

## 나이별 소나무 잎에 침착된 대기 중 폴리브롬화디페닐에테르 특성

천만영†

한경대학교 환경공학과

## Characteristics of Atmospheric Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) Deposited on Pine Needles by Age

Man-Young Chun†

Department of Environmental Engineering, Hankyung National University

### ABSTRACT

**Objectives:** Pine needles are used as passive air samplers (PAS) of atmospheric persistent organic pollutants (POPs). This study was carried out in order to investigate whether pine needles can also be used as a PAS of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs).

**Methods:** PBDEs in one to three year-old pine needles were analyzed with HRGC/HRMS.

**Results:** PBDEs in the atmosphere were accumulated in the pine needles. The rate of increase in concentration of lower substituted PBDEs (tri- through hepta-) in pine needles was linear. The rate of increase of the higher substituted PBDEs (octa- through deca-) was also linear, but only up to two year-old pine needles. The concentration did not increase further in older pine needles.

**Conclusion:** Therefore, it can be concluded that young pine needles, those that are two years old or less, are recommended for use as PAS of atmospheric PBDEs.

**Keywords:** Air, Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), Pine needles, Passive air sampler (PAS)

### I. 서론

지금까지 약 75종의 브롬계 방염제(Brominated flame retardants, BFRs)가 상업적으로 생산되었고 그 중 사용량이 많은 폴리브롬화디페닐에테르(polybrominated biphenyl ethers, PBDEs)와 폴리브롬화비페닐(Polybrominated Biphenyls, PBBs), 육브롬화시클로도데칸(hexabromocyclododecanes, HBCDs) 그리고 사브롬화비스페놀 A (tetrabromobisphenol A, TBBPA)가 특히 관심의 대상이 되고 있다.<sup>1)</sup> 이 중에서도 PBDEs는 TV, 컴퓨터 외 각종 전기·전자 제품, 플라스틱 제품, 섬유, 가구 등의 방염제로 가

장 많이 사용되고 있다.<sup>2-4)</sup> 이 중 PBDEs는 친유성(lipophilicity)으로 인체와 동물 및 어패류에 농축되어 내분비계, 신경계와 생식기에 독성을 보이므로 우리나라를 비롯한 EU, 미국, 일본에서는 Penta-, Octa- 및 Deca-DBE의 제조와 사용을 금지하거나 관리하고 있으며 스톡홀름 협약의 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs) 목록에 추가하였다.<sup>3-6)</sup>

PBDEs는 공기, 토양, 수계, 퇴적물 등 각종 환경매체에 골고루 존재하며 POPs이므로 이들 환경매체에 축적된다. 대기 중에서 POPs는 반휘발성 유기화합물(semivolatile organic compounds, SOCs)이므로

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

Received: 21 May 2014, Revised: 24 June 2014, Accepted: 15 July 2014

가스상과 입자상이 공존하며 일반적으로 분자량이 적을수록 가스상 분율은 높고 입자상 분율은 낮으며 분자량이 클수록 그 반대 특성을 보인다. 대기 중 POPs는 강우 시나 기온이 낮아지면 대기에서 식물, 토양, 수계에 건식 및 습식 침착되고 반대로 기온이 높아지면 이들 환경매체로부터 대기 중으로 휘발되며 대기를 통하여 장거리 이동된다. POPs는 친유성이므로 대기에서 식물 잎의 지질에 침착되며 먹이사슬을 통하여 인체에 축적되어 각종 질병을 일으키므로 대기 중 POPs 농도를 아는 것은 POPs의 환경 중에서의 순환을 이해하는데 매우 중요하다.<sup>7-12)</sup>

대기 중 POPs를 측정하기 위한 표준측정법으로는 일반적으로 유리섬유여지(glass fiber filter, GFF)와 polyurethane foam (PUF)을 장착한 대용량 공기시료 채취기(high volume air sampler, Hi-Vol)를 사용하여 입자상과 가스상을 분리하여 정확하게 시료를 채취하는데, Hi-Vol은 가격도 비싸고 가동을 위해서는 전원이 필요하므로 여러 장소에서 동시에 많은 대기시료를 채취하거나 전원을 이용할 수 없는 지역에서는 사용이 어렵다. 이럴 경우 이용되는 것이 수동시료채취기(passive air sampler, PAS)이다. 대기 중 POPs의 PAS로 사용할 수 있는 것 중 자연계에서 채취가 가능한 것은 나뭇잎, 식물 잎, 나무껍질, 이끼 등이 있다. 나뭇잎, 식물 잎, 나무껍질, 이끼 등은 전처리가 필요 없고 채취만 하면 되기 때문에 경제적이며 간편하다. 특히 소나무 잎은 세계의 많은 지역에 자생하고 있어 시료의 채취가 용이하고 잎의 상피(cuticle)에 지질(lipid)이 많아 친유성인 POPs의 침착이 쉽다. 또 다년생이어서 대기 중 POPs가 잎에 누적침착되므로 장기간의 대기 중 POPs 농도변화에 대한 정보를 얻을 수 있고, 상록수이므로 겨울에도 시료 채취가 가능하다는 장점이 있다.<sup>12-24)</sup>

천<sup>15,25)</sup>은 소나무 잎과 대기 중 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)와 폴리염화비페닐(polychlorinated biphenyls, PCBs) 농도를 7개월 동안 동시에 측정하여 소나무 잎과 대기 중 PAHs, PCBs 농도 사이에 큰 상관성이 있음을 확인하여 소나무잎이 대기 중 PAHs와 PCBs의 PAS로 사용이 가능함을 확인하였다. 소나무 잎이 대기 중 PBDEs의 PAS로 가능한지에 대한 연구는 아직 진행된 적이 없지만, PBDEs는 PAHs, PCBs와 옥탄올-공기 분배계수(octanol-air partitioning coefficient,  $K_{oa}$ )

값의 범위가 상당부분 겹치고 대기 중에서 가스상과 입자상으로 존재하며 친유성이므로 소나무 잎이 대기 중 PBDEs의 PAS로서의 가능성은 충분하다.<sup>26)</sup> 그러나 PBDEs는 대기 중에서 가스상 농도가 높은 PAHs와 PCBs에 비하여 입자상으로 존재하는 고분자량 PBDEs 분율이 높아 PAHs, PCBs와는 다른 결과를 나타낼 가능성도 많다.<sup>5,30)</sup> 소나무 잎이 대기 중 PBDEs의 PAS로 사용이 가능하기 위해서는 일차적으로 일정 기간 이상 대기 중 PBDEs가 소나무 잎에 선행적으로 누적 침착되는 특성을 보여야 한다.

본 연구의 목적은 소나무 잎을 대기 중 PBDEs의 PAS로 사용이 가능한지를 알아보기 위하여 대기 중 PBDEs가 소나무 잎에 일정 기간 이상 침착이 일어나는지를 확인하고 소나무 잎에 대한 대기 중 PBDEs의 침착이 PBDEs의 물리, 화학적 특성과 어떤 연관성을 가지는지를 파악하는데 있다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시약

검정곡선 작성을 위한 혼합표준용액(BDE-CVS-G : PBDEs mixture, IUPAC No. BDE-17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 207, 209 등 24개 동질체), 정제용 내부표준물질(MBDE-MXG : <sup>13</sup>C<sub>12</sub> PBDEs mixture, IUPAC No. BDE-28, 47, 99, 153, 154, 183, 197, 207, 209)와 실린지 첨가용 내부표준물질(BDE138L : IUPAC No. <sup>13</sup>C<sub>12</sub> BDE-138)은 Wellington Laboratories (Guelph, ON, Canada)에서 구매하여 사용하였고 용매인 디클로메탄, 노말헥산 및 아세톤은 잔류농약 분석급(J.T.Baker, Philipsburg, NJ, USA)을, 노난(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)은 GC 분석용을 사용하였다. 무수황산나트륨(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 수산화칼슘(KOH), 질산은(AgNO<sub>3</sub>), 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)는 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 사용하였다. 모든 시약은 유해중금속분석용을 사용하였다. Table 1은 분석대상 PBDEs의 물리·화학적 특성을 요약한 것이다.

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

No.	PBDEs	IUPAC No.	Molecular weight (g/mol)	Log $K_{oa}^{27}$
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	485.8	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		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>3</sub> BDE	85	564.7	11.03
9	2,2',4,4',5-P <sub>3</sub> BDE	99		10.96
10	2,2',4,4',6-P <sub>3</sub> BDE	100		10.82
11	2,3',4,4',6-P <sub>3</sub> BDE	119		11.17
12	3,3',4,4',5-P <sub>3</sub> BDE	126		11.39
13	2,2',3,4,4',5'-H <sub>6</sub> BDE	138	643.6	11.81
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	15.26

Note. IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry  
 $K_{oa}$  : Octanol-air partitioning coefficient

**2. 시료채취**

시료로 사용한 소나무 잎(*Pinus koraiensis*)은 수종별, 위치별 오차를 줄이기 위하여 한 그루의 소나무에서 만 채취하였고 지상 1.5-1.8 m 높이에서 자라 지면에서 강우 시 튀어 오르는 토양의 영향을 받지 않으며 통풍이 잘되는 곳에서 자라는 모든 방향의 잎을 골고루 채취하였다.<sup>14)</sup> 소나무잎은 1년에 한마디씩 자라므로 1년에서 3년까지의 잎을 연도별로 구분하여 채취한 것을 노말헥산으로 세척한 알루미늄 호일에 싸서 폴리에틸렌(PE) 지퍼백에 넣어 밀봉한 다음 아이스박스에 담아 실험실로 운반하여 무게 측정 후 -20°C 냉동고에 분석 시까지 보관하였다. 소나무 잎은 경기도 안성시에 위치한 환경대학교 내에서 채취하였다.

**3. 추출 및 시료 건조**

시료로 사용한 소나무 잎은 습무게로 40-52 g이며 2개의 부시료를 만들어 정제용 내부표준물질을 주입

한 후 속슬렛에서 노말헥산:아세톤(4:1) 혼합용액으로 20-24 시간동안 추출하였다. 소나무 잎의 습/건 시료 무게비는 습시료 10-12 g을 95°C에서 24시간 이상 건조시킨 후 전후 무게 차이를 이용하여 계산하였다. 시료에 포함된 지질함량은 습/건시료 무게비에 사용된 건조시료를 셀룰로우스 여과조(Sigma-Aldrich, size Φ43 mm×L123 mm)에 넣고 속슬렛에서 노말헥산으로 24시간 추출한 다음 추출된 용매를 회전증발 농축기에서 1 mL까지 농축한 후 시료를 알루미늄 호일 접시에 정량적으로 옮겨 70°C 진공오븐에서 용매를 완전히 휘발시킨 다음 중량법으로 측정하였다.

**4. 전처리**

PBDEs에 대한 전처리와 분석은 환경부의 잔류성 유기오염물질 공정시험기준과 U.S. EPA Method 1614에 따라 행하였으며 요약하면 아래와 같다.<sup>28,29)</sup>

1) GPC 칼럼

농축한 시료는 분석 시 방해물질로 작용하는 지질과 엽록소를 제거하기 위하여 GPC 컬럼(Bio Beads 70 g을 길이 55 cm, 직경 3.5 cm의 유리컬럼에 충전한 것)과 0.5 g 실리카겔 카트리지를 연결한 다음 노말헥산:디클로로메탄(1:1) 혼합용매로 용출시켰다. GPC 컬럼을 통과하여 처음 용출되는 100 mL는 지질과 엽록소 등 불순물이 포함되어 있으므로 버리고, 그 다음 용출되는 100 mL는 취하여 시료로 사용하였다.

2) 다층실리카 칼럼

GPC 칼럼으로 시료 중 불순물이 충분히 정제되지 않기 때문에 GPC 칼럼 용출액을 회전증발 농축기에서 1-2 mL로 농축한 후 다층 실리카겔 컬럼(φ15 mm×300 mm)으로 다시 정제하였다. 다층 실리카겔 컬럼은 Fig. 1과 같으며 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 노란으로 용매치환하고 최종액을 100 µL로 하여 HRGC/HRMS (High resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometer, JMS-800D, JEOL, Tokyo, Japan)로 분석하였다.

3) 분석

Table 2는 HRGC/HRMS를 이용한 PBDEs 분석 조건을 요약한 것이다.

4) 정도관리

시료 분석 시 발생하는 오차를 최소화하기 위해 실제시료의 전처리 과정과 동일하게 방법바탕시료(procedural blank, PB)를 시료군마다 수행하였으며, 신호 대 잡신호(signal/noise, S/N) 비가 3 미만인 값은 불검출(non detection, N.D)로 표시하였다.

추출 전 시료에 주입한 정제용 내부표준물질의 동질체별 평균 35.6-101.8% 수준으로 분자량이 적을수록 회수율이 높고 분자량이 클수록 회수율이 낮은 경향을 보였으나 잔류성유기오염물질 공정시험기준<sup>28)</sup>과 U.S. EPA 1614<sup>29)</sup>에서 제시하고 있는 기준인 25-150%를 모두 만족하였다. 또한 분석 전 과정의 정확도를 평가하기 위해 SRM 2585 (Organic

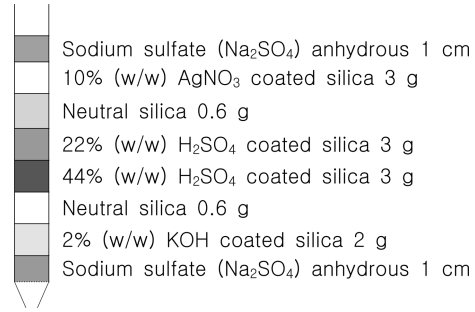


Fig. 1. Multi-layer silicagel column for PBDEs cleaning.

Table 2. Analytical conditions of PBDEs with HRGC/HRMS

GC	HP 6890
Detector	JMS-800D
Injector	splitless
Sample injection volume	1 µL
Carrier Gas	He 1.0 mL/min (tri- through hepta-BDE) 1.5 mL/min (octa- through deca-BDE)
Column	DB-5MS J&W Scientific capillary column (5% Phenyl)-methylpolysiloxane 15 m×0.25 mm×0.1 µm Film thickness - (tri- through hepta-BDE)
Temperature Program	110°C for 5 min, 40°C/min. to 200°C for 5.5 min 10°C to 320°C for 2.25 min. - (octa- through deca-BDE) 110°C for 1 min, 25°C/min to 340°C for 6.8 min
Ionization mode	EI
Detection mode	selected ion monitoring (SIM)
Injector Temperature	310°C (tri- through hepta-BDE), 320°C (octa- through deca-BDE)
Resolution	≥10,000 (10% valley)

Contaminants in House Dust, NIST, Gaithersburg, MD, USA)를 분석한 결과 회수율이 평균 98.0%(92.2-104.0%)로 제조사에서 제시하는 농도 값을 만족하였다. 기기분석 과정에서 발생할 수 있는 변동치를 체크하기 위해 10개 시료를 분석할 때마다, 검정곡선표준용액의 중간단계의 표준용액을 분석하여 내부

**Table 3.** PBDEs concentrations (pg/g dry) and lipid contents (mg/g dry) in pine needles at age

IUPAC No.	1 year old					2 years old					3 years old				
	S1	S2	mean	Std.	C.V (%)	S3	S4	mean	Std	C.V (%)	S5	S6	mean	Std	C.V (%)
BDE 17	9	7	7.9	0.8	10.6	6	10	8	2.8	33.3	16	11	13	3.3	25.2
BDE 28	25	17	21.3	5.7	26.9	33	36	34	2.5	7.4	87	98	93	7.7	8.3
BDE 47	133	89	111.2	31.4	28.3	158	231	194	51.4	26.5	343	461	402	82.9	20.6
BDE 49	18	22	20.4	2.8	13.8	33	29	31	2.6	8.3	92	74	83	12.4	14.9
BDE 66	10	12	10.8	1.6	15.2	38	28	33	7.3	21.9	68	48	58	13.9	24.1
BDE 71	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	3	5	4	1.4	34.5	6	7	6	0.5	8.1
BDE 77	3	4	3.4	1.3	36.4	10	6	8	2.6	32.4	18	15	16	2.0	12.7
BDE 85	5	3	3.9	1.0	24.8	8	11	9	1.9	20.9	11	14	13	2.4	18.5
BDE 99	29	40	34.7	7.6	21.9	104	82	93	15.6	16.7	142	180	161	27.2	16.9
BDE 100	16	22	19.2	4.0	20.9	40	28	34	8.3	24.2	83	66	75	12.0	16.1
BDE 119	7	5	5.8	1.4	23.4	10	14	12	2.7	22.6	20	26	23	4.0	17.1
BDE 126	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	2	3	3	0.8	27.9	2	3	3	0.6	21.0
BDE 138	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	10	7	8	2.4	28.8	12	9	10	1.6	15.4
BDE 153	20	12	15.8	5.9	37.2	24	36	30	8.5	28.4	26	30	28	2.9	10.1
BDE 154	23	15	18.8	5.3	28.3	25	27	26	1.4	5.4	40	31	35	6.6	18.5
BDE 156	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	11	9	10	1.5	15.4	8	6	7	0.9	13.7
BDE 183	25	30	27.4	3.4	12.3	51	45	48	4.7	9.9	55	50	53	4.0	7.6
BDE 184	7	9	7.8	1.7	22.3	15	11	13	2.3	17.5	18	13	15	3.4	22.3
BDE 191	10	12	11.1	1.3	11.5	19	16	18	2.6	14.7	17	21	19	2.8	14.8
BDE 196	32	28	30.0	2.2	7.3	51	58	54	4.9	9.0	39	51	45	8.4	18.7
BDE 197	33	32	32.7	0.8	2.3	59	65	62	4.2	6.8	52	61	57	5.7	10.1
BDE 206	108	96	102.1	8.8	8.6	260	271	265	7.5	2.8	247	267	257	14.2	5.5
BDE 207	265	232	248.7	23.5	9.5	494	587	541	65.8	12.2	444	497	471	37.3	7.9
BDE 209	1,457	1,337	1,396.9	84.5	6.0	3,102	3,437	3,270	236.5	7.2	3,125	3,245	3,185	85.1	2.7
Total	2,234	2,025	2,129.9	147.6	6.9	4,567	5,052	4,809	342.5	7.1	4,971	5,285	5,128	221.4	4.3
Lipid contents (mg/g dry)	2.6					4.6					5.8				

Note. S1 - S6: sample number, N.D : Non Detection, IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry, Srd. : standard deviation, C.V : coefficient of variation

표준물질 회수율 검사를 수행하였으며, 대상물질 분석시간 중 기기는 안정하였다. 나이별로 소나무 잎은 두 개의 부시료를 만들어 분석하였는데, 두 부시료 간 변이계수는 평균 17.0(2.3-37.2)% 였다.

### III. 결 과

Table 3은 소나무 잎에 침착된 대기 중 PBDEs의 동질체(congener) 농도를 소나무 잎의 나이별로 나

타낸 것이다. Table 3에서 소나무 잎 중 PBDEs 평균 총농도는 3년생(5,128 pg/g dry)>2년생(4,809 pg/g dry)>1년생(2,130 pg/g dry) 순으로 높아 오래된 잎일수록 PBDEs의 총농도가 높았으며, 잎 중 지질 함량도 3년생(5.8 mg/g dry)>2년생(4.6 mg/g dry)>1년생(2.6 mg/g dry) 순으로 높았다. 그러나 2년생 잎과 1년생 잎 간 농도 차이(2,680 pg/g dry)가 3년생 잎과 2년생 잎 간 농도 차이(319 pg/g dry)보다 훨씬 더 컸으며 지질양도 각각 2.0(mg/g dry)와 1.1(mg/g

dry)로 2년생 잎과 1년생 잎간 차이가 3년생 잎과 2년생 잎간 차이보다 더 컸다. 이 번 연구 결과는 여 등<sup>5,30)</sup>이 2006년 안정지역에서 채취한 소나무잎 중 PBDEs 농도분포와 같은 경향을 보였다.

#### IV. 고 찰

##### 1. 소나무잎에 침착된 PBDEs 농도 특성

Table 3에서 PBDEs 동질체 중 BDE-47, 99, 206, 207 및 209 농도의 합이 PBDEs 총농도의 89.0% (87.3-90.8%)이었고 Nona-BDE인 BDE-206, 207과 Deca-BDE인 BDE-209의 합이 총농도의 81.1%(76.3-84.8%)를 차지하여 고브롬화 PBDEs가 전체 PBDEs의 대부분을 차지하였으며, 이 중 BDE-209의 농도가 총농도의 65.2%(62.1-68.0%)를 차지하여 특히 높았다. 소나무 잎에 침착된 PBDEs 중에 BDE-47, 99, 206, 207 및 209 농도가 높은 것은 우리나라의 PBDEs의 수입량 중 Deca-BDE technical mixture (Octa-, Nona- 및 Deca-BDE mixture), Penta-BDE technical mixture (BDE-47, 99, 100 mixture)와 Octa-BDE의 수입량이 다른 PBDEs보다 많으며 이에 따라 사용량도 더 많았기 때문으로 생각된다.<sup>5,30)</sup>

Fig. 2는 소나무 잎에 대기 중 PBDEs가 일정한 비율로 누적침착이 일어나는지, 또 잎에 침착된 PBDEs 농도가 잎의 지질함량과 관계가 있는지를 알아 보기 위하여 나이별 소나무 잎에 침착된 PBDEs 농도를 저브롬화 PBDEs (tri-hepta-BDE)와 고브롬화 PBDEs (octa-deca-BDE)로 구분하여 회귀직선을 구한 것이다. Fig. 2를 보면 저브롬화 PBDEs는 잎의 나이와 잎에 침착된 PBDEs 농도 간 회귀직선의 결정계수( $R^2=0.9797$ ,  $p<0.0001$ )가 커서 대기 중 PBDEs가 시간이 경과함에 따라 일정한 비율로 소나무 잎에 누적침착이 일어났지만 고브롬화 PBDEs는 회귀직선의 결정계수( $R^2=0.6899$ ,  $p=0.6488$ )가 작았는데, 이것은 2년생 잎까지는 누적침착이 일어났으나 3년생 잎의 PBDEs 농도는 2년생 잎보다 약간 감소하여 3년생 잎까지는 누적침착이 일어나지 않았고 오히려 자외선 등에 의하여 분해되었기 때문으로 생각된다.

저브롬화 PBDEs가 소나무 잎에 일정한 율로 누적침착되는 것은 POPs는 대기에서 소나무 잎으로 침착되는 주경로가 건식 가스상 침착이며 PBDEs는

SOCs로서 대기 중에서 가스상과 입자상으로 존재하는데 저브롬화 PBDEs는 분자량이 적어 대기 중에서 가스상 분율이 높기 때문으로 생각된다.<sup>10,27,32)</sup> 그러나 고브롬화 PBDEs가 2년생 잎 이상에서 누적침착이 일어나지 않는 이유는 고브롬화 PBDEs는 대기 중에서 대부분이 입자상으로 존재하는데 고브롬화 PBDEs는 친유성이지만 입자에 흡착되어 있어서 가스상 PBDEs처럼 소나무 잎의 지질에 침착되는 것이 아니며, 입자상 물질은 일정한 양 이상이 소나무 잎에 부착되지 못하기 때문에 생긴 결과라고 생각된다.<sup>16)</sup>

PCDD/Fs, PCBs와 PAHs는 분자량이 커서 대기 중에서 주로 입자상으로 존재하는 동질체의 농도가 낮아 소나무 잎에서의 농도도 낮았으며 입자상 동질체 농도가 전체 농도에 미치는 분율이 낮으므로 총농도 수준에서도 3-4년 동안 계속적으로 소나무 잎에 누적침착이 일어나는 것으로 나타났다.<sup>15,16,25)</sup> 그러나 PBDEs는 분자량이 큰 동질체인 고브롬화 PBDEs(분자량 801.4 이상)의 농도 분율이 총농도의 80% 이상으로 높아 전체 농도에 미치는 영향이 크므로 총 PBDEs 농도도 2년 이상에서는 거의 누적침착이 일어나지 않은 것으로 판단된다. 그러므로 PBDEs는 대기 중에서 가스상 분율이 높은 PCDD/Fs, PCBs와 PAHs와는 달리 소나무 잎을 대기 중 PAS로 사용할 경우 2년생 잎까지로 제한하는 것이 소나무 잎 중 PBDEs 농도가 대기 중 PBDEs 농도를 제대로 반영할 수 있어 오차를 줄일 수 있는 방법이라 판단된다.

##### 2. 소나무잎 중 지질양과 PBDEs 농도와 의 관계

Fig. 2에서 소나무 잎의 나이별 잎에 침착된 저브롬화 PBDEs, 고브롬화 농도와 지질함량의 변화추이를 보면 잎의 지질함량은 잎의 나이가 많을수록 증가하는 경향을 보였고 저브롬화 PBDEs 농도도 증가하는 경향을 보였으나 고브롬화 PBDEs는 2년생 잎까지는 농도가 증가하였으나 3년생 잎에서는 농도가 증가하지 않았다. Hauk et al.<sup>24)</sup>은 챔버 내에 식물을 넣고 일정 농도의 가스상 POPs에 노출시키면 식물 잎에 침착되는 POPs 농도는 일정 시간 동안은 직선으로 증가하다가 일정한 시간이 지나면 포화되어 즉, 농도가 평형에 도달하여 대기 중 POPs가 더 이상 잎에 침착되지 않는다고 보고하였다. 이 연구 결과에 비추어 보면 저브롬화 PBDEs가 소나무 잎

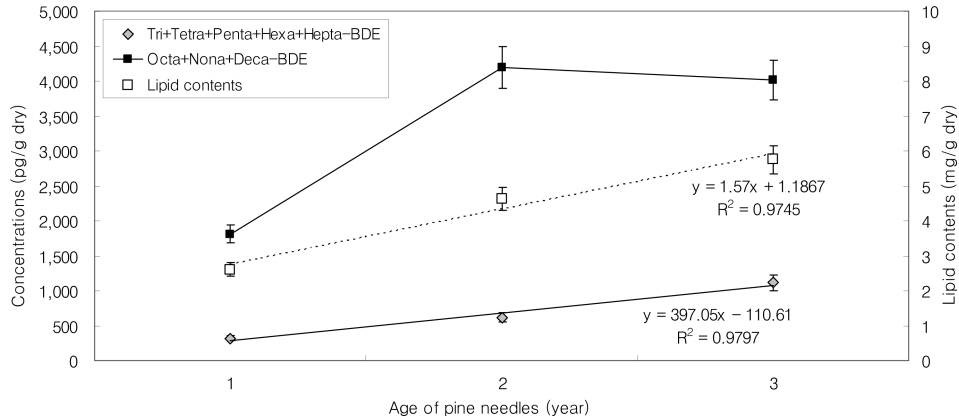


Fig. 2. Correlation between PBDEs concentrations, lipid contents in pine needles and needle age.

에 누적침착이 일어난다는 것은 소나무 잎에는 대기 중 저브롬화 PBDEs가 3년 동안 침착될 만큼 충분한 지질이 분포하고 있어서 소나무 잎에 저브롬화 PBDEs가 포화되지 않았다는 것을 의미한다. 그러나 대기 중에서 대부분이 입자상으로 존재하는 고브롬화 PBDEs는 소나무 잎에 단순히 부착되므로 2년 이상은 소나무 잎에 입자가 부착되지 않는다는 것을 의미한다. 그러므로 소나무잎을 대기 중 PBDEs의 PAS로 사용하고자 할 경우에는 대기 중 가스상과 입자상 PBDEs가 소나무 잎에 침착되는 농도가 직진성을 가지는 시간 내에서만 사용하여야 한다.<sup>32)</sup>

V. 결 론

이 연구는 소나무잎을 대기 중 PBDEs의 PAS로 사용이 가능한지를 알아보기 위하여 1년에서 3년생까지의 소나무 잎을 이용하여 잎에 침착된 PBDEs (IUPAC No. BDE-17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 207, 209 등 24개 동질체) 농도의 특성을 연구한 것으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

소나무잎에 침착된 PBDEs 총농도는 3년생(5,128 pg/g dry)>2년생(4,809 pg/g dry)>1년생(2,130 pg/g dry) 순으로 높았고 잎 중 지질양도 3년생(5.8 mg/g dry)>2년생(4.6 mg/g dry)>1년생(2.6 mg/g dry) 순으로 높았다. PBDEs 동질체 농도 중 BDE-47, 99, 206, 207 및 209 농도의 합이 전체 PBDEs 농도의 89.0%(87.3-90.8%)를 차지하였고 그 중에서도 고브

롬화 PBDEs인 BDE-206, 207, 209 농도의 합이 전체 농도의 81.1%(76.3-84.8%)를 차지하였다. 특히 BDE-209의 농도가 총농도의 65.2%(62.1-68.0%)를 차지하여 대단히 높았다. 대기 중에서 가스상 분율이 높은 저브롬화 PBDEs (Tri-, Tetra, Penta, Hexa- 및 Hepta-BDE)는 3년 동안 일정한 비율로 소나무 잎에 누적침착 되었으나 대기 중에서 대부분 입자상으로 존재하는 고브롬화 PBDEs (Octa-, Nona- 및 Deca-BDE)는 2년생 잎까지만 누적침착이 일어났고 3년생 잎의 농도는 2년생 잎의 농도보다 약간 감소하여 누적침착이 일어나지 않았다. 그러므로 소나무 잎은 대기 중 PBDEs의 PAS로 사용이 가능하지만 시료 채취는 2년생 잎까지로 제한하여야 한다.

References

1. Covaci A, 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(6): 1252-1261.
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, Cho KC, Chun MY. Concentration and characteristic of PBDEs in pine needle and soil of anseong-city. *Kor J Environ Health.* 2006; 32(2): 111-117.
6. 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. *Toxicol.* 2002; 177: 227-243.
7. Eitzer BD, Hites RA. Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Environ Sci Technol.* 1989; 23(11): 1396-1401.
8. Gareth T, Sweetman AJ, Ockenden WA, Mackay D, Jones KC. Air-pasture transfer of PCBs. *Environ Sci Technol.* 1998; 32(7): 936-942.
9. Bacci E, Cerejeira MJ, Gaggi C, Chemello G, Calamari D, Vighi M. Chlorinated Dioxins : Volatilization from soils and bioconcentration in leaves. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1992; 48(3): 401-408.
10. 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.
11. 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.
12. Choi SD, Chang YS. Air monitoring of persistent organic pollutants using passive air samplers. *J Kor Soc Atmos Environ.* 2005; 21(5): 481-494.
13. Shoeib M, Harner T. Characterization and comparison of three passive samplers for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol.* 2002; 36(19): 4142-4151.
14. Chun MY. A study on the deposition of PCBs in air on coniferous needles. *J Kor Soc Environ Engin.* 1998; 20(10): 1377-1383.
15. 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.
16. Chun MY. Characteristics of PCDD/Fs deposited on pine needles. *J Kor Soc Environ Engin.* 2005; 27(6): 599-605.
17. Chun MY. Characteristics of PAHs absorbed on pine needles. *J Environ Toxicol.* 2008; 23(3): 213-220.
18. Shim IY, Yeo HG, Choi MK, Kim TW, Chun MY. Spatial distribution of PCBs pine needles. *J Kor Soc Environ Engin.* 2002; 24(12): 2227-2237.
19. 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.
20. Meredith M, Hites RA. Polychlorinated biphenyl accumulation in tree bark and wood growth rings. *Environ Sci Technol.* 1987; 21(7): 709-712.
21. Yeo HG, Choi MK, Chun MY, Kim TW, Sunwoo Y. Estimation of bio-monitoring for PCBs concentration in air using plant. *J Kor Soc Atmos Environ.* 2002; 18(4): 265-274.
22. Yeo HG, Cho KC, Choi MK, Chun MY, Kim TW. Deposition characteristics of atmospheric PCBs Depending on Exposure Periods Using Pine needles. *J Kor Soc Environ Engin.* 2006; 28(8): 836-842.
23. Guardo AD, Zaccara S, Cerabolini B, Acciarri M, Terzaghi G, Calamari D. Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source. *Chemosphere.* 2003; 52(5): 789-797.
24. Hauk H, Umlauf G, McLachlan MS. Uptake of gaseous DDE in spruce needles. *Environ Sci Technol.* 1994; 28(13): 2372-2379.
25. 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.
26. Cetin B, Odabasi M. Atmospheric concentrations and phase partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey. *Chemosphere.* 2008; 71(6): 1067-1078.
27. Wang ZY, Zeng XL, Zhai ZC. Prediction of super-cooled 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.
28. Ministry of Environmen. Standard Method of POPs Analysis. Gwacheon: Ministry of Environment Press; 2011.
29. US EPA. Brominated Diphenyl ethers in Water, Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS. 2011. Available: <http://www.epa.gov/waterscience/methods/method/files/1614.pdf> [accessed 21 May 2014].
30. Yeo HG, Choi MK, Chun MY. Composition, source, and regional concentration of PBDEs in pine needles. *J Kor Soc Environ Engin.* 2006; 28(8): 829-



- 835.
31. Pausch KW, McLachlan MS, Umlauf G. 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.
32. Shoeib M, Haener T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol.* 2002; 36(19): 4142-4151.