(K)이 7.39 ng/g으로 가장 높았고, 가장 낮은 지역으로는 북천동 지점(A)과 청사포 지점(E)으로 0.82 ng/g으로 동일한 농도를 나타내었다. 전체적으로 높은 농도수준을 보이는 중앙동(K)이나 양정(J)과 같은 지점은 자동차 교통량이 많은 지역으로 도심지 자동차의 배기가스에 의해 발생하는 클로로벤젠류 오염에 영향을 미치는 주요 기여자로서 판단되었다.

각 지점에 따른 클로로벤젠류(CBs)의 동족체가 차지하는 지역별 분포특성을 비교에서 부산시 중심부에 위치한 황령산 지점(K)이 TrCB의 농도분포가 아주 높아 다른 지역과 뚜렷한 차이를 보이고 있어, 이들 클로로벤젠 화합물의 지표대기 발생원에서 상승기류와 더불어 휘발성이 높은 물질의 고층 대기로의 오염기여가 발생할 수 있다는 것으로 밝혀졌다. 그리고 전반적으로

고염소화일수록 높은 농도 분포 양상을 나타내어, 이들 클로로벤젠(CBs)의 물리·화학적 특성에 의해 고비점 물질의 잔류성이 더욱 높은 것으로 조사되었다. 따라서 환경호르몬성 물질로 간주되고 있는 HxCB과 같은 인체 내에서 더욱 치명적인 위해를 가할 수 있어 이에 대한 장기적인 monitoring을 하여야 할 필요성이 제기되었다. 또한 관측을 위해 평가의 용이성이 확보될 필요가 있으며, 본 연구결과에서 소나무잎을 사용하여 대기 오염도를 평가함에 있어 그 활용가치와 유용성이 높다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

- 1) U.S. EPA, *Health Assessment Document for Chlorinated Benzenes*, 1985, EPA600/8-84-015F.
- 2) World health Organization, *IPCS. Chlorobenzenes other than Hexachlorobenzene*, 1991.
- 3) Angelique P.J.M. van Birgelen, *Organohlogen Compounds*, 1999, 44, 509-512
- 4) M. Riederer, *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 829-837.
- 5) E. Bacci, D. Calamari, C. Gaggi, *Chemosphere*, 1986, 15, 747-754.
- 6) H. Yaowu, S. Tieheng, O. Ziqing, *Chemosphere*, 1996, 32, 1381-1389.
- 7) M. Ikeda, T. Nakao, S. Ohta, H. Miyata, *Organohlogen Compounds*, 1996, 28, 181-186.
- 8) S. Safe, K. W. Brown, K. C. Donnelly, C. D. Anderson, and K. V. Markiewicz, *Environ. Sci. Technol.* 1992, 23, 394-396.
- 9) 옥 곤, 석현진, 지성희, 문효방, 이협희, *한국환경분석학회지*, 1998, 1(1), 33-40.
- 10) H. Hauk, G. Umlauf, and M. S. McLachlan, *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 2372-2379.
- 11) M. J. Wang, S. P. Mcgrath, and K. C. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, 356-362.