

## 소나무 잎 중 PBDEs의 조성, 발생원 및 지역적 농도

여현구<sup>†</sup> · 조기철\* · 천만영\*\*

강원지방 중소기업청 기술지원과 · \*동남보건대학 환경생명과학과 · \*\*한경대학교 환경공학과

(2006년 3월 24일 접수, 2006년 8월 27일 채택)

### Composition, Source, and Regional Concentration of PBDEs in Pine Needles

Hyun-Gu Yeo<sup>†</sup> · Ki-Chul Cho\* · Man-Young Chun\*\*

Technical Support Department, Gangwon Regional Small and Medium Business Administration

\*Department of Environmental Science, Dongnam Health College

\*\*Environmental Research Center, Environmental Engineering, National Hankyong University

**ABSTRACT :** The composition, source, and regional concentration of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) were measured in pine needles with several sites in Korea. Homologs specific analysis confirmed that hepta-BDE(bromodiphenyl ethers) through deca-BDE were predictive indicator for total PBDEs concentration(Pearson's correlation coefficient  $r>0.96$ ,  $p<0.001$ ). Deca-BDE were detected in relatively very high concentration compared to other PBDE congeners in all samples. The similarity of between congeners profile to those of Bromkal 70-5DE and DE-71, the commercial mixture of PBDEs, indicates these mixtures are source of PBDEs observed in these sites. Also, BDE-47, -99, -100, -206, -207, and -209 were the dominant congeners in all samples, suggesting that the widely used commercial penta- and deca-BDE technical mixture were the original sources. However, Pearson's correlation coefficients of between BDE-209 and BDE-47, -99, -100 were insignificant, which implied that tetra-BDE and penta-BDE may originate from secondary sources such as air-plant partition in manner similar to that of the PCBs, while deca-BDE formulation still has primary sources.

**Key Words :** PBDEs, Pine Needles, Deca-BDE, Technical Mixture, Secondary Sources

**요약 :** PBDEs의 조성, 발생원 및 지역적 농도 분포를 확인하기 위해 국내의 여러지역(서울, 안성, 청주, 울산, 대구, 부산, 파도리)에서 자생하는 소나무 잎을 채취하였다. Hepta-BDE부터 deca-BDE까지의 동족체(homologs) 농도는 총 PBDEs의 농도와 매우 유의한 상관성(Pearson 상관계수  $r>0.96$ ,  $p<0.001$ )을 보였다. Deca-BDE는 다른 homologs에 비해 모든 시료에서 최대농도를 나타내었다. PBDE 함유 제품(Bromkal 70-5DE, DE-71)과 소나무 중 침착된 PBDE 동질체(congeners) 사이의 상관성이 높게 나타나 PBDE 함유 제품이 본 채취지점에서 발생원으로 평가되었다. 또한 BDE-47, -99, -100, -206, -207 및 -209는 모든 소나무 잎에서 주된 성분을 나타내었는데 이는 전세계적으로 다량 사용된 penta-BDE와 deca-BDE 함유 제품이 국내에도 다량으로 사용되었기 때문으로 판단된다. 그러나 BDE-209와 BDE-47, -99, -100간의 상관성은 유의하지 않았는데 이는 tetra-BDE와 penta-BDE는 대기-토양 분배와 같은 2차 발생원에 영향이 지배적인 반면 deca-BDE는 여전히 1차 발생원의 영향이 2차 발생원의 영향보다 지배적이었기 때문으로 판단된다.

**주제어 :** PBDEs, 소나무 잎, Deca-BDE, PBDE 함유 제품, 2차 발생원

## 1. 서론

브롬계 난연제(Brominated flame retardant[BFR])중 PBDEs(polybrominated diphenyl ethers)는 TV 세트, 개인 컴퓨터 외장, 전기회로 기판 등의 플라스틱 및 직물, 가정용품, 가구, 카페트벽 코팅, 자동차등의 화염방지제로서 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 브롬계 난연제는 PBBs(polybrominated biphenyls), PBDEs(Table 1) 및 TBBPA(tetrabromo-bisphenol A)등 세 종류가 대표적이며, 이중 PBBs는 이미 1970년대부터 발암성과 간독성이 확인되어 사용이 금지되었다. PBDEs는 잠재적인(potential) 난

분해성 유기염소계 화합물(Persistent Organic Pollutants: POPs)로 퇴적물, 육류, 어패류, 실내 공기, 혈액등 다양한 환경에서 검출되고 있다. PBDEs는 PCBs(polychlorinated Biphenyls)와 유사하게 환경에 확산되어 잘 분해되지 않는 잔류성, 난분해성 화합물이다. 또한 PBDEs는 높은 지용성(lipophilicity) 때문에 환경 중 생체시료에 잘 축적되며, 포유 동물조직에서는 조직 분해와 신진 대사가 상대적으로 적거나 느린 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> PBDE 함유제품(이하 technical mixture)은 penta-BDE, octa-BDE, deca-BDE technical mixture의 세 종류이며 이중 deca-BDE technical mixture는 97%가 deca-BDE이고 3% 정도가 nona-BDE이며, penta-BDE technical mixture는 BDE-47, -99, -100이 각각 37%, 35%, 6.8%이며 나머지는 BDE-17, 28, 49, 66, 85, 138, 153, 154로 구성되어 있다. 저 브롬화 화합물인 tetra-BDE와 penta-BDE는 상대

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: hgyeo@smba.go.kr  
Tel: 033-260-1631

Fax: 033-260-1639

**Table 1.** PBDE standards and formula

IUPAC No.	PBDE	IUPAC No.	PBDE
3	4-Mono-BDE(BDE 3)	126	3,3',4,4',5-Penta-BDE(BDE 126)
7	2,4-Di-BDE(BDE 7)	138	2,2',3,4,4',5'-Hexa-BDE(BDE 138)
15	4,4'-Di-BDE(BDE 15)	153	2,2',4,4',5,5'-Hexa-BDE(BDE 153)
17	2,2',4-Tri-BDE(BDE 17)	154	2,2',4,4',5,6'-Hexa-BDE(BDE 154)
28	2,4,4'-Tetra-BDE(BDE 28)	156	2,3,3',4,4',5-Hexa-BDE(BDE 156)
47	2,2',4,4'-Tetra-BDE(BDE 47)	183	2,2',3,4,4',5',6-Hepta-BDE(BDE 183)
49	2,2',4,5'-Tetra-BDE(BDE 49)	184	2,2',3,4,4',6,6'-Hepta-BDE(BDE 184)
66	2,3',4,4'-Tetra-BDE(BDE 66)	191	2,3,3',4,4',5,6-Hepta-BDE(BDE 191)
71	2,3',4',6'-Tetra-BDE(BDE 71)	196	2,2',3,3',4,4',5,6'-Octa-BDE(BDE 196)
77	3,3',4,4'-Tetra-BDE(BDE 77)	197	2,2',3,3',4,4',6,6'-Octa-BDE(BDE 197)
85	2,2',3,4,4'-Penta-BDE(BDE 85)	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nona-BDE(BDE 206)
99	2,2',4,4',5-Penta-BDE(BDE 99)	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nona-BDEr(BDE 207)
100	2,2',4,4',6-Penta-BDE(BDE 100)	209	Deca-BDE(BDE 209)
119	2,3',4,4',6-Penta-BDE(BDE 119)		

적으로 고 브롬화 화합물보다 생물 농축이 잘 되는데 이는 생체내에서 고 브롬화 화합물의 분해 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 또한 deca-BDE는 실험실에서 고농도로 노출된 경우 암 유발 가능성이 보고되었으며,<sup>3)</sup> octa-BDE와 penta-BDE는 deca-BDE보다 내분비계, 신경계, 생식기 등의 독성을 더 많이 미치는 것으로 알려졌다. 최근까지 PBDEs와 같은 브롬계 화합물은 환경 중에 대량으로 배출됨에 따라 대기, 토양, 수질 및 인체에서도 검출되고 있는 실정이다. 그래서 미국 캘리포니아주에서는 2008년까지 PBDEs 폐지법안을 통과시킬 전망이며 penta- 및 octa-BDE 사용금지 입법화를 제안하였다. 또한 스웨덴 국립 화학물질 협회는 모든 PBDE 물질을 금지 시키기를 요구하고 있으며, 유럽 연합은 전자 폐기물과 전기 기기의 폐기물 처리에 대한 강력한 규제를 시행하고 있다. 우리나라는 1999년 PBBs를 제조·수입 또는 사용금지 하였으나, PBDEs에 대해서는 2001년 8월 27일부터 환경표지(환경마크) 제도를 통하여 물질사용을 간접규제하고 있는 실정이다.

이처럼 선진국에서는 PBDEs에 대한 환경 매트릭스(대기, 토양, 퇴적물, 수계)에서의 농도 및 거동 특성을 다양하게 파악하고 있으며 동물 및 어패류 실험을 통한 인체 유해성 평가를 지속적으로 연구하고 있다.<sup>4~9)</sup> 그러나 현재 국내에서 환경 중 PBDEs에 대한 연구는 극히 미진한 상태를 감안할 때 향후 국제적인 PBDEs에 대한 생산 및 사용규제에 대처

하기 위해서는 우리나라 환경매체에서 PBDEs의 오염도 현황 및 관리대책을 강구해야 할 것이다. 이에 본 연구는 우리나라 전역에 자생하고 상록수로서 전 세계적으로 골고루 분포되어 있는 소나무 잎을 선정하여 소나무 잎에 침착된 PBDEs의 지역별 농도, technical mixture와의 관련성 및 발생원을 평가하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 측정지점 특성

측정지점은 총 7곳으로 서울, 경기도 안성, 충청북도, 대구광역시, 울산광역시, 부산광역시 및 배경지역으로 충남태안군의 파도리 지점이며 동일종의 1년생 소나무 잎을 각 측정지점별로 5그루 선정하여 채취하였다. 측정지점별 위치 및 특징은 Table 2에 나타내었다.

### 2.2. 시료채취 및 전처리

소나무 잎의 전처리 방법은 채취한 소나무 잎 35 g과 헥산(hexane): 아세톤(acetone) (4:1 v/v) 혼합용매 100 mL를 250 mL 갈색병에 넣고 이때 농도보정 및 회수를 산정을 위해 시료에 surrogate로 <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-labelled PBDEs를 spike하였다.

**Table 2.** Characteristics of sampling sites

Site	Location	Characteristics
Seoul(SE)	Mojindong Kwangjin-gu	Residential, Commercial Area
Gyeonggi-do(AS)	Sekjung-dong Ansong-si	Residential, Commercial, Agricultural Area
Chuncheong-do(CJ)	Haengjungdong Chungju	Industrial Area
Daegu(DG)	Daemoung-dong Nam-gu	Residential, Commercial Area
Ulsan(US)	Yeochun-dong Nam-gu	Industrial Area
Busan(BS)	Kamman-dong Nam-gu	Reclaimed land, Sea side Area
Chungcheong-do(PDR)	Padori Taean-gun	Background area, Sea side Area

시료는 초음파 추출기에서 2시간 연속추출 후 추출액을 250 mL 플라스크로 옮긴 다음, 다시 hexan: 아세톤(4:1 v/v) 혼합용매 100 mL를 가하여 1시간 더 추출하여 추출액을 합한 후 회전증발농축기(rota-evaporator: BUCHI社, R-124)에서 45°C에서 2~3 mL까지 농축하였다. 농축된 시료는 분석 시 방해물질로 작용하는 지질 및 엽록소를 제거하기 위하여 다층(multi-layer) 실리카 칼럼을 통과시켰다. 실리카 칼럼 하단부터 중성실리카(neutral silica) 0.6 g, 알칼리 실리카(KOH coated silica) 1 g, 중성 실리카 0.6 g, 44% 산성실리카(acidic silica) 3 g, 22% 산성실리카 3 g, 중성 실리카 0.6 g, 질산은 실리카(AgNO<sub>3</sub> coated silica) 3 g, 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Dulksan社, GR grade) 6 g 넣은 다음 hexan 30 mL로 충전 물질을 세척한 후 시료를 넣고 hexan: 디클로로메탄(9:1 v/v) 100 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) 컬럼으로 다시 정제하였다. Bio-Bead (Bio-RAD社, 152-2750)가 충전된 GPC 컬럼은 hexan: 디클로로메탄(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) 25 µL를 spike한 다음 hot plate 위에서 질소로 최종부피를 25 µL까지 증발시킨 후 HRGC/HRMS(high resolution mass spectrometry, Hewlett-Parkard 6890II/JMS-700)을 이용하여 PBDEs를 분석하였다(Table 3).

2.3. 정도관리

PBDEs의 정도관리를 위해서 회수율 실험(recovery analysis), 중복실험(duplicate analysis) 및 표준시료의 선형성평가(regression analysis)등을 실시하였다. 회수율 실험은 시료의 전처리 과정(시료의 추출, 농축 및 정제)에서 필연적으로 수반되는 시료의 손실을 보정하기 위해 8종의 PBDEs surrogate (<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-labelled PBDEs)을 이용하여 시료의 전처리 과정과 동일한 조작을 행한 후 분석된 농도와 spike한 농도를 비교하여 회수율을 산정하였다. PBDEs surrogate의 회수율은 각각

Table 3. Analytical conditions of PBDEs with HRGC/HRMS

Instrument	Analytical conditions
Column	DB-5MS capillary column length 15 m × 0.25 mm, film thickness 0.1 µm
Inlet	Splitless
Aux temp.	280 °C
Injection volume	2 µL
Temp. program	110 °C for 5 min. 40 °C/min. to 200 °C, 200 °C for 5.5 min. 10 °C/min. to 325 °C, 325 °C for 5 min
Carrier gas	He(99.9999%)
Total run time	32 min.

BDE-3(116%), BDE-15(147%), BDE-28(149%), BDE-47(130%), BDE-99(130%), BDE-153(137%), BDE-154(126%) 및 BDE-183(100%)로 평균 129%로의 회수율을 보였다. 소나무 잎을 무작위로 2회씩 추출하여 중복실험을 하였고 각각의 시료에서 검출된 PBDEs 동질체에 대한 회귀분석을 행한 결과, 결정계수(R<sup>2</sup>) 및 회귀식의 기울기가 각각 0.99(p < 0.001), 0.69 (p < 0.05)를 나타내었다. 또한 PBDEs 표준물질(calibration standard) 26종을 7단계로 희석하여 선형성을 파악한 결과 회귀식의 기울기가 0.991(BDE 85) - 1.000(BDE 126, 196, 207)로 나타났다. PBDEs의 검출한계인 LOD(limit of detection)는 예상되는 검출한계의 1.5배 정도로 조제하여 6회 반복 분석한 표준물질의 농도의 평균에 표준편차의 3배를 곱해서 산정하였다(LOD = 평균 + 3 × 표준편차). 그 결과 식물 중 PBDEs 동질체별 LOD는 0.08(BDE-7,-17,-28) - 10 pg/g dry weight (DW)(BDE-209)이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PBDEs의 농도

3.1.1. PBDEs 평균농도

Fig. 1은 7곳의 소나무 잎에 침착된 PBDEs의 평균농도[Log (pg/g DW)]를 상자도표화 한 것이다. PBDE 표준물질 26종 중 검출된 congeners의 수는 각각 청주 21종, 서울과 안성 20종, 대구와 울산 19종, 부산 18종 및 파도리 7종으로 나타났다. 특히 파도리 채취지점은 저분자 PBDEs(di-BDE, tri- 및 tetra-)와 BDE-209를 제외하고는 중간정도의 분자량을 가진 homologs(penta-, hexa-, hepta-, octa- 및 nona-BDE)는 검출되지 않았다. 7곳의 측정지점의 PBDEs 평균농도 ± 표준편차는 19,010 ± 33,440 pg/g DW로 각 지역별로 농도 차이를 보였다. PBDE congeners의 평균농도는 BDE-209가 17,278 ± 32,090 pg/g DW로 최대를 BDE-17이 7.8 ± 5.8 pg/g DW로 최소를 나타내었다. 특히 deca-BDE technical mixture의 구성 물질로 알려진 deca-BDE, nona-BDE, octa-BDE의 평균농도와 penta-BDE technical mixture의 구성 물질로 알려진 BDE-47, -99, -100의 평균농도가 다른 congeners에 비해 높게 나타났다. 이는 국내에 수입된 브롬계 난연제 PBDEs의 사용량과 밀접한 관련성을 가질것으로 판단되었다. 그 결과, 국내에 수입된 브롬계 난연제(TBBPA, PBDEs등)의 양은 1996년 31,000톤, 1997년 39,000톤, 1998년 38,000톤, 1999년 45,000톤, 2000년 53,000톤, 2001년 46,000톤, 2002년 55,000톤, 2003년 58,000톤, 2004년 69,000톤으로 최근 10년간 국내의 브롬계 난연제 수입량은 대략 100% 이상 증가하였다.<sup>10)</sup> 이 브롬계 난연제의 수입량 중(2003년자료) PBDEs가 차지하는 비율은 19.3%(deca-BDE), 0.1%(penta-BDE) 및 0.5%(octa-BDE)로 나타났으며, TBBPA가 36.5%로 가장 많고 기타 브롬화난연제가 15.7%으로 조사되었다.<sup>10)</sup> 즉, 국내에 자생하는 소나무 잎에서 deca-BDE가 다른 PBDE homologs에 비해 높게 나타난 것은 국내 브롬계 난연제의 수입량에 따른 사용량이 다른 technical mixture(penta-BDE와 octa-BDE)에 비해 많았기 때문으로 판단된다.

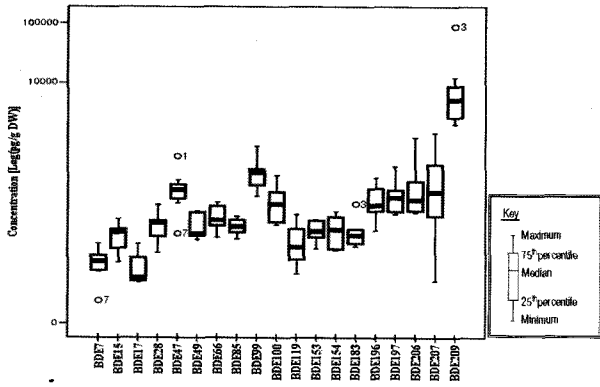


Fig. 1. Mean concentration of PBDE congeners in pine needles for 7 sites.

[mild outlier: <sup>1)</sup> Seoul, <sup>3)</sup> Chungju, <sup>7)</sup> Padori]

3.1.2. ΣPBDE 농도와 BDE-209 농도

ΣPBDE(ΣPBDE: 총 PBDEs 중 BDE-209를 제외한 나머지 congeners를 합한 농도)와 BDE-209의 농도는 청주에서 최대 농도를 보였으며 최소농도는 파도리 지점에서 나타났다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 파도리 지점의 경우 우리나라 배경농도지역으로 PBDEs에 관련된 특별한 점오염원이 없는 곳인 반면 청주지역은 H사 반도체공장, L사 정유공장 등 PBDEs의 잠재적인 발생원으로 평가되는 곳이 존재하기 때문이다. Fig. 2는 각 측정지점별 ΣPBDE 농도와 BDE-209 농도와의 상관관계를 나타낸 것이다. 두 성분의 농도는 지수(exponential)적으로 증가하고 있으며 매우 유의한 결과( $r = 0.92, p < 0.01$ )를 보였다. 이는 Bezares-Cruz 등<sup>(1)</sup>이 실제 대기에서 햇빛(solar radiation)을 이용하여 핵산속의 BDE-209에 대한 광분해 실험을 행한 결과, nona-BDE에서부터 tetra-BDE까지 다양한 congeners들이 21종 검출되었다. 이처럼 본 연구에서 소나무 잎 중 BDE-209의 농도가 높다는 것은 BDE-209의 광분해 산물도 같이 증가할 수 있다는 것을 의미한다. 그러므로 소나무 잎 중 BDE-209의 농도가 높은 지역일수록 ΣPBDE의 농도도 같이 증가하고 있음을 확인 할 수 있다. BDE-209와 ΣPBDE의 상관성은 Chen 등<sup>(2)</sup>이 대기를 대상으로 연구한 결과에서도 유의( $r = 0.99, p < 0.01$ )하게 나타났다.

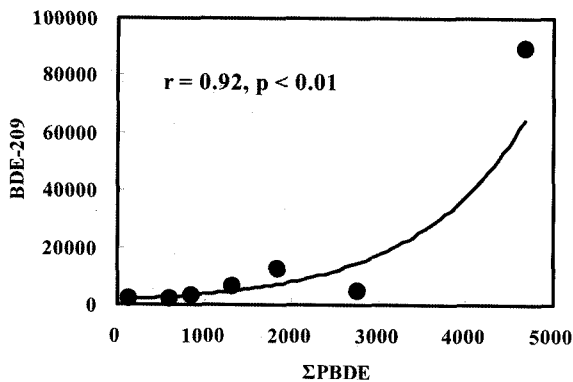


Fig. 2. Pearson's correlation coefficient between ΣPBDE and BDE-209.

3.2. PBDE homologs와 congeners 농도 특성

3.2.1. homologs 농도특성

Table 4는 측정지점 별 PBDE homologs의 농도를 나타낸 것이다. 서울지점의 PBDE homologs 농도는 deca- > penta- > tetra- > octa- > nona- > hexa- > tri- > di- > hepta-BDE, 안성지점은 deca- > nona- > penta- > octa- > tetra- > tri- > hexa- > di- > hepta-BDE, 청주지점은 deca- > nona- > octa- > penta- > tetra- > hepta- > hexa- > tri- > di-BDE, 대구지점은 deca- > penta- > nona- > tetra- > octa- > hexa- > tri- > di- > hepta-BDE, 울산지점은 deca- > penta- > tetra- > nona- > octa- > hexa- > tri- > di- > hepta-BDE, 부산지점은 deca- > penta- > tetra- > octa- > tri- > hexa- > di- > hepta- > nona-BDE, 마지막으로 파도리지점은 deca- > tetra- > tri- > di-BDE 순으로 높은 농도를 보였다. Deca-BDE는 모든 측정지점에서 최대농도를 보였으며 hepta-BDE와 di-BDE는 대부분의 지점에서 최소농도를 나타내었다. 또한 측정지점 별 농도분율(%)을 살펴본 결과, 서울지점은 deca-BDE, penta-, tetra-가 각각 65%, 16%, 10%이고, 안성지점은 deca-BDE와 nona-가 각각 87%, 5%이고, 청주지점은 deca-BDE가 95%이고, 대구지점은 deca-, penta-, nona-BDE가 각각 83%, 6%, 5%이고, 울산지점은 deca-, penta-, tetra-, nona-BDE가 각각 79%, 7%, 5%, 5%이고, 부산지점은 deca-, penta-, tetra-, octa-BDE가 각각 79%, 7%, 5%, 5%이고, 파도리지점은 deca-BDE가 95%를 나타내었으며 그 이외의 homologs는 5% 미만의 농도 분율을 보였다. 특히 deca-BDE의 측정지점별 농도 분율은 65%에서 95%까지 높게 나타났다.

고분자 homologs[high brominated homologs(hepta-BDE ~ deca-BDE)]는 HBHs로 표시하고 저분자 homologs[low brominated homologs(di-BDE ~ hexa-BDE)]는 LBHs로 표시하여 고분자와 저분자 PBDEs의 특성을 파악하고자 하였다. PBDE homologs 중 hepta-, octa-, nona-, deca-BDE는 청주지점에 최대를 나타낸 반면, di-BDE에서 hexa-BDE homologs는 서울지점에서 최대농도를 보였다. 또한 파도리 지점은 모든 homologs가 최소농도를 나타내었다. 각 측정지점간 고분자 homologs [high brominated homologs(hepta-BDE ~ deca-BDE): 이하 HBHs]와 저분자 homologs[low brominated homologs(di-BDE ~ hexa-

Table 4. Concentrations of PBDE homologs in each site

Homologs (pg/g DW)	SU	AS	CJ	DG	US	BS	PDR
Di-BDE	60.72	50.37	50.48	36.61	19.59	28.44	9.95
Tri-BDE	100.50	65.15	54.19	52.69	26.95	32.75	16.58
Tetra-BDE	756.23	248.08	406.46	231.74	202.32	142.97	91.65
Penta-BDE	1236.66	425.21	613.76	485.69	284.52	194.43	
Hexa-BDE	116.33	59.03	105.66	65.69	43.56	30.91	
Hepta-BDE	33.90	24.78	125.96	28.19	19.44	16.93	
Octa-BDE	253.21	316.77	653.94	141.70	124.22	137.66	
Nona-BDE	200.91	650.10	2657.54	267.95	127.59	3.70	
Deca-BDE	5185.36	12415.60	89598.78	6320.88	3218.31	2163.93	2041.81
Sum	7943.81	14255.10	94266.77	7631.12	4066.48	2751.72	2160.00

BDE): 이하 LBHs]의 평균 농도 분율(%)은 각각 88%, 12%로 HBHs가 LBHs에 비해 7배 정도 높았다. 특히, 서울지점에서 LBH의 농도 분율은 29%로 다른 지점의 농도 분율인 6%(안성), 1%(청주), 11%(대구), 14%(울산), 16%(부산) 및 5%(파도리)에 비해 2배에서 29배까지 높게 나타났다. 이처럼 서울지점에서 LBHs의 농도 분율이 높게 나타난 것은 penta-BDE technical mixture인 Bromkal 70-5DE, DE-71의 사용량이 타 지점에 비해 높았기 때문으로 추측된다. 즉, Bromkal 70-5DE와 DE-71의 조성은 penta-BDE(BDE-99, BDE-100), tetra-BDE(BDE-47) 및 hexa-BDE(BDE-153, -154)로 구성되어 있으며 위 성분들이 85%(Bromkal 70-5DE)와 98%(DE-71)로 대부분을 차지한다. 그러므로 서울지점에서 특히 tetra-BDE와 penta-BDE의 농도 분율이 높게 나타난 것은 위의 technical mixture의 사용과 관련성이 있을 것으로 판단된다. 또한 서울지점에서 deca-BDE의 햇빛(sunlight)에 의한 광분해율이 타 지점에 비해 높게 나타나 LBHs의 생성량을 증가시킨 것으로 판단된다.<sup>11,13</sup> 총 PBDEs의 평균농도와 homologs의 상관분석 결과, HBHs(hepta-, octa-, nona-, 및 deca-BDE)와 총 PBDEs의 상관계수는 0.96 이상으로 유의한( $p < 0.001$ ) 값을 나타내어 HBHs가 총 PBDEs의 농도를 좌우하는 지시자(predictive indicator)임을 확인 할 수 있었다.<sup>14</sup>

측정지점 간 PBDE homologs 농도의 상관분석 결과, 모든 측정지점에서 homologs 간 상관계수가 유의한 수준( $r > 0.97$ ,  $p < 0.01$ )을 보였다. 이는 Shim 등<sup>15</sup>이 우리나라 전역에 자생하는 소나무 잎을 채취하여 PCBs homologs 간의 상관 분석을 한 결과와 일치하였다. 또한 Chen 등<sup>12</sup>이 South China의 Guangzhou시 [공업지역 2곳, 도시지역 1곳 및 배경지역(city background site) 1곳]에서 대기 중 PBDEs의 성분별 상관분석을 행한 결과와도 유사하였으며 이는 technical mixtures(penta-, octa- 및 deca-BDE)를 구성하는 성분들이 대기 중 발생원으로 작용하였기 때문으로 판단된다. 즉, 본 측정지점들의 지역 특성차이에도 불구하고 소나무 잎에 침착된 homologs의 농도 프로파일이 유사하게 나타난 것은 국내에서 사용 중인 PBDE technical mixtures가 유사한 조성을 가지고 있으며 이 성분들이 계속적으로 국내 환경 전역에 유입되고 있음을 시사한다.

3.2.2. Congeners 프로파일 및 잠재적인 오염원 평가

Fig. 3은 Bromkal 70-5DE(technical mixture)의 조성 분율(%)과 소나무 잎에 침착된 동일성분의 분율(%)과의 상관성을 나타낸 것이다. Sjodin 등<sup>16</sup>은 Bromkal 70-5DE의 조성 분율(%)를 조사하였는데 그 결과 BDE-47(37%), BE-99(35%), BDE-100(6.8%), BDE-153(3.9%), BDE-154(2.5%), BDE-85(1.6%), BDE-138(0.41%), BDE-66(0.22%), BDE-28(0.11%), BDE-17(0.022%)로 보고하였다. 본 연구에서 조사한 소나무 잎 중 위 성분의 평균 분율±표준편차(BDE-17, BDE-28, BDE-47성분만 검출되어 파도리 지점 측정자료는 제외)은 BDE-47(24.1±2.96%), BDE-99(37.9±4.24%), BDE-100(11.8±1.94%), BDE-66(6.8±1.90%), BDE-28(5.5±1.40%), BDE-85(4.9±

1.52%), BDE-153(4.1±1.16%), BDE-154(4.0±0.90%), BDE-17(1.1±0.75%)로 Bromka 70-5DE의 분율과 매우 유사하게( $p < 0.01$ ) 나타났다. 즉, penta-BDE의 대표적인 technical mixture로 알려진 Bromkal 70-5DE<sup>9,16</sup>의 조성 분율과 본 연구에서 조사한 소나무 잎 중의 분율은 매우 유사( $p < 0.01$ )하였다. 이는 PBDEs의 발생원에서부터 대기를 통해 소나무 잎으로 침착되는 이동 프로세스가 PBDE congeners에 대해 대체로 유사하게 영향을 준 것으로 판단된다.<sup>17</sup> 또한 Bromkal 70-5DE에서 BDE-47 : BDE-99는 1 : 1로 나타난 반면 본 연구에서는 1 : 1.6으로 다소 차이를 보였다. 이는 BDE-47의 소나무 잎 중 농도가 상대적으로 감소하였고 그 이외의 다른 PBDE congeners들이 증가했음을 의미한다. 이는 technical mixture를 포함한 외부공기의 이동에 의한 유입이나 혹은 Bromkal 70-5DE 이외의 technical mixture 사용(DE-71)에 따른 영향으로 판단된다. Deca-BDE의 technical mixture(DE-83)의 조성 분율은 BDE-206(4%), -207(3%), -208(1%) 및 -209(92%)로 본 연구에서 조사한 평균 분율인 BDE-206(2±0.4%), BDE-207(2±1.1%) 및 BDE-209(97±1.7%)로 표준물질이 없는 BDE-208을 제외하면 유사한( $p < 0.01$ ) 분율을 보였다. 또한 octa-BDE의 technical mixture(DE-89)의 조성 분율은 BDE-153(4.3%), -154(0.3%), -166(0.5%), -183(25%), -190(1.2%), -196(7.8%), -197(31%), -198/203(4.5%), -206(1.2%), -207(24%)로 본 연구에서 조사한 평균 분율인 BDE-153(6.0±3.3%), -154(5.9±3.5%), -183(5.2±2.4%), BDE-196(17.0±10.3%), -197(21.5±10.3%), -206(18.4±11.7%) 및 -207(26.0±15.0%)로 DE-89와 본 연구의 상관계수는 0.41로 유의한( $p = 0.367$ ) 값을 나타내지 못했다. 특히 BDE-183은 technical mixture(octa-BDE)의 maker congener<sup>3</sup>로 본 연구의 농도 분율이 DE-89의 조성 분율에 비해 5배 정도 낮게 나타났는데 이는 최근 octa-BDE technical mixture의 사용량이 급격히 감소했다는 것을 시사한다.<sup>10</sup> 이상에서 살펴본 바와 같이 소나무 잎 중 침착된 주요 congeners는 BDE-47, -99, -100, -206, -207 및 -209로 penta-BDE와 deca-BDE의 technical mixture가 주요한 발생원으로 판단된다. 그러나 BDE-209와 BDE-47, -99,

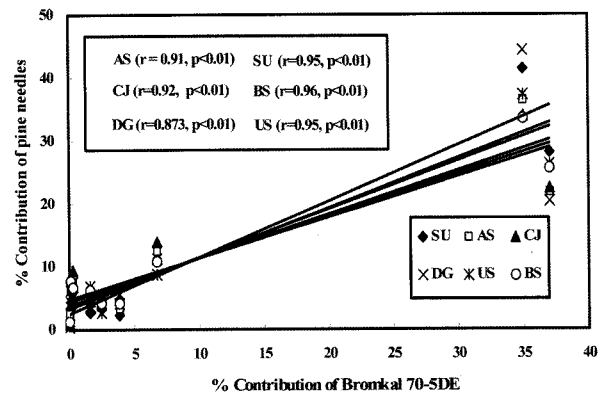


Fig. 3. Congener contributions and pearson's correlation between bromkal 70-5DE(technical mixture) and relative abundances in pine needles.

-100의 상관계수(r)는 각각 0.104(p = 0.825), 0.001(p = 0.999) 및 0.183(p = 0.729)로 유의한 상관성을 보이지 않았다. 이는 BDE-47, -99, -100이 포함된 penta-BDE technical mixture 경우 2004년 이후에 유럽을 중심으로 사용이 금지되어 1차 발생원(primary source) 보다는 2차발생원(secondary source)의 영향이 큰 반면 deca-BDE technical mixture가 현재까지도 계속적으로 사용하기 때문에 2차발생원보다는 1차발생원의 기여가 크게 나타나 이로인해 deca-BDE(BDE-209)와 penta-BDE(BDE-47, -99, -100) 간의 상관성이 낮게 평가된 것으로 판단된다.<sup>18)</sup>

3.2.3. 소나무 잎, 대기, 토양에서 PBDE congeners 패턴

대기 중 PBDEs에 관한 논문은 다소 존재하나 토양 특히 식물에 관한 논문은 거의 전무한 상태이다(Hassanin et al., 2005). 그래서 Fig. 4는 Jaward 등<sup>19)</sup>이 passive air sampler (polyurethane form disk)를 이용하여 국내 15곳의 대기 중에서 검출된 PBDE congeners(BDE-17, -28, -47, 49, 99, 100)의 분율과 technical mixture(penta-BDE)인 Bromkal 70-5DE16), DE-7120) 및 본 연구의 분율을 비교 한 것이다. 소나무 잎 중에 침착된 congeners 프로파일은 대기 중 congeners의 농도 및 조성을 반영하고 또한 대기 중 congeners는 사용한 technical mixture(Bromkal 70-5DE, DE-71)의 사용량 및 구성 성분에 영향을 받는다.<sup>18,21)</sup> 즉, 소나무 잎에 침착된 congeners는 각각의 congeners별 물리·화학적 특성(증기압, 분배계수) 보다는 발생원의 강도 및 사용한 technical mixture에 의해 좌우됨을 알 수 있다. 그 결과 소나무 잎과 매트릭스(대기, 토양) 및 technical mixtures(Bromkal 70-5DE, DE-71)에서 동시에 검출된 congeners간 상관계수(r)는 각각 0.66(대기), 0.98(토양), 0.89(Bromkal 70-5DE), 0.98(DE-71)로 유의한(p < 0.01) 값을 보였다. 그러나 BDE-47과 BDE-99의 분율이 매트릭스 별로 다소 차이를 보였는데, 대기에서는 BDE-47이 BDE-99보다 높은 분율을 보인 반면 토양과 소나무 잎에서는 대기와 반대의 분율을 보였다. 이는 BDE-47이 토양이나 소나무 잎에서 분해율이 대기 보다는 상대적으로 빠르기 때문으로 판단된다.<sup>18)</sup>

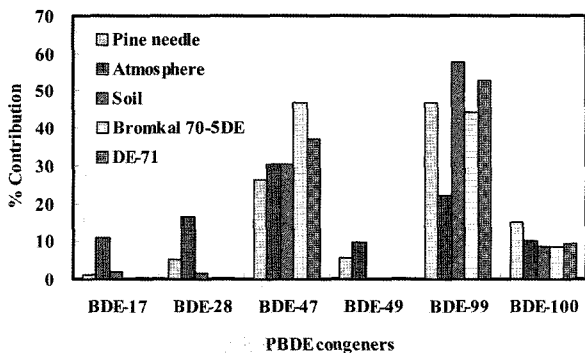


Fig. 4. Comparison of the congener profile in the penta-BDE mixture(Lee et al., 2004; Hassanin et al., 2004, air (Jaward et al., 2005), soil(Hassanin et al., 2004), pine needle(this study).

4. 결론

본 연구는 우리나라 전역에서 자생하는 동일종의 소나무 잎을 채취하여 소나무 잎에 침착된 PBDEs의 조성, 농도 분포 및 발생원을 평가하고 여러 문헌을 통한 대기, 토양 등과의 관련성을 살펴보았다.

- 1) 총 PBDEs의 평균농도는 19,010 ± 33,440 pg/g DW로 채취지점별로 농도편차가 크게 보였는데 이는 지역별 발생원 강도와 technical mixture의 사용량을 반영한 것으로 판단된다.
- 2) PBDEs congener 중 최대 농도 분율을 보인 것은 deca-BDE로 측정지점별 총 PBDEs 농도의 65%(서울지점)에서 95%(청주지점)까지 높게 나타나 PBDEs의 주요 성분임을 확인하였다.
- 3) BDE-209와 BDE-47, -99, -100의 상관계수(r)는 모두 유의한 상관성을 나타내지 않았는데 이는 penta-BDE technical mixture의 경우 2차 발생원 영향이 큰 반면 deca-BDE technical mixture의 경우 1차 발생원의 영향이 크게 나타났기 때문으로 판단된다.

참고문헌

1. Bromine Science and Environmental Forum[BSEF],(2001).
2. International Program on Chemical Safety[IPCS],(1994).
3. National Toxicology Program[NTP],(1996).
4. Stefan Voorspoels, Adrian Covaci, Paul Schepens, "Polybrominated Diphenyl Ethers in Marine Species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary: Levels, Profile, and Distribution," *Environmental Science and Technology*, **37**, 4338 ~ 4357(2003).
5. Zegers Bart N., Wilma E. Lewis, Kees Booij, Rienk H. Smittenberg, Wim Boer, Jacob De Boer, Jan P. Boon, "Levels of Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants in Sediment Cores from Western Europe," *Environmental Science and Technology*, **37**, 3803 ~ 3807(2003).
6. Hale C. Robert, Mehran Alaei, Jon B. Manchester-Neesvig, Heather M. Stapleton, Michael G. Ikonomou: "Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the North American environment," *Environmental International*, **29**, 771 ~ 779(2003).
7. Couin, T., Thomas, G. O., Cousins, I., Barber, J., Mackay, D., Jones, K. C., "Air-Surface Exchange of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls," *Environmental Science and Technology*, **36**, 1426 ~ 1434 (2002).
8. Rice, C. P., Chernyak, S. M., Begnoche, L., Quintal, R., Hickey, J., "Comparison of PBDE composition and concentration in fish collected from Detroit River, MI

- and Des Planines River, IL,” *Chemosphere*, **49**, 731~737(2002).
9. Choi, J. W., Jun, O., Kimiyoshi Kitamura, Shunji Hashimoto, Hiroyasu Ito, Noriyuki Suzuki, Shin-ichi Sakai, Masatoshi Morita: Modified clean-up for PBDD, PBDF and PBDE with an active carbon column- its application to sediments, *Chemosphere*, **53**, 637~643(2003).
  10. www.cischem.com/infor\_serv/flameretardants\_report.asp., “최근 국내 및 세계의 난연제(Flame Retardant) 시장 및 환경규제 현황 보고서.”
  11. Bezares-Cruz, J., Jafvert, C. T., Hua, I., “Solar photodecomposition of decabromodiphenyl ether. products and quantum yield,” *Environmental Science and Technology*, **38**, 4149~4156(2004).
  12. Chen Lai-Guo, Bi-Xian Mai, Xin-Hui Bi, Shejun Chen, Xin-Ming Wang, Yong Ran, Xiao-Jun Luo, Guo-Ying Sheng, Jia-Mo Fu, Eddy Y. Zeng, “Concentration Levels, Compositional Profiles and Gas-Particle Partitioning of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Atmosphere of an Urban City in South China,” *Environmental Science and Technology*, **40**, 1190~1196(2006).
  13. Soderstrom, G, Sellstrom, U., de Wit, C. A., Tysklind, M., “Photolytic debromination of decabromobiphenyl ether(BED-209),” *Environmental Science and Technology*, **38**, 127~132(2004).
  14. Kim, B. H., Michael, G., Ikonomou., Lee, S. J., Kim, H. S., Chang, Y. S., “Concentration of polybrominated dephenly ethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran, and polychlorinated biphenyls in human blood samples from Korea,” *Science of the Total Environment*, **336**, 45~56(2005).
  15. Yong, S. I., Yeo, H. G., Choi, M. K., Kim, T. W., Chun, M. Y., “Spatial Distribution of PCBs Using Pine Needles,” *Korean Society of Environmental Engineering*, **24**, 2227~2237(2002).
  16. Sjodin, A., Jakobsson, E., Kierkegaard, A., Marsh, G., Sellstrom, U., *J. Chromatogr. A.*, **822**, 83~89(1998).
  17. Hassanin, A., Knut, B., Sandra, N. M., Eiliv, S., Gareth, O. M., Kevin, C. J., “PBDEs in European Background Soil: Levels and Factors controlling Their Distribution”, *Environmental Science and Technology*, **38**, 738~745(2004).
  18. Schure, A. F. H. Cecilla Agrell, Alma Bokenstrand, Jeanette Sveder, Per Larsson, Bart N. Zegers, “Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant II: atmospheric deposition,” *Atmospheric Environment*, **38**, 5149~5155(2004).
  19. Jaward, F. M., Nick, J. F., Tom, Harner, Andrew, J. Sweetman, Kevin, C. Jones, “Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine pesticides across Europe,” *Environmental Science and Technology*, **38**, 34~41(2004).
  20. Hoh Eunha, Hites R. A., “Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of the East-Central United States,” *Environmental Science and Technology*, **39**, 7794~7802 (2005).
  21. Lee, R. G., Tomas, G. O., Jones, K. C., “PBDEs in the atmosphere of three locations in western Europe,” *Environmental Science and Technology*, **38**, 699~706(2004).