

Technical Article

## 국가환경시료은행 활엽 시료를 활용한 지역별 대기침적 오염물질 모니터링 활용성 검토

이종천 · 이장호 · 박종혁 · 이유진 · 심규영 · 장희연

국립환경과학원 자연환경연구과

### Applicability test of broad leaf samples stored at the NESB for biomonitoring of airborne pollutants

Jongchun Lee · Jangho Lee · Jong-Hyounk Park ·  
Eugene Lee · Kyuyoung Shim · Heeyon Jang

Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research

**요약** : 국가환경시료은행(NESB)에서는 환경오염물질의 생태계 영향을 모니터링하기 위한 시료로서 8종의 생물시료를 정기적으로 채취하여 초저온( $-130^{\circ}\text{C}$ ) 저장을 해 오고 있다. 이 중 2종의 활엽수(느티나무 및 신갈나무 잎)가 중금속 및 잔류성유기오염물질(POPs)과 같은 대기오염물질 모니터링을 위한 환경시료로서 활용되기 위해 채취되고 있다. 한 지역을 대표하기 위해 군락 내 여러 개체에서 시료를 채취하는 과정에서 개체별 차이 및 오염분포 특성에 따른 이질성이 구성 시료의 대표성에 영향을 미치게 되고 따라서 분석을 통한 측정값을 활용한 연구의 신뢰도에 문제를 초래할 수 있다. 따라서 이러한 시료종은 엄격한 표준운영절차(SOP)에 따라 채취됨으로써 대표성을 확보할 수 있고 이를 근거로 오염물질의 지역간, 연도별 비교가 가능하게 된다. 본 연구에서는 표준운영절차(SOP)에 따라 5 지역의 고정구에서 채취된 신갈나무, 느티나무 잎 시료를 대상으로 지역 간 오염물질의 농도차이를 비교하기 위해 주요원소 및 중금속, 그리고 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)에 대한 분석을 실시하였다. 그 결과인 측정값을 활용하기에 앞서 이에 대한 신뢰도 수준을 평가하기 위한 방편으로 시료채취단계에서 중복 시료를, 시료분석단계에서 중복분석을 수행하여 분산분석(ANOVA)을 수행하였다. 이로써 시료채취 및 분석의 단계별 불확도를 분리하여 산출한 후 측정불확도로 통합한 결과 측정값의 지역 간 연도별 농도 비교에 통계적 신뢰도 수준으로 활용할 수 있었다. 아울러 잎표면 대기침적물질 중 강우에 영향을 받는 중금속 및 PAHs 종류를 파악하기 위해 누적강우량과 오염물질의 축적도간 관계를 분석하였다.

Corresponding Author: Jongchun Lee, National Institute of Environmental Research, Tel: 82-32-560-7594, Fax: 82-32-561-7087, E-mail: roundvoid@korea.kr

Co-authors: Jangho Lee, Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, E-mail: ficedula01@korea.kr

Jong-Hyounk Park, Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, E-mail: jhpark15@korea.kr

Eugene Lee, Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, E-mail: lsilvermoon@korea.kr

Kyuyoung Shim, Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, E-mail: sky121@korea.kr

Heeyon Jang, Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, E-mail: hee22@korea.kr

Received: 7 November, 2016. Revised: 13 December, 2016. Accepted: 14 December, 2016

**주요어 :** 표준운영절차, 측정불확도, 강우영향

**Abstract :** The National Environmental Specimen Bank (NESB) has been collecting broad leaf samples to monitor environmental pollution from five different designated sampling areas. In order to ensure the reproducibility and comparability of the results, all the procedures from selecting trees and pooling leaves to make the representative sample are defined in the standard operation procedures(the SOP). The representative samples were subjected to the chemical analyses for some heavy minerals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs). The uncertainty levels involved in each step of the SOP, that is, the sampling and the chemical analysis, were derived using the Robust ANOVA, which enables the relative comparison among the different levels of pollutants concentrations with confidence. Furthermore, the effect of the varying degrees of precipitation on the pollutants concentration of the leaves was also examined. Overall, the biological difference estimated from the duplicate samples was found to exceed the variation across the site, implying even aerial deposition over site. Samples from Gwanak Mt. showed highest heavy metal concentrations than the other sites. Washing off effect of the pollutants adhering in the form of particles on the leaf surface was found to be affected by the cumulative precipitation.

**Keywords :** Standard Operation Procedures, Measurement Uncertainty, Washing off Effect

## I. 서론

활엽수 및 침엽수의 잎 시료는 중금속이나 잔류성 유기오염물질(POPs)과 같은 대기 침적 (airborne deposition) 오염물질을 모니터링하기 위한 환경오염의 지표로서 흔히 사용되고 있다(Tarricone et al. 2015). 중금속은 대부분 입자상 물질로 대기로부터 잎 표면에 침적되어 나타나지만 생장에 필요한 미량 원소로 생축적 될 수도 있다(Norouzi 2015). 침엽수의 일년생 가지는 지난 일 년간의 대기환경에 대한 간접지표로, 활엽수는 이에 대한 보조지표로 활용된다. 국립환경과학원의 국가환경시료은행에서도 미래 시점에서의 회고적 분석(retrospective analysis)을 목적으로 느티나무(*Zelkova serrata*) 및 신갈나무(*Quercus mongolica*) 잎을 지표종으로 선정하여 2010년부터 도시산림 및 자연 생태계 5 곳에서 표준 운영절차(SOP)에 따라 시료로 채취하여 왔다(Lee et al. 2012). 채취되는 시료는 각 지역의 대표성이 보장될 수 있도록 개체시료를 충분히 확보하여 합친 후 (pooled sample) 액체질소를 이용한 초저온상태 (<-130 °C)에서 균질화(<200µm) 혼합 시료(composite sample)로 제작되어 보존된다. 이때 혼합 시료는 지

역의 대푯값으로 다른 지역과의 비교와 연도별 변화를 파악하는데 사용되므로 엄격한 표준운영절차 및 채취된 시료에 대한 품질확인은 필수적이라 볼 수 있다. 그 검증방법의 일환으로 환경시료은행의 침엽수 대표시료를 이용해 시료의 채취 및 분석 단계별 불확도를 평가하여 각 지역의 대푯값에 대한 질적수준을 측정불확도로서 나타낸 바 있다(Lee et al. 2015). 이의 연장선상에서 본 연구에서는 활엽수 잎 시료 채취 표준운영절차(SOP)에 따라 5 지역의 고정구에서 채취된 신갈나무, 느티나무 잎 시료를 대상으로 중금속 및 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)에 대한 분석을 실시하였다. 분석 결과인 측정값을 지역 대푯값으로 비교하기에 앞서 측정값에 대한 신뢰도 수준을 평가하기 위한 방법으로 채취된 중복시료에 대해 중복분석을 수행한 후 분산분석(ANOVA)을 실시하였다. 이로써 시료채취 및 분석의 단계별 불확도를 분리하여 산출한 후 측정불확도로 통합한 결과 측정값의 지역 간 농도 비교에 통계적 신뢰도 수준으로 활용할 수 있었다. 참고로 활엽수 특성상 표준운영절차상 채취시기인 8~9월 이전의 강우량이 활엽수(잎) 시료 표면의 오염물질 침적에 미치는 영향을 알아보기 위해 4년간

연도별로 채취된 시료를 대상으로 지역별 누적강우량과 대비하여 오염물질 농도 변화를 추적해 보았다.

## II. 연구방법

### 1. 활엽수 대표시료 채취 및 초저온 균질화 시료 제작

한 지역을 대표하는 활엽수 시료는 표준운영절차 (Lee et al. 2012)에 따라 활엽수 군락 내의 선정된 수목에서 채취된 시료를 혼합하여 균질화한 혼합시료 (composite sample)로 만들어지는데, 8월~9월 사이에 지역 내 10그루에서 완전히 자란 200~300 g의 잎 시료가 각각 채취되어 총 3 kg의 지역 대표시료를 구성하게 된다. 이번 연구에서는 '14년 8월~9월에 채취된 신갈나무(관악산, 연인산, 지리산(노고단)), 느티나무(지리산(화엄산), 여수(홍국사))시료를 활용하였다. 이때 시료내의 성분변화를 방지하기 위

해 액체질소를 사용한 초저온 상태 ( $< -130\text{ }^{\circ}\text{C}$ )에서 채취, 운송, 저장 및 균질화의 전 과정이 수행되었다. 측정불확도 평가를 위해 각 개체에서 채취된 시료에 대해 중복시료(duplicate samples)가 채취되었다. 즉 표준운영절차상의 시료 채취방법에 규정된 대로 시료 채취지역 내의 한 지점(sampling location), 즉 한 수목에서 시료를 채취한 다음 현장 상황을 고려, 채취 대상목 10그루 중 5~7그루에서 각 수목의 최근 거리의 수목을 대상으로 같은 방법으로 시료를 채취하였다(Figure 1). 채취한 시료는 분석을 수행하기 전 초저온을 유지한 상태에서 분쇄를 통한 균질화 (90% 이상의 입자  $< 200\text{ }\mu\text{m}$  기준) 단계를 거쳤다.

### 2. 시료분석방법

각 지역에서 채취된 활엽수 시료는 통계분석에 영향을 미치는 계통오류를 방지하기 위해 무작위로 번

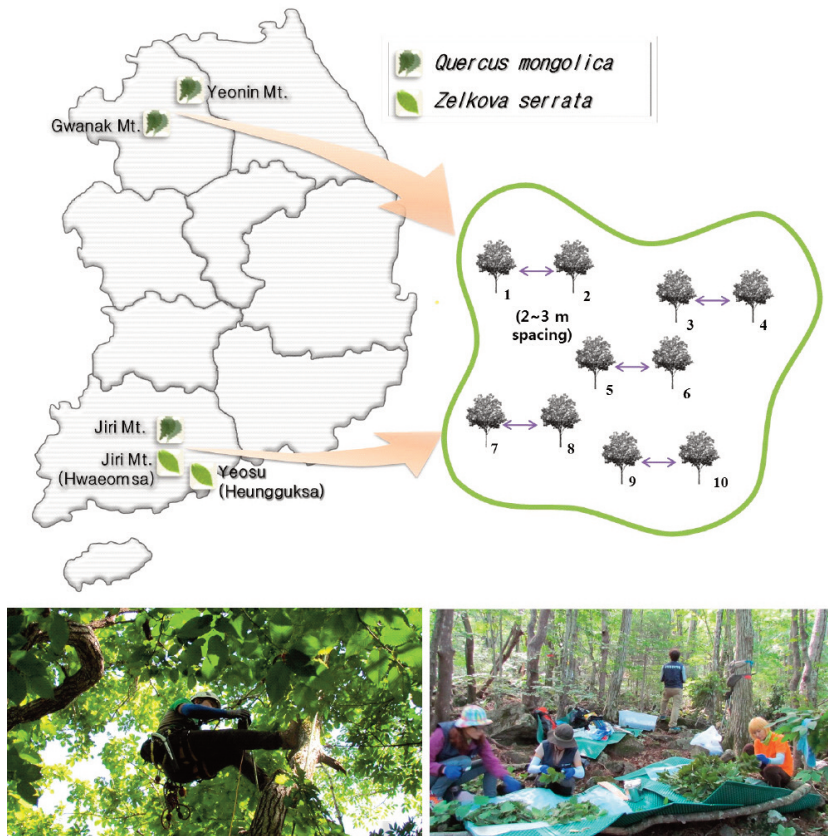


Figure 1. Sampling locations and the making of the duplicate samples.

Table 1. Instrumental condition with GC/MS for the analyses of the leaf samples

Detector	Mass selective detector (MSD)
Column	Perkinelmer, Capillary 30.0 m × 250 μm(i.d) × 0.25 μm(film thickness)
Temperature	Injector temperature 270 °C Ion source temperature 250 °C oven temperature : 100 °C(5 min) → 280 °C(12 min) at 10 °C min
Gas flow rate	Carrier He 1 mL/min

호를 부여하여 분석을 실시하였다. 중금속 분석을 위한 전처리에는 마이크로웨이브(MARS6, CEM, USA) 장비를 이용하여 시료의 산분해를 수행한 EPA 3052 방법(EPA 1996)에 따라 실시하였다. 먼저 시료 0.5 g을 마이크로웨이브용 테프론 용기에 넣고 35 % 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 2 mL, 60 % 질산(HNO<sub>3</sub>) 9 mL를 추가하여 마이크로파를 이용하여 산분해하였다. 처리된 시료는 50 mL 플라스크에 증류수로 희석한 후 필터링하여 임의 번호 순서대로 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, ELAN DRC-e, Perkinelmer, USA)를 사용하여 9종(Al, Fe, Pb, Ni, Zn, Cu, Cr, Cd, Co)의 무기원소를 분석하였다.

PAHs는 EPA TO-13A에서 지정한 우선관리대상 물질 16개 항목을 대상으로 실험을 진행하였고(EPA 1999), 시료에 포함된 PAHs 분석은 다음과 같은 방법에 따라 수행하였다. 초저온 분쇄시료 2 g을 centrifuge tube에 칭량하고 5 mL 증류수와 10 mL의 acetonitrile를 넣은 후 잘 섞이도록 가볍게 흔든다. 여기에 sodium citrate, NaCl, MgSO<sub>4</sub>를 가하여 진탕한 후 원심분리 한다. 원심분리 후 상등액을 취하여 MgSO<sub>4</sub>, PSA, C18와 함께 centrifuge tube에 넣은 후 진탕하여 두 번째 원심분리를 수행한다. 다시 상등액을 취하여 필터링 후 바이알에 담아 기기 분석을 위한 시료로 사용하였다. 기기분석은 GC (Clarus 680 gas chromatograph, Perkinelmer, USA)와 MS(Clarus SQ8 GC mass spectrometer, Perkinelmer, USA)를 사용해 위와 같은 조건하에 분석하였다(Table 1).

### 3. 불확도 수준 평가

대상지역 내에서 채취된 개체 시료를 분석한 값들의 총 분산(total variance,  $s^2_{total}$ )은 다음과 같이 세

요소로 분리되는데, 측정대상물질이 채취지역 일원에서 농도분포의 변화를 보임으로써 나타나는 지화학적 분산(geochemical variance,  $s^2_{geochem}$ ), 즉 측정지점간의 실제적인 농도차이와 수목의 개체별 차이에서 비롯되는 분산(sampling variance,  $s^2_{samp}$ ), 분석과정의 정밀도(precision)에서 비롯되는 분산(analytical variance,  $s^2_{anal}$ )으로 나뉜다(Ramsey et al. 1998).

$$s^2_{total} = s^2_{geochem} + s^2_{samp} + s^2_{anal}$$

각 분산 요소를 분리하기 위해, 채취된 각각의 중복시료는 중금속 등 각 분석항목에 대해 중복 분석을 실시하고 그 결과를 분산분석(ANOVA) 하였는데, 이때 왜도(skewness) 및 아웃라이어(outlier)의 영향을 최소화하기 위해 로버스트 분산분석(RANOVA)을 적용하였다(AMC 1989). 측정불확도( $u$ )는 아래와 같이 계산되는데, 95 % 신뢰도 수준으로 포함인자(coverage factor)  $k = 2$ 를 적용할 경우 확장불확도(expanded uncertainty)  $U$ 로 표현할 수 있다.

$$u = S_{meas} = \sqrt{(S^2_{samp} + S^2_{anal})}$$

$$U = ku = 2 \cdot S_{meas}$$

### 4. 분석 조건 및 모의강우 실험

강우효과 모의를 위한 오염물질 세척은 3차 증류수(ionized water)와 염산(HCl)을 이용하여 pH 4.5 용액을 만들고, 해당 용액에 잎 시료를 넣어 150 rpm으로 15분간 진탕하였다. 느티나무 잎 시료는 통계분석에 영향을 미치는 계통오류를 방지하기 위해 무작위로 번호를 부여하여 분석을 실시하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 채취지역별 활엽수시료의 중금속 측정값 및 측정 불확도 비교

각 지역에서 중복 채취된 활엽수 개체시료는 본 연구내용 중 측정불확도 산출을 위해 개별적으로 분석하였으나 원칙적으로 지역 대푯값은 모든 개체시료가 표준운영절차에 따라 합쳐진 후(pooled sample) 초저온상태에서 분쇄를 거쳐 하나의 균질한 대표시료로 만들어진 후 분석 된다. 개체별 시료의 분석결과 분석된 9개 무기원소 중 Fe가 가장 높은 평균농도(30~109 µg/g)를 보였고, 다음으로 Al(9~97 µg/g), Zn(2.8~34.1 µg/g), Cu(1.290~4.833 µg/g), Ni(0.364~3.250 µg/g), Cr(0.004~1.342 µg/g), Pb(0.223~1.742 µg/g), Co(0.018~0.279 µg/g), Cd(0.005~0.072 µg/g) 순이었다(Figure 2). 신갈나무는 관악산 시료가 연인산이나 지리산에 비해 Al, Fe, Cu, Cr의 평균농도가 높았고(ANOVA 다중비교 Dunnett T3,  $p < 0.05$ ), Zn, Co의 경우 연인산보다

높고 지리산과는 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다. 느티나무 시료의 경우 여수 흥국사가 지리산 화엄사에 비해 Ni를 제외한 8종 모두에서 통계적으로 유의하게 높은 평균농도를 보였다( $t$ -test,  $p < 0.05$ ).

이렇게 측정된 지역 대푯값으로 지역 간 대비와 오염상황의 연도별 경향을 파악할 수 있는데, 측정값과 더불어 실제로 참값이 존재할 수 있는 범위인 불확도 수준이 표기됨으로써 측정값의 신뢰도가 확보될 수 있다. 이러한 측정불확도는 앞에서 설명된 바와 같이 시료채취와 화학분석의 각 단계에서 비롯된 불확도를 통해 산출되는 과정을 거치게 된다. 아울러 이 과정에서 분리된 단계별 불확도는 채취지역 내에서의 시료특성을 파악할 수 있는 근거로 활용 가능하다. 예를 들어 관악산 신갈나무 각 중복시료에 대한 무기분석결과 채취지점 간 변화량( $s^2_{geoch}$ )은 채취지점 인 근 개체 간 차이에서 비롯되는  $s^2_{samp}$ 에 비해 상대적으로 적은데( $s^2_{geoch} < s^2_{samp}$ ) (Table 2, Figure 3 참조) 이는 측정된 오염물질들이 국지적으로 집중되지 않고 채취지역 전반에 상대적으로 고르게 분포하기 때문이다. 예를 들어 Ni, Zn, Cr, Cd, Co 분석결과 상

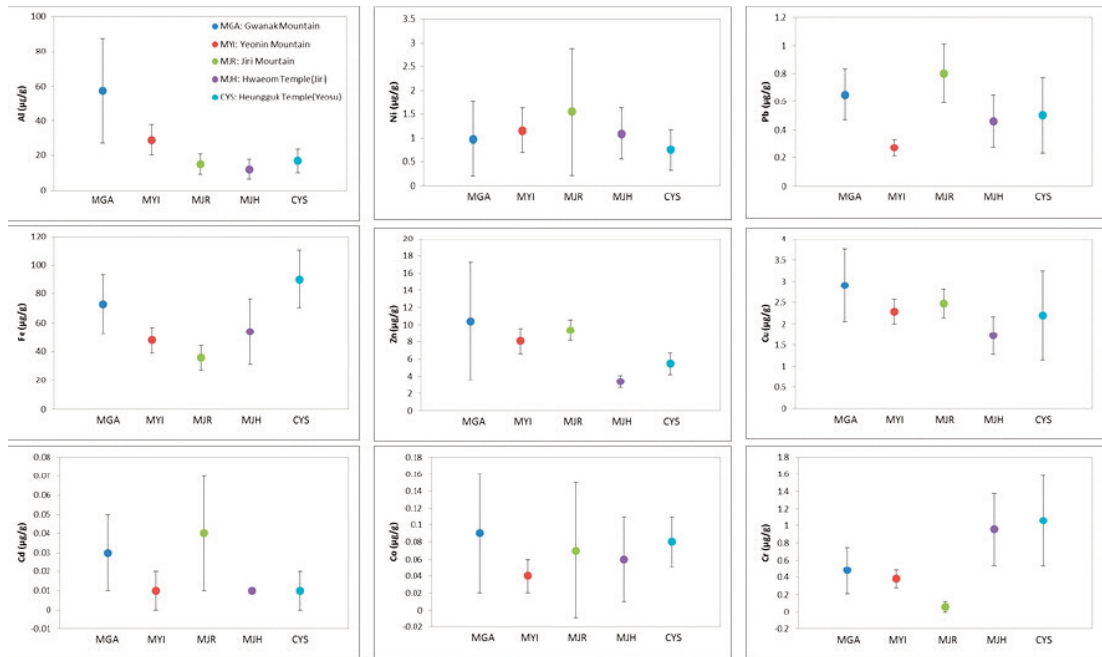


Figure 2. Comparison of the measured values for the analysed elements that are representative of each study site (the bars at the measured values represent the degree of expanded uncertainty from RANOVA).

Table 2. Example of the RANOVA result with the broad leaf samples(*Quercus mongolica*) from Mt.Gwanak.

	Al	Fe	Pb	Ni	Zn	Cu	Cr	Cd	Co
$S_{total}$	16.78	12.64	0.11	0.39	3.41	0.43	0.13	0.01	0.04
$S_{geochem}$	7.47	7.19	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
(% of total variance)	19.80	32.34	41.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	39.55
$S_{samp}$	12.83	7.55	0.08	0.39	3.09	0.38	0.10	0.01	0.03
(% of total variance)	58.43	35.69	42.63	97.61	81.88	78.43	57.76	92.31	56.88
(% of measurement variance)	72.86	52.75	72.51	97.61	81.88	78.43	57.76	92.31	94.09
$S_{anal}$	7.83	7.15	0.05	0.06	1.45	0.20	0.09	0.00	0.01
(% of total variance)	21.76	31.97	16.16	2.39	18.12	21.57	42.24	7.69	3.57
(% of measurement variance)	27.14	47.25	27.49	2.39	18.12	21.57	42.24	7.69	5.91
$S_{meas} = \sqrt{S_{samp}^2 + S_{anal}^2}$	15.03	10.40	0.09	0.39	3.41	0.43	0.13	0.01	0.03
$S_{meas}$ (% of total variance)	80.20	67.66	58.80	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	60.45
mean	57.62	72.83	0.65	0.98	10.44	2.90	0.48	0.03	0.09
$U(\text{at the mean}) = 2s_{meas}$	30.06	20.79	0.18	0.78	6.82	0.85	0.27	0.02	0.07
$U\%$	52.17	28.55	27.17	79.82	65.35	29.29	56.36	69.71	75.24
RSD	29.13	17.35	17.72	39.91	32.67	14.65	28.18	34.86	48.39

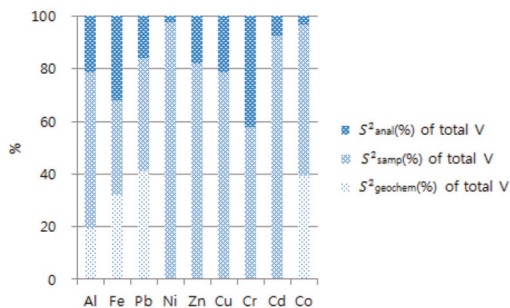


Figure 3. The result of RANOVA with leaf samples (*Quercus mongolica*) from Mt.Gwanak.

대적으로 높게 평가된 측정불확도는( $U > 50\%$ )  $s_{samp}^2$ 에서 주로 발생함을 알 수 있었다. 이러한 경우 측정 불확도를 감소시키기 위한 방법으로 채취대상 수목의 추가보다 각 채취지점에서 채취량을 늘려  $s_{samp}^2$ 를 저감시키는 것이 효율적임을 알 수 있다. 그러나 각 지역 및 측정항목마다 다른 특성을 보이므로 이러한 방법을 일률적으로 적용할 수는 없다. 따라서 지역 간, 연도간 측정값을 비교할 때 이와 더불어 측정 불확도를 부가적으로 제시함으로써 신뢰도를 제고하는 방법을 고려하는 것이 바람직하다.

2. 강우와 침적물질 농도 비교

강우가 할엽수 잎 표면에 침적된 물질에 미치는 영

향을 알아보기 위해 비교적 높은 오염도가 예상되는 여수산단 부근 흥국사에서 '12~'15년 동안 채취된 느티나무 시료 채취지역 인근의 누적 강우량을 비교하였다. 그 결과 시료채취일 이전 4주간 누적강우량은 '12년 561 mm, '13년 219 mm, '14년 98 mm, '15년 142 mm 로 계산되었다(기상청 홈페이지 자료). 이 지역 시료의 분석 결과 Pb, Ni, Cd, Co의 경우 Al이나 Fe와 비슷하게 강우량에 따라 거동하는 양상을 보였다(Figure 4). Al이나 Fe는 잎 표면에 침적된 입자상 물질인 토양 내 점토광물, 즉 규산알루미늄염 광물(aluminosilicates)의 주성분이다(Schreck et al, 2012). 따라서 이러한 양상은 대기 오염물질인 중금속이 토양기원의 점토광물 등과 함께 잎 표면에 침적되어 있음을 나타낸다. 이와 대조적으로 Zn과 Cu는 4년 동안의 강수량과 통계적으로 유의점을 보이지 않고 비슷한 농도 수준을 유지하였다(ANOVA  $p=0.36$ (Zn),  $p=0.93$ (Cu))(Figure 5).

강우에 의한 오염물질별 농도 변화를 좀 더 명확히 검토하기 위하여 '15년도 흥국사 느티나무 잎을 대상으로 강우모의 세척을 실시하였다. 세척 전, 후의 농도 비교 결과, Fe, Ni, Co, Al, Pb, Cd는 22~37%의 상대적으로 높은 세척율을 보였다(Figure 6). 즉 세척에 의해 이들 원소가 포함된 입자상 물질이 잎

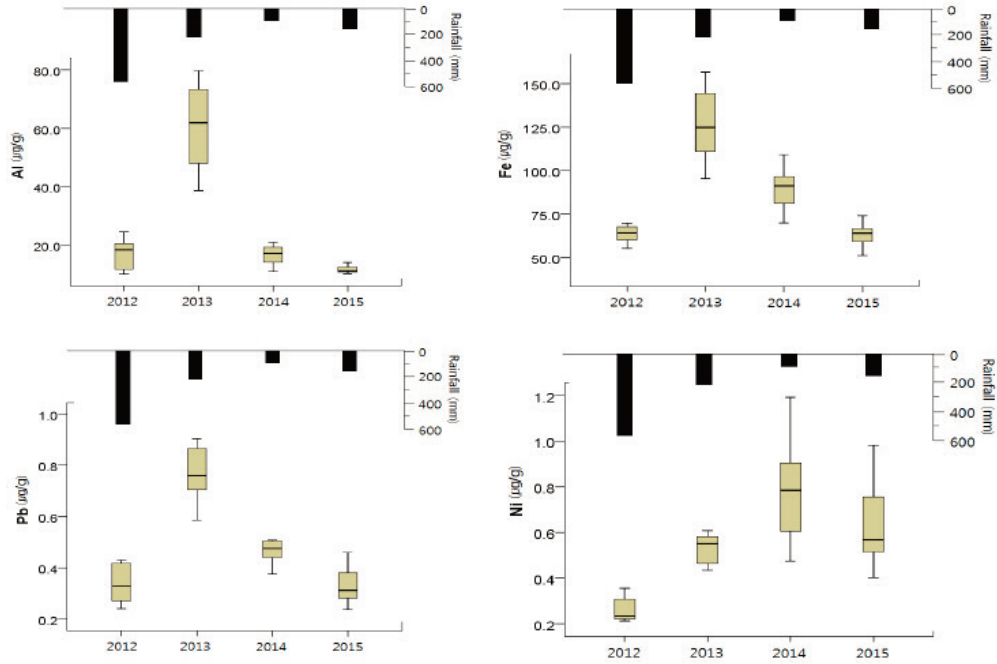


Figure 4. Concentration changes of metals (Al, Fe, Pb, Ni) in the leaf (*Zelkova serrata*) at Yeosu Heungguk site over the last 4 years compared with the precipitation.

※n=5('12, '13), n=10('14, '15), precipitation is cumulative for the last 4 weeks prior to the sampling

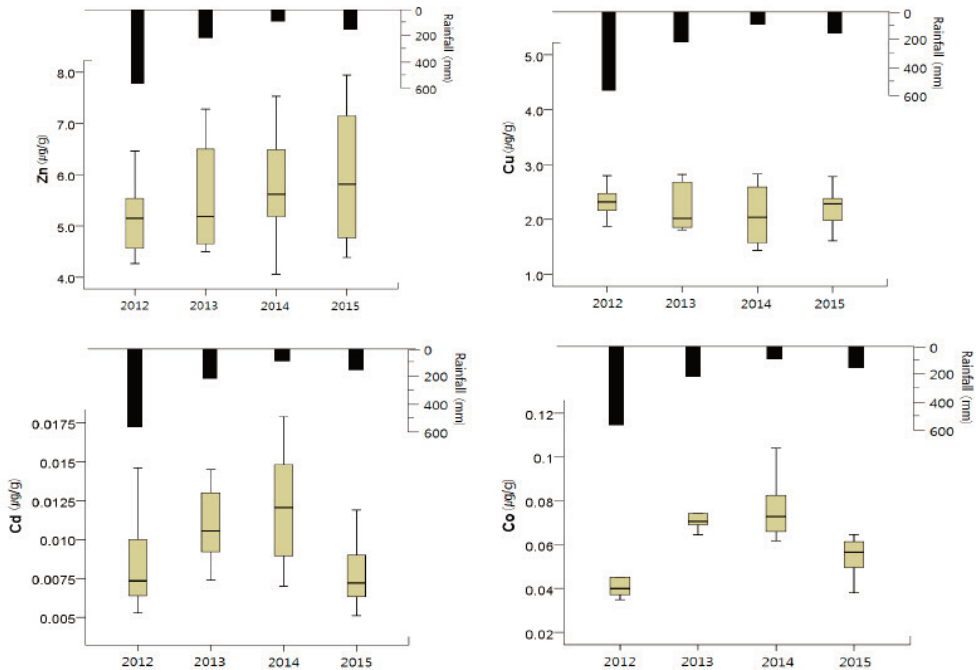


Figure 5. Concentration changes of metals (Zn, Cu, Cd, Co) in the leaf (*Zelkova serrata*) at Yeosu Heungguk site over the last 4 years compared with the precipitation.

※n=5('12, '13), n=10('14, '15), precipitation is cumulative for the last 4 weeks prior to the sampling

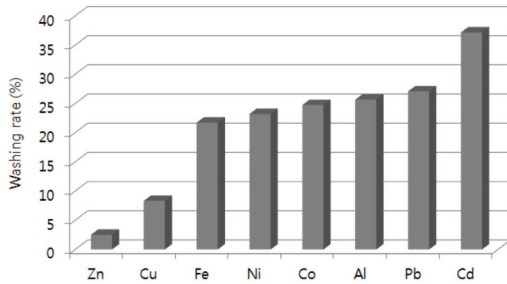


Figure 6. Removal of the elements in the leaf (*Zelkova serrata*) at Yeosu Heungguk site after washing.

표면에서 제거되고 있음을 확인할 수 있었다. 대조적으로 '12년~'15년 4년간 흥국사 느티나무 잎 시료의 Zn과 Cu 농도 변화는 거의 없었는데, 이는 강우 세척효과 모의실험에서의 낮은 세척율(Zn 3 %, Cu 8 %)과 관계가 있었다. 즉 느티나무 잎의 Zn과 Cu는 입자상 물질로 잎 표면에 흡착되어 있기보다 생축적 혹은 기공 내부에 흡착되어 있는 경우로 추측된다(Tomasevic 2011). 이 때 아연(Zn)은 식물 내 효소나 성장물질의 생성에 필수적인 원소이고 구리(Cu)는 엽록체 주 구성원소인 점(Norouzi 2015)이 이러한 생축적의 원인으로 설명될 수 있다.

### 3. 다환방향족탄화수소(PAHs) 분석결과

유기분석의 일환으로 측정된 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 2개 이상의 벤젠고리(ring)가 선형이나 밀집된 구조로 이루어져 있는 유기화합물이다. 이들 대부분은 인위적 기원(anthropogenic pollutants)으로 차량연소가스, 화력발전소, 소각장 등 우리 주변에 다양한 오염원에서 배출되고 있다(Cheroyot et al. 2015). 이러한 다양한 PAHs 중 가벼운 동종체(congeners)는 휘발성을 가지나 무거운 동종체는 응축되기 쉬운 성질을 가지는데 그 중 가장 위해도가 높은 종류는 입자상 물질에 흡착되어 나타난다(Zhang et al. 2007). 활엽의 왁스성분의 표피와 기공에 흡착되는 PAHs는 대기중 농도와 비례하여 축적되므로 활엽시료를 손쉬운 수동 채취기(passive sampler)로 활용할 수 있다(Anna et al. 2005). 활엽수 시료에 축적되는 PAHs의 지역간 비교를 위해 '14년도 활엽수 시료(n=5)를

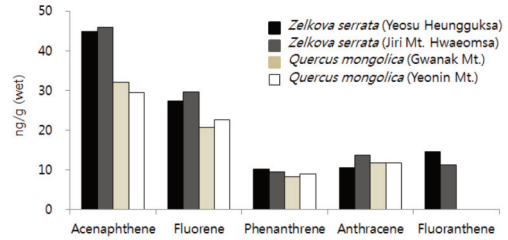


Figure 7. Comparison of different PAHs levels in the leaves from the study sites(ng/g).

※ n=5(samples taken in '14)

대상으로 16종의 PAHs를 분석하였다. 그 결과 acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene 및 fluoranthene이 검출되었다(Figure 7). 이 중 acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene은 3-ring 그리고 fluoranthene은 4-ring PAHs 이다. 대기 중에 존재하는 2-ring PAHs의 경우 가스상으로, 3-ring PAHs도 대부분 가스상으로 존재하나, 4-ring PAHs는 입자상 분율(分率)이 가스상보다 높다. 그리고 5개 이상의 고리를 가진 경우는 대부분이 입자상으로 존재한다(Baek & Choi 1998). 따라서 검출된 acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene의 경우 대기 중에 기체상으로 존재하면서 느티나무 잎에 흡수되었을 가능성이 크다. 그러나 석유화학관련 공장이 밀집해 있는 여수산단 인근지역의 흥국사와 이와 대비되는 자연적인 상태의 지리산 화엄사 인근에서 채취한 느티나무 잎 시료 중의 PAHs 분석결과 지역간 농도 차이가 거의 나타나지 않았다. 관악산과 연인산에서 채취한 신갈나무 역시 두 지역 간의 뚜렷한 차이가 없었다. 또한 여수와 지리산의 느티나무에서는 입자상의 PAHs가 검출되지 않았고 관악산과 연인산의 신갈나무에서 fluoranthene 만이 저농도로 검출되었다. 따라서 기온이 낮은 겨울철에 연소사용량 증가로 많이 발생하는 PAHs(Choi & Baek 2003; Han et al. 2006)를 모니터링하기 위해서는 늦여름의 활엽수가 좋은 지표종은 아니라 평가된다. 이러한 경우 겨울에 잎이 지는 활엽수 보다 겨울에도 잎이 지지 않고 일년 동안의 오염물질 축적을 분석할 수 있는 침엽수를 활용할 수 있다(Hwang et al. 2003, Ratola et al., 2010). 따라서 늦가을 이후 겨울동안 연료의 사용증

가로 발생하는 PAHs의 모니터링을 위해서는 국가환경시료은행에서 저장하고 있는 소나무 및 잣나무와 같은 침엽시료를 활용함이 적합할 것으로 사료된다.

## V. 결론

본 연구에서는 국가환경시료은행의 환경생태 대표시료인 신갈나무(관악산, 연인산, 지리산(노고단))와 느티나무(지리산(화엄산), 여수(흥국사)) 잎 시료를 대상으로 표준운영절차에 규정된 시료채취 및 분석의 각 단계별 불확도 평가 및 강우에 의한 활엽수 잎 시료의 대기침적 오염물질의 농도 변화를 추적하여 시료의 활용성에 대한 평가를 실시하였다. 이를 위해 표준운영절차에 따라 채취된 개별시료와 그 인접에서 채취된 중복시료에 대해 중금속 항목을 중복 분석한 값을 분산분석 하였다. 그 결과 대부분 지역에서 대표시료를 구성하는 개체 시료의 총분산은 지역 내 채취지점 간 변화량( $s^2_{geoch}$ )보다는 채취지점 인근 개체와의 차이에서 비롯되는 변화량( $s^2_{samp}$ )에서 기인하는 것으로 나타났다. 즉 채취지역 내 변화량(across-the-site variability)보다는 국지적 변화량(small-scale heterogeneity)이 더 크다고 판단된다. 이는 오염물질이 채취지역에 전반적으로 고르게 분포하며 표준운영절차상의 채취방법이 대표시료를 구성하는데 적합함을 뒷받침해준다. 또한 시료채취과정과 분석과정의 불확도를 포함한 측정불확도 수준은 분석과정보다 개체별 차이가 표현하는 국지적 변화량에 더 큰 영향을 받으므로 전체적인 측정불확도를 낮추기 위해서는 개체별 시료의 양을 늘리는 것이 비용효과적임을 시사한다. 그러나 연인산 신갈나무와 지리산(화엄사) 느티나무 채취지역처럼 일부 측정 항목에서는 채취지점 간 변화량( $s^2_{geoch}$ )의 총분산 기여율이 높게 나타나는 경우도 확인된 바, 기존의 표준운영절차를 일률적인 방법으로 수정하기보다 측정값의 측정불확도 수준을 추가적으로 제시하는 것이 통계적 신뢰도를 확보할 수 있는 대안이 될 것이다. 지역별 측정값 비교에서는 신갈나무의 경우 관악산 시료가 연인산이나 지리산에 비해 높은 Al, Fe, Cu, Cr의 농도를, Zn, Co의 경우 연인산보다 높고 지리산과는

통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다. 느티나무 시료의 경우 여수 흥국사가 지리산 화엄사에 비해 Ni를 제외한 8종 모두에서 통계적으로 유의하게 높은 평균농도를 보였다. 이러한 지역별 농도 차이는 단기적인 국지영향에 의한 것일 수 있으므로 국가환경시료은행의 지속적인 시료채취를 통한 장기 모니터링에 의해 확인이 이루어져야 할 것이다.

강우에 의한 활엽수 잎 표면의 입자상 오염물질 제거율을 비교하기 위해 4년간 각 지역에서 채취된 시료를 분석하여 채취일 이전 연간 누적 강우량과 대비한 결과, 활엽수 시료의 중금속 함량은 채취시기 이전 누적강우량에 영향 받을 가능성이 큰 것으로 나타났다. 이는 이들 중금속이 입자상 물질로 활엽수 잎 표면에 침적되어 강우에 의해 제거되고 있음을 시사하고 있다. 따라서 오염물질의 장기 모니터링을 위해서는 당해연도의 강우량을 참조하여 변화추이를 해석해야 할 필요가 있다. 그러나 강우의 영향이 적은 Zn, Cu의 경우 모의 강우 실험에서도 낮은 제거율을 보여 생체내 축적된 원소일 가능성을 암시한다. 아울러 다환방향족탄화수소(PAHs)의 경우 입자상 보다는 대부분 가스상 PAHs가 지역별 차이 없이 저농도로 검출되어 대기중 배경농도 파악을 위한 참고자료로서의 활용가능성을 찾아볼 수 있었다.

## References

- Alfani A, De Nicola F, Maisto G, Prati MV. 2005. Long-term PAH accumulation after bud break in *Quercus ilex* L. leaves in a polluted environment. *Atmospheric Environment*. 39(2): 307-314.
- Baek SO, Choi JS. 1998. Effect of ambient temperature on the distribution of atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in the vapor and particulate phases, *Journal of Korea Air Pollution Research Association*. 14(2): 117-131. [Korean Literature]
- Cheruiyot NK, Lee WJ, Mwangi JK, Wang LC,

- Lin NH, Lin YC, Cao J, Zhang R, Chang G. An Overview: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions from the Stationary and Mobile Sources and in the Ambient Air. *Aerosol and Air Quality Research*. 15: 2730-2762. [Korean Literature]
- EPA 1996. EPA Method 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, USA.
- EPA 1999. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, second edition, USA.
- Han JS, Lee MD, Lim YJ, Lee SW, Kim YM, Kong BJ, An JY, Hong YD. 2006. Study on the Distributions of VOCs, Aldehydes, PAHs Concentration in Seoul Metropolitan Area, *Journal of Korea Society for Atmospheric Environment*. 22(5): 574-589. [Korean Literature]
- Hwang HM, Wade T, Sericano J. 2003. Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States. *Atmospheric Environment*. 37(2003): 2259-2267.
- Lee JH, Lee JC, Bade R, Han AR, Lee EJ, Kim MS, Kim MJ, Oh GJ. 2012. Application of SOPs of National Environmental Specimen Bank (III). NIER Report. [Korean Literature]
- Lee JC, Lee JH, Park JH, Lee EJ, Shim KY, Kim TG, Han AR, Kim MJ. 2015. Evaluation of the Measurement Uncertainty from the Standard Operating Procedures(SOP) of the National Environmental Specimen Bank. *Journal of Environmental Impact Assessment* 24(6): 607-618. [Korean Literature]
- Norouzi S, Khademia H, Canob AF, Acosta JA. 2015. Using plane tree leaves for biomonitoring of dust borne heavy metals: A case study from Isfahan, Central Iran. *Ecological Indicators*. 57: 64-73.
- Ramsey MH, Watkins PJ, Sams MS. 1998. Estimation of measurement uncertainty for in situ borehole determinations using a geochemical logging tool. *Geological Society, London. Special Publication*. 136: 53-63.
- Ratola N, Amigo JM, Alves A. 2010. Comprehensive assessment of pine needles as bioindicators of PAHs using multivariate analysis. The importance of temporal trends. *Chemosphere*. 81(11): 1517-1525.
- Schreck E, Foucault Y, Sarret G, Sobanska S, Cecillon L, Casrtec-Rouelle M, Uzu G, Dumat C. 2012. Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: Mechanisms involved for lead. *Science of the Total Environment*. 427-428: 253-262.
- Tarricone K, Wagner G, Klein R. 2015. Toward standardization of sample collection and preservation for the quality of results in biomonitoring with trees - A critical review. *Ecological Indicators*. 57: 341-359.
- Tomasevic M, Anicic M, Jovanovic L, Peric-Grujic A, Ristic M. 2011. Deciduous tree leaves in trace elements biomonitoring: A contribution to methodology. *Ecological Indicators* 11: 1689-1695.
- Zhang Y, Tao S, Cao J, Coveney Jr, RM. 2007. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China by county. *Environmental Science and Technology* 41: 683-687.