

## 대기 중 폴리브롬화디페닐에테르의 소나무 잎, 소나무 껍질 및 토양으로의 침착 특성

천만영<sup>†</sup>

환경대학교 환경공학과

### Depositional Characteristics of Atmospheric PBDEs on Pine Needles, Bark and Soil

Man Young Chun<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Hankyong National University, Anseong 456-749, Korea

#### ABSTRACT

**Objective:** This study was carried out in order to determine the depositional characteristics of pine needles, pine bark, and soil used as a passive air sampler (PAS) for atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs).

**Methods:** All three media were sampled from the same site. The PBDE concentrations were analyzed by HRGC/HRMS, and the lipid contents were measured using the gravimetric method by *n*-hexane extraction.

**Results:** The total PBDE concentration was the highest in soil (22,274.57 pg/g dry), followed by pine bark (20,266.39 pg/g dry), and then pine needles (7,380.22 pg/g dry). Pine needles contained the highest lipid contents (21.31 mg/g dry), whereas soil (10.01 mg/g dry), and pine bark (4.85 mg/g dry) contained less. There were poor correlations between lipid content and total PBDE concentrations in the media ( $R^2=0.8216$ ,  $p=0.2814$ ). Congeners BDE 47, 99, 183, 196, 197, 206, 207 and 209 showed peak concentrations. Among these, BDE 206, 207, and 209 are highly brominated PBDEs that exist as particulates in ambient air. They accounted for 81.2% [69.2 (pine needles) - 89.0% (tree bark)] of the concentration and therefore are noted as the main congener of the total PBDEs.

**Conclusions:** It can therefore be concluded that for reducing error by improper sampling, the same species of media should be recommended for use as a PAS for atmospheric PBDEs due to the differences in depositional characteristics.

**Keywords:** Bark, BPBDEs, Lipid contents, PAS, Pine needles, Soil

#### I. 서 론

브롬계 방염제(brominated flame retardants, BFRs) 중 폴리브롬화디페닐에테르(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)는 전기·전자제품, 플라스틱, 섬유, 가구 등의 방염제로 가장 많이 사용되어 왔다.<sup>1-4)</sup> PBDEs는 친유성(lipophilicity)이므로 사람, 동물과 어

패류에 농축되어 내분비계, 신경계 및 생식 독성을 나타내므로 우리나라, EU, 미국과 일본 등에서는 제조와 사용을 금지하거나 관리하고 있으며 2009년 스톡홀름 협약의 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs) 목록에 추가되었다.<sup>1-8)</sup>

PBDEs는 공기, 토양, 수계 및 퇴적물 등 각종 환경 매체에서 난분해성이고 반휘발성 유기화합물

<sup>†</sup>Corresponding author: Department of Environmental Engineering, Hankyong National University, Gyeonggi, 456-749, Korea, Tel: +82-31-670-5172, Fax: +82-31-673-2704, E-mail: mychun@hknu.ac.kr

Received: 21 April 2014, Revised: 29 May 2014, Accepted: 2 June 2014

(semivolatile organic compounds, SOCs)이므로 대기 중에서 가스상과 입자상으로 존재하며 대기를 통하여 장거리 이동되어 전지구적으로 확산되므로 대기 중 PBDEs 농도를 아는 것은 PBDEs의 환경 중으로의 확산과 순환을 이해하는데 매우 중요하다.<sup>2,7-15)</sup>

많은 지역과 전원을 이용할 수 없는 지역의 대기 중 PBDEs 농도를 스크린하기 위해서는 수동시료채취기(passive air sampler, PAS)가 이용된다.<sup>18-24)</sup> PAS 중에는 XAD-2 수지, 폴리우레탄 폼(polyurethane foam, PUF) 및 반투과막 장치(semipermeable membrane devices, SPMDs)를 이용하여 인공적으로 개발된 PAS가 있다. 자연에서 채취하여 사용할 수 있는 PAS로는 나뭇잎, 나무껍질 및 토양 등이 있는데 정확도는 다소 떨어지지만 간편하고 경제적인 이유 때문에 아직도 많이 이용되고 있다.<sup>18)</sup> 그러나 나뭇잎, 나무껍질 및 토양 등은 경제적이고 편리한 반면 시료 선정과 채취 시 대기 중 POPs가 PAS에 침착되는 메카니즘을 무시하고 채취하면 결과에 많은 오류를 가져올 수 있으므로 세심한 주의가 필요하다.<sup>19,28)</sup>

대기 중 POPs가 나뭇잎, 나무껍질 및 토양 등의 PAS에 침착될 때에는 PAS의 지질함량, 표면적 및 표면의 거칠기 등 형태학적 특성에도 관련이 있지만 POPs의 존재형태 즉, 가스상이나 입자상이나에 따라 PAS에 대한 침착메카니즘이 달라지므로 POPs의 대기 중에서의 가스상/입자상 분율에도 크게 의존한다.<sup>19,28)</sup> 천은 대기 중에서 주로 가스상으로 존재하는 폴리염화비페닐(PCBs), 다환방향족 탄화수소(PAHs) 및 다이옥신/퓨란(PCDD/Fs)가 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착되는 메카니즘을 규명한 바 있다.<sup>19,21,23,25-28,32)</sup> 그러나 PBDEs는 PCBs, PAHs와 PCDD/Fs보다 분자량이 더 커서 저브롬화 PBDEs조차 대기 중에서 입자상으로 존재하는 분율이 PCBs, PAHs와 PCDD/Fs에 비하여 훨씬 더 높고 고브롬화 PBDEs는 대부분이 입자상으로 존재한다.<sup>19,24,29-31,37)</sup> 대기 중에서 가스상으로 존재하는 POPs가 나뭇잎, 나무껍질 및 토양 등의 PAS에 침착되는 주된 메카니즘은 건식 가스상 침착이지만 입자상으로 존재하는 POPs는 건식 및 습식 침착(또는 부착)으로 주된 침착 메카니즘이 서로 다르다. PBDEs는 다른 POPs에 비하여 분자량이 커서 대기 중에서 PCBs, PAHs와 PCDD/Fs보다 입자상 분율이 훨씬 높으며 환경 중에는 입자상으로 존재하는 고분자 PBDEs 농도가 대부분을 차지하고

있다.<sup>20-29,32,36-38)</sup> 그러므로 PCBs, PAHs와 PCDD/Fs에 대한 연구결과를 PBDEs에 그대로 적용할 경우 PAS를 사용하여 얻은 대기 중 PBDEs 농도와 분포에 대한 예측한 결과가 사실과 다른 결과를 가져올 가능성이 크다. 그러나 PBDEs의 PAS로 사용되는 나뭇잎, 나무껍질 및 토양에 침착된 PBDEs에 대한 체계적인 연구 결과는 아직 없다.<sup>33,34)</sup>

본 연구는 같은 소나무에서 잎, 나무껍질, 소나무 바로 아래 토양을 채취하여 대기 중 PBDEs가 세 종류의 PAS에 침착되는 특성을 규명함으로써 침착 특성을 무시한 시료 채취에 의한 오류를 줄이는 데에 연구의 목적이 있다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시약

검정곡선 작성을 위하여 사용한 혼합표준용액(BDE-CVS-G : PBDEs mixture), 정제용 내부표준물질(MBDE-MXG : <sup>13</sup>C<sub>12</sub> PBDEs mixture, BDE-28, 47, 99, 153, 154, 183, 197, 207, 209), 실린지 첨가용 내부표준물질(BDE138L : IUPAC No. <sup>13</sup>C<sub>12</sub> BDE-138)은 Wellington Laboratories(Guelph, ON, Canada) 제품을 사용하였고 디클로로메탄, 노말헥산 및 아세톤은 잔류농약 분석급(J.T.Baker, Philipsburg, NJ, USA), 노난(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)은 기체크로마토그래프(GC) 분석용을 사용하였다. 무수 황산나트륨, 수산화칼륨, 질산은, 황산은 GL Sciences Inc.(Tokyo, Japan), 실리카겔(neutral, 70-230 mesh ASTM)는 Merck(Darmstadt, Germany), Gel permeation chromatography(GPC) 칼럼에 사용된 Bio-bead는 Bio Rad사(S-X3, 40-80 μm, Hercules, CA, USA) 제품을 사용하였으며, 모든 시약은 유효중금속분석용을 사용하였다. Table 1은 분석대상 PBDEs 24종의 물리·화학적 특성을 요약한 것이다.

### 2. 시료채취

시료로 사용된 소나무 잎, 소나무 껍질과 토양은 경기도 안성시에 소재하는 환경대학교 내에서 채취하였다. 소나무 잎, 소나무껍질은 같은 소나무(*Pinus densiflora*)에서 채취하였으며 토양은 소나무 바로 아래 반경 1.5 m 이내의 20여 곳에서 표토 2 cm 이내의 토양만을 채취하였다. 소나무 잎은 일년에 한 마

**Table 1.** Selected chemico-physical properties PBDEs

No.	Classification	IUPAC No.	Molecular weight(g/mol)	Log $K_{oa}^{31}$
1	2,2',4-T <sub>3</sub> BDE	17	406.9	9.31
2	2,4,4'-T <sub>3</sub> BDE	28		9.40
3	2,2',4,4'-T <sub>4</sub> BDE	47		10.10
4	2,2',4,5'-T <sub>4</sub> BDE	49		9.89
5	2,3',4,4'-T <sub>4</sub> BDE	66	485.8	10.25
6	2,3',4',6-T <sub>4</sub> BDE	71		10.20
7	3,3',4,4'-T <sub>4</sub> BDE	77		10.46
8	2,2',3,4,4'-P <sub>5</sub> BDE	85	564.7	11.03
9	2,2',4,4',5-P <sub>5</sub> BDE	99		10.96
10	2,2',4,4',6-P <sub>5</sub> BDE	100		10.82
11	2,3',4,4',6-P <sub>5</sub> BDE	119		11.17
12	3,3',4,4',5-P <sub>5</sub> BDE	126		11.39
13	2,2',3,4,4',5'-H <sub>6</sub> BDE	138		643.6
14	2,2',4,4',5,5'-H <sub>6</sub> BDE	153	11.77	
15	2,2',4,4',5,6'-H <sub>6</sub> BDE	154	11.66	
16	2,3,3',4,4',5-H <sub>6</sub> BDE	156	12.04	
17	2,2',3,4,4',5',6-H <sub>7</sub> BDE	183	722.5	12.56
18	2,2',3,4,4',6,6'-H <sub>7</sub> BDE	184		12.50
19	2,3,3',4,4',5',6-H <sub>7</sub> BDE	191		12.85
20	2,2',3,3',4,4',5,6'-O <sub>8</sub> BDE	196	801.4	13.72
21	2,2',3,3',4,4',6,6'-O <sub>8</sub> BDE	197		13.47
22	2,2',3,3',4,4',5,5',6-N <sub>9</sub> BDE	206	880.3	14.36
23	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-N <sub>9</sub> BDE	207		14.39
24	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-D <sub>10</sub> BDE	209		959.2

$K_{oa}$  : coefficient of octanol-air partitioning

디딤 자라는데 이 마디를 참고하여 소나무 잎은 2년생을 채취하였고, 소나무 껍질은 외피에서 약 5 mm를 끌로 벗겨내어 시료로 사용하였다. 소나무 잎은 자라는 위치에 따라 공기의 통풍 정도와 자외선에 노출되는 정도가 차이를 나타내기 때문에 이러한 요소에 의한 오차를 줄이기 위하여 소나무 주변에 장애물이 없어 통풍이 잘되는 곳에서 자라는 소나무에서 잎과 껍질을 채취하였고 또 강우 시 튀어 오르는 토양의 영향을 배제하기 위하여 지상 1-1.5 m 높이의 모든 방향에서 잎과 껍질을 골고루 채취하여 혼합하였다. 소나무 잎은 알루미늄 호일에 싸서 폴리에틸렌 지퍼 백에 넣어 밀봉하였고, 소나무 껍질과 토양은 유리병에 넣고 알루미늄 호일을 덮어 두껍으로 밀봉한 다음 아이스박스에 담아 실험실로 운반한 후 분석 때까지 -20°C 냉동고에 보관하였다. 유리병, 알루미늄 호일과 끌은 노말헥산과 디클로로메탄으로 각각 3회 세척한 것을 사용하였다.

### 3. 시료 추출 및 건조

분석에 사용한 시료의 양은 습무게로 각각 약 20 g - 50 g을 사용하였다. 시료는 셀룰로우스 여과조(thimble, Sigma-Aldrich, size  $\phi$ 43 mm×L123 mm)에 넣고 정제용 내부표준물질용 주입한 후 속슬렛에서 노말헥산:아세톤(4:1 v/v) 혼합용액 250 mL로 약 24 시간동안 추출하였다. 시료의 습/건시료 무게비는 습시료 약 6-12 g을 95°C에서 약 24시간 건조시킨 후 전후 무게 차이를 이용하여 계산하였다. 시료 중 지질의 양은 습/건시료 무게비에 사용한 건조 시료를 셀룰로우스 여과조에 넣고 속슬렛에서 노말헥산으로 약 24시간 추출하여 추출된 용매를 회전증발 농축기에서 농축한 후 시료를 알루미늄 접시에 정량적으로 옮겨 70°C 진공오븐에서 완전히 용매를 휘발시킨 다음 중량법으로 측정하였다. 속슬렛은 시료 추출 전 시료 추출과정과 동일하게 용매로 세척 후 사용하였다.

소나무잎은 아무 전처리 과정 없이 추출하였고 소나무껍질은 스테인레스 파쇄기에 넣고 파쇄시킨 후 체눈크기 2 mm(10 mesh) 스테인레스 체로 쳐서 통과한 것만 시료로 사용하였다. 토양시료는 체눈크기 1 mm(18 mesh) 스테인레스 체로 쳐서 통과한 토양에 수분을 제거하기 위하여 같은 무게의 무수 황산나트륨을 잘 혼합하여 시료로 사용하였다.

#### 4. 전처리

PBDEs에 대한 전처리와 분석은 환경부의 잔류성 유기오염물질 공정시험기준<sup>16)</sup>과 US EPA Method 1614에 따라 행하였으며,<sup>17)</sup> 기존 논문에 상세히 기술되어 있으나 요약하면 아래와 같다.<sup>20)</sup>

속슬렛으로 추출한 시료를 회전증발 농축기에서 약 1-2 mL로 농축하여 GPC 컬럼(Bio Beads 70 g을  $\phi 35$  mm×L550 mm의 유리컬럼에 충전한 것)과 0.5 g 실리카 카트리지를 연결하고 농축한 시료를 주입한 다음 노말헥산:디클로로메탄(1:1, v/v) 혼합용매 200 mL로 용출시켰는데 처음 용출되는 100 mL에는 불순물이 포함되어 있으므로 버리고, 그 다음 100 mL를 시료로 사용하였다.

GPC 컬럼-실리카 카트리지로 시료 중 불순물이 충분히 제거되지 않기 때문에 GPC 컬럼-실리카 카트리지를 용출액을 회전증발 농축기에서 1-2 mL로 농축한 후 다층 실리카 컬럼( $\phi 15$  mm×L300 mm)으로 다시 정제하였다. 다층 실리카 컬럼은 밑에서부터 무수황산나트륨 1 cm, 2% KOH 실리카 2 g, 중성 실리카 2 g, 44% 황산실리카 3 g, 22% 황산실리카 3 g, 중성 실리카 0.6 g, 10% 질산은 실리카 3 g, 무수황산나트륨 1 cm를 충전하여 사용하였다. 다층 실리카 컬럼은 노말헥산:디클로로메탄(85:15, v/v) 혼합용매 150 mL로 미리 컬럼을 세척한 후 시료를 주입하고 노말헥산:디클로로메탄(85:15) 혼합용매 150 mL를 적하속도 2.5 mL/min으로 흘려 시료를 용출시켰다. 용출액은 약 1 mL까지 농축하여 실린지침가용 내부표준물질(BDE138L)을 주입한 후 노난으로 용매치환하고 최종액을 100  $\mu$ L로 하여 모세관 컬럼이 장착된 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석기(High resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometer, HRGC/HRMS, JMS-800D, JEOL, Tokyo, Japan)로 분석하였다.

#### 5. 정도관리(QA/QC)

실제시료의 전처리 과정과 동일한 방법으로 방법 바탕시료(procedural blank, PB)를 시료군마다 수행하였으며, 신호 대 잡신호(signal/noise, S/N)비가 3 미만인 값은 불검출(non detection, N.D)로 하였다. 추출 전 시료에 주입한 정제용 내부표준물질의 동질체(congener)별 평균 회수율은 66.7%(36.9-113.9%)로 잔류성유기오염물질 공정시험기준<sup>16)</sup>과 U.S. EPA 1614<sup>17)</sup>에서 제시한 25-150%(deca-BDE는 20-200%)를 모두 만족하였으며 분자량이 적을수록 회수율이 높고 분자량이 클수록 회수율이 낮은 경향을 보였고, 기기검출한계(limit of detection, LOD)는 0.5(BDE 17)-5.0(BDE 209) pg/g으로 분자량이 커질수록 기기검출한계가 높았다. 또한 분석 전 과정의 정확도를 평가하기 위하여 표준참조물질(Standard Reference Material, SRM)인 SRM 2585(Organic Contaminants in House Dust, NIST, Gaithersburg, MD, USA)를 분석한 결과 제조사에서 제시하는 농도 값을 만족하였다. 기기분석 과정에서 발생할 수 있는 변동치를 알아보기 위하여 10개 시료마다 검정곡선표준용액의 중간단계에 해당하는 농도의 표준용액을 분석하여 회수율을 산정하였으며, 대상물질 분석시간 중 기기는 안정하였다. 모든 시료는 두 개의 중복시료(duplicate)를 만들어 분석하였는데, 중복시료 간 변이계수는 평균 17.2%(5.4-35.6%)였다.

### III. 결 과

#### 1. PBDEs 총농도와 지질함량

Fig. 1은 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착된 24종 PBDEs의 총농도와 지질함량을 나타낸 것으로 PBDEs 총농도는 토양(22,274.6 pg/g dry)>소나무껍질(20,266.4 pg/g dry)>소나무잎(7,380.2 pg/g dry) 순으로 농도가 높았고 지질함량은 소나무잎(21.31 mg/g dry)>토양(10.01 mg/g dry)>소나무껍질(4.85 mg/g dry) 순으로 높았다. PBDEs가 친유성 물질임에도 불구하고 소나무잎, 소나무껍질 및 토양 중 지질농도와 PBDEs 총농도 간에는 상관성이 낮은 것으로 나타났다( $R^2=0.8170$ ,  $p=0.2814$ ).

#### 2. PBDEs의 동질체, 동족체 농도분포 및 분율

Fig. 2는 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착된

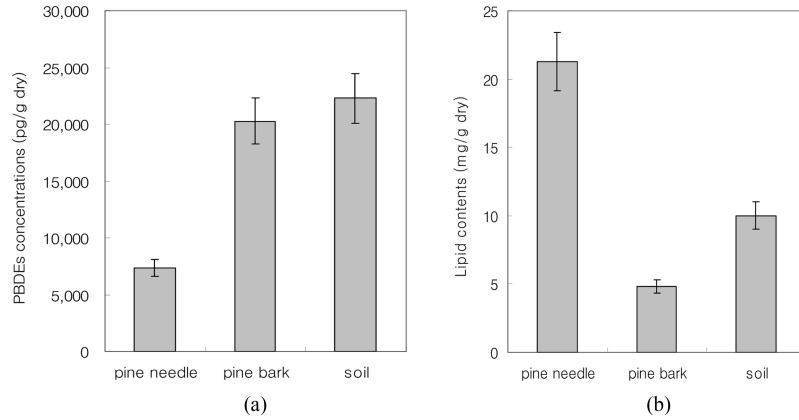


Fig. 1. Histogram of (a) total PBDEs concentrations (n=6) and (b) lipid contents in pine needles, pine barks and soil (n=6).

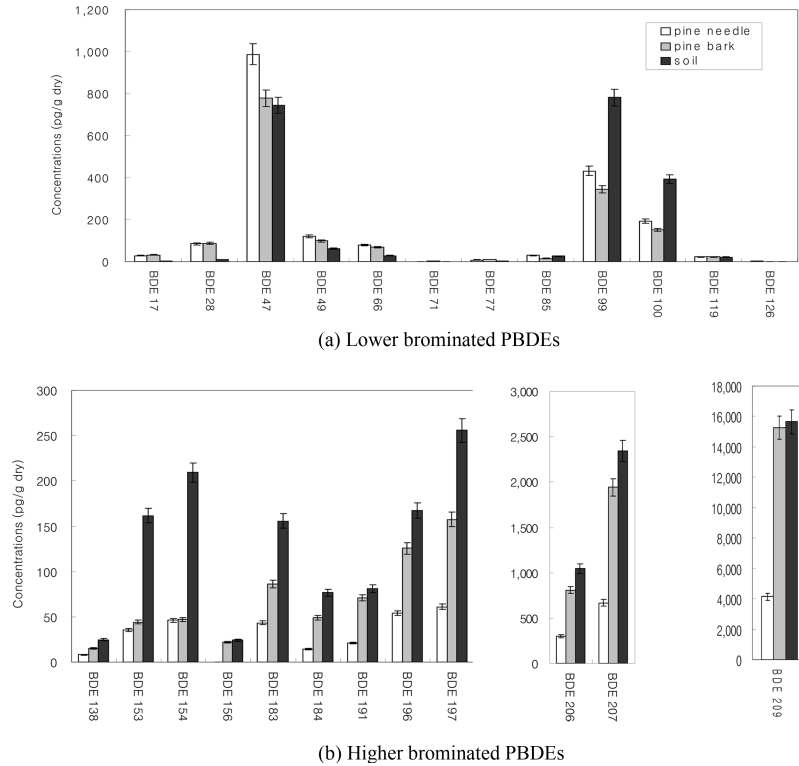
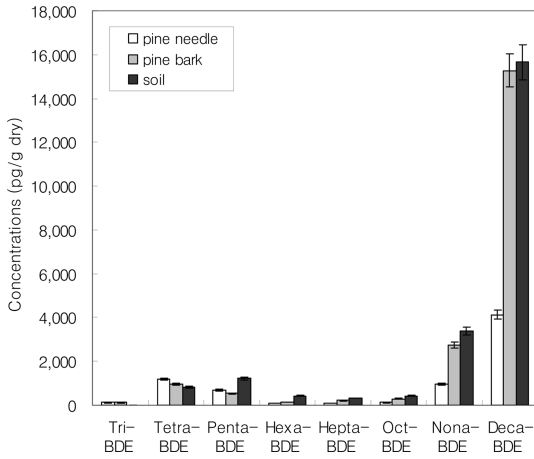


Fig. 2. Histogram of (a) lower brominated PBDEs congener(tri-penta PBDEs) (c) higher brominated PBDEs congener (hexa-deca PBDEs) concentrations on pine needles, pine barks and soil.

PBDEs 농도를 동질체(congener) 별로 나타낸 것이다. 100(pg/g dry) 이상의 피크 농도를 보인 동질체는 토양에서는 BDE 47, 99, 100, 153, 154, 183, 196, 197, 206, 207 및 209 등 11개, 소나무껍질에

서는 BDE 47, 99, 100, 196, 197, 206, 207 및 209 등 8개, 소나무잎에서는 BDE 47, 49, 99, 100, 206, 207 및 209 등 7개로 소나무껍질>토양>소나무잎 순으로 많았으며 세 가지 PAS에서 공통적으로 피크농



**Fig. 3.** Histogram of PBDEs homologue concentrations on pine needles, pine barks and soil.

도를 보이는 동질체는 BDE 47, 99, 100, 206, 207 및 209 등 6개였다. 소나무잎에서는 소나무껍질과 토양에 비하여 저브롬화 PBDEs(tri-penta BDE : BDE 17, 28, 47, 71, 77, 85, 99, 100, 119 및 126)에서 피크농도를 가진 동질체 수가 많았고 토양에서는 고브롬화 PBDEs(hexa-deca BDE : BDE 138, 153, 154, 183, 196, 197, 206, 207 및 209)에서 피크농도를 가진 동질체 수가 많았는데 PCBs, PAHs 및 PCDD/Fs 연구에서도 같은 경향을 보였다.<sup>25,27,28)</sup>

Fig. 3은 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착된 PBDEs 농도를 동족체(homologue) 별로 나타낸 것이다. 분자량이 적어 대기 중에서 가스상 분율이 높은 tri-tetra BDEs의 농도는 소나무잎>소나무껍질>토양 순으로 농도가 높았으나 분자량이 커서 대기

중에서 입자상 분율이 높은 hexa-deca BDEs는 tri-tetra BDEs와는 반대로 토양>소나무껍질>소나무잎 순으로 농도가 높았다. 중간 정도인 penta-BDE는 토양>소나무잎>소나무껍질 순으로 농도가 높았다.

Table 2는 동질체 중 저브롬화 PBDEs, 고브롬화 PBDEs, 그리고 특히 농도가 높은 BDE 206, 207 및 209 농도의 총농도에 대한 분율을 나타낸 것이다. 각 PAS에 침착된 PBDEs 농도분율을 살펴본 결과 저브롬화 PBDEs의 평균 농도 분율이 14.8%(8.0-27.0%), 고브롬화 PBDEs의 평균 농도분율이 85.2%(73.0-92.0%)로 고브롬화 PBDEs가 대부분을 차지하였다. 고브롬화 PBDEs 중에서도 BDE 206, 207 및 209의 농도합이 전체농도의 평균 81.2%(69.2-89.0%)를 차지하였으며 특히 BDE 209 농도분율이 67.2%(56.0-75.4%)로 가장 높았다. 각 PAS에서 공통적으로 피크농도를 보인 BDE 47, 99, 100, 206, 207 및 209 등 6개 BDE 농도합이 총농도의 평균 93.5%(91.0-95.3%)를 차지하였다.

소나무잎에 침착된 저브롬화 PBDEs 농도분율과 고브롬화 농도분율은 각각 27.0%와 73.0%였으나 소나무껍질은 각각 8.0%와 92.0%, 토양은 각각 9.3%와 90.7%로 소나무잎에 침착된 저브롬화 PBDEs 농도분율이 가장 높았고 고브롬화 PBDEs 농도분율은 제일 낮았다. 그러나 반대로 소나무껍질은 고브롬화 PBDEs 농도분율이 가장 높고 저브롬화 PBDEs 농도분율이 가장 낮았다.

#### 4. 고 찰

소나무잎, 소나무껍질 및 토양 모두에서 공통적으

**Table 2.** Concentration fraction(%) lower and higher brominated PBDEs on pine needles, pine bark and soil

Classification	Fraction(%)			
	pine needle	pine bark	soil	mean
Lower brominated PBDEs (tri-penta BDE : BDE 17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126)	27.0	8.0	9.3	14.8
Higher brominated PBDEs (hexa-deca BDE : BDE 138, 153, 154, 156, 183, 184,191, 196, 197, 206, 207, 209)	73.0	92.0	90.7	85.2
Common peak BDE congeners (BDE 47, 99, 100, 206, 207 and 209)	91.0	95.3	94.1	93.5
BDE 206, 207 and 209	69.2	89.0	85.5	81.2
BDE 209	56.0	75.4	70.3	67.2

로 피크농도를 보인 PBDEs는 BDE 47, 99, 100, 206, 207 및 209 등 6개 동질체로 6개 BDE 동질체 농도합이 총농도의 93.5%(91.0-95.3%)를 차지하였다. PBDEs는 자연계에서 자연 발생적으로 생성되는 물질이 아니라 방염제로 사용하기 위하여 인위적으로 제조 및 사용되었고 이것이 환경 중으로 방출된 것이기 때문에 자연계에서의 농도는 사용량과 밀접한 관계를 가질 수 밖에 없는데 우리나라에서 제조하거나 수입되어 사용된 PBDEs 양 및 성분과 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착된 PBDEs 동질체의 농도분포는 거의 일치한다.<sup>5,6)</sup>

PBDEs는 친유성이다. 그러므로 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착된 대기 중 PBDEs의 총농도와 지질함량은 상관성이 클 가능성이 있다. 그러나 Fig. 2(a)와 (b)에서 보듯이 각 PAS에 침착된 PBDEs의 총농도와 지질함량 간에는 상관성이 없었다 ( $R^2=0.8216$ ,  $p=0.2814$ ). 이것은 PBDEs는 친유성이지만 대기 중 PBDEs가 각 PAS에 침착될 때에는 대기 중에서 PBDEs가 가스상으로 존재하느냐 또는 입자상으로 존재하느냐의 여부, 소나무잎, 소나무껍질 및 토양 등 각 매체의 표면적, 표면의 거칠기에 따른 입자상 PBDEs의 부착력, 강우, 강설 및 바람에 의한 입자상 PBDEs의 탈착 정도 등이 복합적으로 작용하며 이러한 여러 침착 메커니즘이 지질에 의한 영향보다 더 크게 나타나기 때문으로 생각된다.<sup>24-28,34-38)</sup> 그러나 대기 중에서 가스상 분율이 높은 tri-penta BDEs의 침착율은 소나무잎(27.0%)>토양(9.3%)>소나무껍질(8.0%) 순으로 높아 소나무잎, 토양 및 소나무껍질에 함유된 지질함량과 순서가 같아 두 인자 사이에는 관련성이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착된 PBDEs 농도를 동독체(homologue) 별로 나타낸 것인데, 분자량이 적어 대기 중에서 가스상 분율이 높은 tri-tetra BDEs의 농도는 소나무잎>소나무껍질>토양 순으로 농도가 높았다. 이것은 PBDEs를 포함한 친유성 가스상 POPs는 대기에서 각 PAS에 침착되는 경로가 건식 가스상 침착이며 소나무잎에는 지질함량(21.31 mg/g dry)이 소나무껍질(4.85 mg/g dry)이나 토양(10.01 mg/g dry)보다 더 높고 소나무껍질이나 토양에서는 지질이 시료 전체에 골고루 분산되어 있는 반면 소나무잎에는 잎의 상피에 분포하

고 있어서 가스상 PBDEs가 건식 침착되기에 훨씬 유리하기 때문으로 생각된다. 그러나 토양의 지질함량은 소나무껍질보다 더 높았지만 침착된 PBDEs 농도는 반대로 토양보다 소나무껍질이 더 높았는데 이것은 소나무껍질이 대기 중에 수직으로 솟아 있어 토양보다 공기와의 접촉 면적이 넓어 가스상 PBDEs의 침착이 더 쉬웠기 때문으로 생각된다.<sup>27)</sup> PCBs는 PBDEs에 비하여 분자량이 적으므로 대기 중에서 가스상 분율이 훨씬 더 높는데, PCBs는 토양보다 소나무잎에 침착되는 농도가 더 높아 이 사실을 뒷받침하고 있다.<sup>30,33)</sup> Hexa-deca BDEs는 대기 중에서 입자상 분율이 더 높다.<sup>31)</sup> 입자상 PBDEs는 대기에서 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 습식 및 건식침착(부착) 되지만 강우, 강설 및 바람에 의하여 부착되어 있던 입자상 PBDEs가 다시 탈착되므로 토양과는 달리 소나무잎과 소나무껍질에는 일정량 이상이 누적침착이 되기는 어렵다. 특히 소나무잎은 표면이 매끄러워 입자상 PBDEs의 누적침착이 소나무껍질에 비하여 더 어렵다. 소나무잎과 소나무껍질과는 달리 토양에는 대기 중 입자상 PBDEs의 습식 및 건식침착이 동시에 일어나고 강우, 강설 및 바람에 의한 손실량도 소나무잎이나 소나무껍질에 비하여 더 적다.<sup>27,30)</sup> 이것이 입자상 분율이 높은 고브롬화 PBDEs의 농도가 토양>소나무껍질>소나무잎 순으로 높은 이유라고 생각된다. 그러나 penta-BDEs는 가스상과 입자상 PBDEs의 침착특성이 동시에 나타났지만 토양에는 입자상 침착 특성이, 소나무잎에는 가스상 침착 특성이 더 강하게 나타나 가스상 분율이 높은 tri-tetra BDEs는 소나무잎에, 입자상 분율이 높은 hexa-deca BDEs는 토양에 침착이 잘 된 것으로 보인다. 그러나 주 침착메커니즘이 가스상 건식침착도 아니고, 입자상 건식 및 습식 침착도 아닌 소나무껍질에는 가스상 PBDEs도, 입자상 PBDEs도 침착율이 낮아 전체적으로 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착된 PBDEs 농도는 토양>소나무잎>소나무껍질 순으로 높게 나타났다고 생각된다.

현재도 소나무잎, 소나무껍질 및 토양은 대기 중 PBDEs의 PAS로 많이 사용되고 있다. 그러나 대기 중 PBDEs가 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착되는 메커니즘과 침착된 PBDEs가 제거되는 메커니즘이 서로 상이하여 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착된 PBDEs의 총농도, 저브롬화 및 고

브롬화 PBDEs의 농도분율은 서로 다르게 나타났다. 그러므로 이러한 특성을 충분히 감안하지 아니하고 소나무잎, 소나무껍질 및 토양을 대기 중 PBDEs의 PAS로 사용하면 실제 대기 중 PBDEs의 농도와 농도분포를 크게 왜곡시킬 수 있어 주의가 요망된다.

#### IV. 결 론

이 연구는 대기 중 PBDEs의 수동채취기(PAS)로 자주 사용되고 있는 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착된 PBDEs 농도와 농도분율의 특성을 분석하여 이들을 PAS로 사용할 때 발생할 수 있는 오류를 줄이기 위하여 수행되었다.

소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착된 24종 PBDEs의 총농도는 토양(22,274.6 pg/g dry) > 소나무껍질(20,266.4 pg/g dry) > 소나무잎(7,380.2 pg/g dry) 순으로 농도가 높았고 지질함량은 소나무잎(21.31 mg/g dry) > 토양(10.01 mg/g dry) > 소나무껍질(4.85 mg/g dry) 순으로 높았다. PBDEs가 친유성 물질임에도 불구하고 세 가지 PAS에 침착된 PBDEs 총농도와 지질함량 사이에는 상관성이 낮았다( $R^2=0.8170$ ,  $p=0.2814$ ). 소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착된 PBDEs 중 BDE 47, 99, 100, 206, 207 및 209 등 6개 BDE에서 공통적으로 피크 농도를 보였고, 저브롬화 PBDEs(tri-penta BDE : BDE 17, 28, 47, 71, 77, 85, 99, 100, 119 및 126) 농도분율[14.8%(8.0-27.0%)]보다는 고브롬화 PBDEs(hexa-deca BDE : BDE 138, 153, 154, 183, 191, 196, 197, 206, 207 및 209)의 농도분율[85.2%(73.0-92.0%)]이 훨씬 더 높았다. 그 중에서도 BDE 206, 207 및 209 농도분율이 전체의 81.2%(69.2-89.0%)였으며 특히 BDE 209가 67.2%(56.0-75.4%)를 차지하였다.

대기 중에서 가스상 분율이 높은 저브롬화 PBDEs의 침착율은 소나무잎(27.0%) > 토양(9.3%) > 소나무껍질(8.0%) 순으로 높아 소나무잎, 토양 및 소나무껍질에 함유된 지질함량과 순서가 같았지만 입자상 분율이 높은 고브롬화 PBDEs의 침착율은 소나무껍질(92.0%) > 토양(90.7%) > 소나무잎(73.0%) 순으로 높아 지질함량이 많은 순서와 순서가 같지 않았다.

소나무잎, 소나무껍질 및 토양에 침착된 대기 중

PBDEs는 대기 중 PBDEs의 가스/입자상 분율과 환경매체의 특성에 따라 침착되는 동질체의 농도가 다르게 나타난다. 그러므로 이러한 특성을 충분히 감안하지 아니하고 이들 환경매체를 대기 중 PBDEs의 PAS로 사용하고 그 결과를 해석하면 실제 대기 중 PBDEs의 농도와 농도분포를 크게 왜곡시킬 수 있다.

#### References

1. Covaci V, Harrad S, Abdallah MAE, Ali N, Law RJ, Herzke D, et al. Novel brominated flame retardants : A review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environ Int.* 2011; 37(2): 532-556.
2. Wania F, Dugani CB. Assessing the long range transport potential of polybrominated diphenyl ethers : A comparison of four multimedia models. *Environ Toxicol Chem.* 2003; 22: 252-1261.
3. Dodder NG, Strandberg B, Hites RA. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and several organochlorine compounds in fishes from the northeastern United States. *Environ Sci Technol.* 2002; 36(2): 146-151.
4. Hites RA. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a meta-analysis of concentrations. *Environ Sci Technol.* 2004; 38(4): 945-956.
5. Yeo HG, Choi MK, Chun M.Y. Concentration and characteristic of PBDEs in pine needle and soil of Ansong-city. *J Environ Health Sci.* 2006; 32(2): 111-117.
6. Yeo HG, Choi MK, Chun M.Y. Composition, source, and regional concentration of PBDEs in pine needles. *J Environ Health Sci.* 2006; 28(8): 829-835.
7. Hallgren S, Darnerud OP. Polybrominated diphenyl ethers(PBDEs), polychlorinated biphenyls(PCBs) and chlorinated paraffins(CPs) in rat-testing interactions and mechanisms for thyroid hormone effects. *Toxicology.* 2002; 177(2-3): 227-243.
8. UNEP. Stockholm Convention. Available: <http://chm.pops.int> [accessed 20 February 2014]
9. Eitzer BD, Hites RA. Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Environ Sci Technol.* 1989; 23(11): 1396-1401.
10. Gareth T, Sweetman AJ, Ockenden WA, Mackay D, Jones KC. Air-pasture transfer of PCBs. *Environ Sci*



- Technol.* 1998; 32(7): 936-942.
11. Bacci E, Cerejeira MJ, Gaggi C, Chemello G, Calamari D, Vighi M. Chlorinated dioxins: volatilization from soils and bioconcentration in plant leaves. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1992; 48(3): 401-408.
  12. Yeo HG, Choi MK, Chun MY, Kim TW, Sunwoo Y. Temperature dependence of PCBs in urban area of Seoul city. *J Kor Soc Atmos Environ.* 2002; 18(3): 193-204.
  13. Falconer RL, Bidleman TF. Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution. *Atmos Environ.* 1994; 28(3): 547-554.
  14. Hayakawa K, Takatsuki H, Watanabe L, Sakai SI. Polybrominated diphenyl ethers(PBDEs), polybrominated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans(PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans(MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. *Chemosphere.* 2004; 57(5): 343-356.
  15. Mandalakis M, Besis A, Stephanou EG. Particle-size distribution and gas/particle partitioning of atmospheric polybrominated diphenyl ethers in urban areas of Greece. *Environ Pollut.* 2009; 157(4): 1227-1233.
  16. Ministry of Environment. Korea Standard Method of POPs analysis. Gwacheon: Ministry of Environment Press; 2011.
  17. EPA. Brominated Diphenyl ethers in Water, Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS. available: <http://www.epa.gov/waterscience/methods/method/files/1614.pdf>. [accessed 15 January 2014].
  18. Shoeib M, Harner T. Characterization and comparison of three passive samplers for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol.* 2002; 36(19): 4142-4151.
  19. Chun MY. A study on the deposition of PCBs in air on coniferous needles. *J Kor Soc Environ Engin.* 1998; 20(10): 1377-1383.
  20. Chun MY. Sampling rate evaluation of atmospheric PAHs to pine needles for passive air sampler. *J Kor Soc Environ Anal.* 2011; 14(2): 83-88.
  21. Chun MY. Characteristics of PCDD/Fs deposited on pine needles. *J Kor Soc Environ Engin.* 2005; 27(6): 599-605.
  22. Chun MY. Characteristics of PAHs absorbed on pine needles. *J Environ Toxicol.* 2008; 23(3): 213-220.
  23. Chun MY. Estimation of PCBs concentrations in ambient air using pine needles as a passive air sampler(PAS). *J Environ Health Sci.* 2012; 38(4): 360-368.
  24. Chun MY. Deposition characteristics of PAHs on tree Leaves. *J Kor Soc Environ Engin.* 2001; 23(3): 921-930.
  25. Chun MY, Kim TW. Characteristics of PCDD/Fs deposited on regional pine needles and soil. *J Kor Soc Environ Engin.* 2005; 27(11): 1153-1161.
  26. Chun MY. Characteristics of atmospheric polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) deposited on tree leaves. *J Kor Soc Environ Anal.* 2014; 17(1): 29-36.
  27. Chun MY. Depositional characteristics of atmospheric PCBs in several media used passive air samplers. *J Environ Health Sci.* 2013; 39(2): 151-158.
  28. Chun MY. Characteristics of pine needles and soil as a passive sampler of PAHs in atmosphere. *J Kor Soc Environ Anal.* 2010; 13(4): 237-244.
  29. Yeo HG, Choi MK, Chun MY, Sunwoo Y. Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea. *Atmos Environ.* 2003; 37(25): 3561-570.
  30. Cetin B, Odabasi M. Atmospheric concentrations and phase partitioning of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) in Izmir, Turkey. *Chemosphere.* 2008; 71(6): 1067-1078.
  31. Wang ZY, Zeng XL, Zhai ZC. Prediction of supercooled liquid vapor pressures and n-octanol/air partition coefficients for polybrominated diphenyl ethers by means of molecular descriptors from DFT method. *Sci Total Environ.* 2008; 389(2-3): 296-305.
  32. Chun MY. Depositional Characteristics of Atmospheric PCBs on Tree Barks. *J Kor Soc Environ Anal.* 2013; 16(2): 92-98.
  33. Aboal JR, Fernandez JA, Carballeira A. Sampling optimization, at site scale, in contamination monitoring with moss, pine and oak. *Environ Pollut.* 2001; 115(2): 313-316.
  34. Meredith M, Hites RA. Polychlorinated Biphenyl Accumulation in Tree Bark and Wood Growth Rings. *Environ Sci Technol.* 1987; 21(7): 709-712.
  35. Pausch KW, McLachlan MS. 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.
  36. Cetin B, Odabasi M. Atmospheric concentrations and phase partitioning of polybrominated diphenyl

- ethers(PBDEs) in Izmir, Turkey. *Chemosphere*. 2008; 71: 1067-1078.
37. Heo JW, Kim DG, Song IL, Lee GW. Concentration and Gas-particle Partition of PCDDs/Fs and dl-PCBs in the Ambient Air of Ansan Area. *J Kor Soc Atmos Environ*. 2010; 26(5) 517-532.
38. Hinds WC. *Aerosol Technology*. Boston: A Wiley-interscience publication Press; 1982. p.127-132.