

수계 중 폴리브롬화 디페닐에테르 모니터링을 위한 Passive Sampling 적용 및 그랩 시료채취법의 대체 활용가능성 평가

Application Assessment of Passive Sampling to Monitor Polybrominated Diphenyl Ethers in Water Environment as Alternative Sampling Method for Grab Sampling

김언정*** · 서창동*** · 임태효**** · 오정은*,†

Un-Jung Kim*** · Chang Dong Seo*** · Tae-Hyo Im**** · Jeong-Eun Oh*,†

*부산대학교 사회환경시스템공학과 · **한국과학기술연구원 환경복지연구원

부산시 상수도사업본부 수질연구소 · *국립환경과학원 낙동강물환경연구소

*Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University

**Center for Environment, Health and Welfare Research Korea Institute Science and Technology

***Water Quality Institute, Water Authority

****Nakdong River Environment Research Center, National Institute of Environmental Research

(Received November 14, 2014; Revised December 18, 2014; Accepted January 12, 2015)

Abstract : PBDEs (polybrominated diphenyl ethers) are rarely dissolved in water due to their strong hydrophobicity and large molecular mass so not many researches were done in aqueous environment compared to other environmental compartments. However, the mass loading from wastewater treatment plant into aquatic environment, re-suspension from bottom sediment and partitioning from floating particles and colloids may not be negligible. It is, therefore, important but also difficult to investigate PBDEs in water environment. Recent overcoming resolution towards this barrier to monitor hydrophobic organic compounds in aquatic environment is using passive sampling technique like semipermeable membrane device. By using passive sampling, it might be possible to obtain long-term reproducible monitoring result and detect the trace amounts of PBDEs, with controlling fluctuation of surrounding environmental factors during the sampling event. So therefore, this study is purposed to confirm the possibility of using SPMD (semi-permeable membrane device) as water monitoring tool. Grab samples, composite samples and SPMDs were applied in river bank to evaluate the concentration difference and temporal fluctuation by various water sampling method, and to assess the water concentration prediction capability of SPMD for the PBDEs.

Key Words : Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs), Monitoring, Passive Sampling, Semi-permeable Membrane Device (SPMD), River Water

요약 : 폴리브롬화 디페닐에테르는 강한 소수성과 큰 분자량을 지닌 물질로 수체에 쉽게 용존되지 않으며, 이로 인해 다른 환경매체에 비해 수환경에 대한 연구는 많지 않다. 그러나 하·폐수처리장으로부터 수환경으로의 질량부하, 침적토에서의 재부유 현상 그리고 부유 입자 및 콜로이드로부터의 분배현상은 무시할 수 없는 영향을 미칠 것이다. 따라서 수환경 중 폴리브롬화 디페닐에테르를 조사하는 것은 중요하면서도 어려운 작업이다. 최근에 수환경에서 소수성물질을 모니터링 할 때의 어려움을 극복하기 위한 방안으로 반투과성막장비와 같은 수동적 시료채취 기법이 사용되고 있다. 수동적 시료채취를 사용하면 시료채취 기간 동안 주변환경인자의 변동을 조절하며 미량으로 존재하는 폴리브롬화 디페닐에테르를 검출하고 장기간에 걸쳐 재현성 있는 모니터링 결과를 얻을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 반투과성막장비(SPMD)를 수질 모니터링 장비로서 활용하는 가능성을 확인하고자 하였다. 강둑에서 그랩, 혼합 시료채취법과 SPMD를 적용하여 다양한 수질시료 채취기법에 따른 시간적 변동과 농도 차이를 확인하고 SPMD를 사용하여 폴리브롬화 디페닐에테르의 수환경 중 농도를 예측할 수 있는지 평가하였다.

주제어 : 폴리브롬화 디페닐에테르, 모니터링, 수동적 시료채취, 반투과성막장비, 하천수

1. 서론

폴리브롬화 디페닐에테르(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)는 대표적인 신규 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)이자 대표적인 브롬화 난연제로 생활 중 다양한 용도로 사용되어 인체, 생물, 실내 먼지, 전자폐기물 및 여러 환경매체에서 빈번히 검출되어왔다.^{1,2)} PBDE는 폴리염화비페닐(PCBs), 폴리염화 다이옥신 및 퓨란(PCDD/

Fs) 등과 유사한 구조를 가지며, 소수성을 띄어 높은 독성을 나타낼 뿐 아니라 인체 등 생체내로 유입되면 쉽게 배설되지 않으므로, 이들 물질의 환경에서의 배출특성과 거동 및 인체에 미칠 영향을 파악하는 것은 대단히 중요하다. 이에 따라 PBDEs의 환경에서의 분포특성과 인체에 미치는 영향에 대한 연구는 국내외에서 많이 수행되어 그 결과가 잘 알려져 있으나 상대적으로 수계에서의 분포 및 거동에 관한 관련 연구는 부족하다.^{3,4)}

† Corresponding author E-mail: jeoh@pusan.ac.kr Tel: 051-510-3513 Fax: 051-582-3965

수계에서의 PBDEs와 같은 소수성물질에 대한 연구가 부족한 것은 기존에 주로 사용되어 온 수질 모니터링 방법인 grab 혹은 spot sampling 기법의 한계와 연관이 있다. Grab sampling 방식은 주어진 짧은 시간 내에서 시료채취를 수행하는 불연속적인 방식이므로 시간에 따라 변화하는 오염물질의 농도를 제대로 평가할 수 없고, 또한 많은 부피의 시료를 채취할 수 없어 수계에 미량으로 존재하는 소수성 물질인 PBDEs 등을 검출하기가 쉽지 않다. 샘플링의 빈도를 증가시켜 측정지역에 대한 대표성을 확보할 수 있으나, 현장 적용성 및 다량의 시료분석에 따른 비용 소모 등의 이유로 많은 경우에 있어 현실적으로 어려움이 많다.

위와 같은 문제점을 극복하기 위해 수질 내 다양한 오염물질을 효과적으로 모니터링하기 위한 방법을 마련하고자 다양한 연구가 시도되어 왔다. 그 중에서도 passive water sampling devices (PWSDs)를 사용하는 방식은 기존의 그랩(grab) 시료채취방식으로 인해 발생하는 여러 가지 한계점을 해결해 주는 대안이 될 수 있다.⁵⁾ Passive sampling이란 확산(diffusion) 과정을 통해 수계 중 용존 상태로 존재하는 대상물질을 적절한 흡착제 혹은 투과성 막(membrane) 내에 포집하는 샘플링 기법으로 수일에서 수개월간 현장에 방치하여 수계 내 존재하는 오염물질을 채취하는 방법이다. Passive sampling을 사용하면 기계적인 조작 없이 장기간 대용량의 시료 확보가 가능하고 넓은 지역에 거친 대상물질의 분포특성을 파악할 수 있으며, 시간에 따른 변동을 표준화하여 포집하고자 하는 대상물질의 시간에 따른 평균농도 수준(time-weighted average concentration)을 확인할 수 있는 장점을 가지고 있다.

현재 사용가능한 PWSD는 사용 목적, 장소 및 대상물질에 따라 다양한 종류가 제시되어 있는데,⁵⁾ 이 중 semi-permeable membrane device (SPMD)가 상용화되어 편리하게 잘 사용 가능하며 비교적 사용빈도 오래되어 기본 자료가 잘 구축되어 있다.⁶⁻⁸⁾ SPMD는 미국 지질조사국 Huckins 박사가 고안한 대표적인 수계사용 목적의 passive sampling 장비로서 얇은 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 멤브레인 사이에 소수성물질을 흡착할 수 있는 트리올레인(triolein)을 첨가하여 수계 중 설치하였다가 회수하여 적절한 용매를 사용해 추출하는 방식을 사용하며 주로 옥탄올 물 분배계수가 3 이상인 물질을 대상으로 한다.⁹⁾

최근 본 연구진에서는 PCB와 PBDE를 대상으로 SPMD를 하수처리장에 적용하여 그랩 채취법에 비해 상대적으로 안정적이며 배출원 추적이 가능한 사실을 확인하였다.¹⁰⁾ 이렇듯 passive sampling을 소수성 물질의 수계 모니터링에 사용할 경우 보다 효율적인 수질 관리를 위해 다양한 오염물질을 상대적으로 간단히 스크리닝할 수 있을 뿐만 아니라 지점별 대상물질의 분포패턴을 파악하여 배출원을 추적해 나갈 수 있는 자료를 산출할 수 있는 효율적인 기법이 될 수 있을 것으로 판단하였다.

따라서 본 연구에서는 이전 선행연구¹⁰⁾에 대한 후속 연구로 수중 소수성 미량유해물질의 모니터링을 위해 대표적 pa-

ssive sampling 기법인 SPMD와 기존의 그랩(grab) 및 혼합(composite)시료채취방식을 각각 사용하여 수계 중 PBDE 모니터링을 수행하여 각각의 결과를 비교하고, SPMD가 기존의 수질 모니터링에 주로 사용되고 있는 그랩 시료채취법의 대체수단으로 활용 가능한지를 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사대상 물질

본 연구에서는 하나의 브롬이 치환된 mono-BDE부터 열 개의 브롬이 치환된 deca-BDE까지 총 27종(# 3, 5, 15, 17, 28, 49, 71, 47, 66, 77, 100, 119, 99, 85, 126, 154, 153, 138, 156, 184, 183, 191, 196, 197, 206, 207, 209)의 PBDE 이성질체를 조사하였다.

2.2. 시약 및 기기

본 연구에 사용된 모든 시약은 분석대상물질의 측정 분석 시 불순물에 의한 영향을 미치지 않는 것을 사용하였다. 수분제거를 위해 사용한 무수황산나트륨(Na_2SO_4), 수산화칼륨(KOH), 염산(HCl), 황산(H_2SO_4) 및 염화나트륨(NaCl)은 Wako사(Tokyo, Japan)의 특급시약을 사용하였으며, 유기용매류인 노르말 헥산(*n*-Hexane), 디클로로메탄(dichloromethane), 아세톤(acetone), 메탄올(methanol) 및 이소프로필알콜(isopropanol)은 J.T Baker사(Phillipsberg, USA)의 잔류농약 분석용 용매를 사용하였다. PBDEs의 정제용 표준물질과 정량용 내부표준물질, 실린지 첨가용 내부표준물질은 Wellington 사(Guelph, Canada)에서 구입하였다.

2.3. SPMD 디자인

본 연구에 사용된 SPMD는 본 장비의 고안자인 미국 지질조사국 Huckins 박사의 가이드라인⁹⁾을 따라 구성되었으며, 길이 45.7 cm, 너비 5.08 cm 규격의 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE) 멤브레인에 정제된 triolein 1 mL를 주입하여 사용하였다. SPMD를 준비하는 과정은 선행연구를 동일하게 따랐으며,¹⁰⁾ 잔류농약급 *n*-헥산에 24시간씩 두 차례 방치하여 멤브레인 외부의 이물질을 제거한 멤브레인에 흡착제(triolein, 1 mL)와 performance reference compounds (PRCs)를 주입하여 현장에 나가기 전까지 진공상태가 유지된 채로 영하 20°C에 보관하였다.

2.4. 시료채취 및 조사방법

시료채취는 낙동강의 물금지역 수변(GPS; 35°17'21.52"N, 128°59'40.03"E) 세 개 지점에서 수행하였으며 2011년 11월 24일부터 2012년 1월 6일까지 42일 동안 다음 Table 1과 같이 SPMD, 그랩 시료, 24시간 혼합채취 시료(300 mL/3시간, 하루 평균 8번 채취한 시료를 취합하여 사용)를 채취하였다. SPMD를 설치한 6주의 기간 동안 그랩 시료는 매주 3회씩 갈

Table 1. Sampling design

Type	Scheme	Trial or period	Total sample number
SPMD	Multiplicate	6 weeks	4 sets of SPMD/ sampling point
Grab sampling	Grab spot sampling	3 times/week	15
Composite sampling	24 hrs composite	Once in a week	6

은 시간에 최소 4 L 이상의 시료를 채취하여 갈색병에 보관하였고, 24시간 혼합채취 시료는 매주 1회씩 채취되어 총 15개의 그랩 시료, 6개의 24시간 혼합채취 시료와 12개의 SPMD가 실험실로 이송되었다. 채수한 시료는 채수 당일 실험실로 이송하여 분석 직전까지 냉장 보관하였으며, 1주일 이내에 모두 분석하였다. 시료 채취기간 동안 기본적인 수질정보를 확보하기 위해 수량, 수심, 수소이온농도(pH), 수온, 전기전도도, 탁도, 용존산소량, 총 유기탄소와 용존 유기탄소농도를 측정하였다.

2.5. 분석방법

2.5.1. 시료 전처리

현장으로부터 회수한 SPMD 멤브레인은 air-tight 용기에 옮겨 담아 즉시 실험실로 이송하여 증류수에 담겨 부드러운 솔로 표면을 가볍게 문질러 표면의 조류와 이물질을 제거하였다. 또한 무기물을 제거하기 위해, 1 N hexane-rinsed HCl 용액에 30초간 담그는 과정을 실시하고 아세톤과 이소프로판올에 차례로 멤브레인을 세정하여 수분을 제거하였다. 투석(dialysis)을 실시하기 전까지 영하 20°C에서 보관하였다. 투석과정을 통해 멤브레인 내에 농축된 물질을 회수하였으며, 흡후드 내부에서 멤브레인을 헹산 500 mL에 18시간 동안 방치한 후 헹산을 회수한 뒤, 추가로 헹산 500 mL를 부하하여 6시간, 다시 헹산과 디클로로메탄(1:1) 용액을 부하하여 6시간 방치한 후 각 용액을 회수하였다. 그랩 시료와 혼합채취 시료의 경우 유리섬유 여과지(0.45 µm, Whatman)로 여과 후, HLB 카트리지(Oasis, 500 mg, 6cc)를 사용하여 고체상 추출법으로 추출하였다.^{10,11)}

2.5.2. 폴리브롬화 디페닐에테르(PBDEs) 분석

PBDEs의 분석을 위해서 투석과정 및 고체상 추출법을 통해 얻어진 추출액에 황산처리와 중화처리를 실시하여 방해 물질을 제거한 후 PBDEs 분석을 진행하였다. PBDEs 전처리는 EPA method 1614 (USEPA, 2007)를 참고하여 진행되었으며, copper powder와 증성, 2% ethanolic KOH, 22% 산성, 44% 산성, 10% Ag(NO)₃ 실리카겔로 구성된 다층 컬럼을 이용하였다. 시료에 따라 추가 정제가 필요한 경우 활성화된 알루미나 컬럼을 통과시켰다. 정제가 끝난 시료는 노난(nonane)으로 용매 치환한 후, 실린지 첨가용 내부표준물질을 첨가하여 기체크로마토그래프-고분해능 질량분석기(GC/HRMS, JMS-800D, JEOL, 일본)로 분석하였다. 기기의 분석조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Instrumental conditions of PBDEs analysis

<ul style="list-style-type: none"> GC <ul style="list-style-type: none"> - Column: 15 m (L) × 0.25 mm (ID) × 0.10 µm (film thickness) - Oven Temp. - Mono to Hepta: 110°C (5 min) to 200°C (40°C/min), 200°C to 320°C (10°C/min) - Octa to Deca: 100°C (5 min) to 320°C (25°C/min) - Injection volume: 2 µL (splitless mode) - Gas flow: 1.0 mL/min HRMS <ul style="list-style-type: none"> - SIM mode (Selected ion) Mono-BDEs (247,9837, 249,9816), Di-BDEs (325,9842, 327,8922) Tri-BDEs (405,8027, 407,8007), Tetra-BDEs (483,7132, 485,7112) Penta-BDEs (565,6197, 567,6175), Hexa-BDEs (641,5322, 643,5302) Hepta-BDEs (561,5322, 563,6040), Octa-BDEs (639,5165, 641,5144) Nona-BDEs (719,4250, 721,4229), Deca-BDEs (797,3355, 799,3334) ¹³C₁₂-Mono-BDEs (260,0239, 262,0219), ¹³C₁₂-Di-BDEs (337,9344, 339,9324) ¹³C₁₂-Tri-BDEs (417,8429, 419,8409), ¹³C₁₂-Tetra-BDEs (497,7533, 497,7513) ¹³C₁₂-Penta-BDEs (577,6598, 579,6578), ¹³C₁₂-Hexa-BDEs (493,7378, 495,7358) ¹³C₁₂-Hepta-BDEs (573,6463, 575,6443), ¹³C₁₂-Octa-BDEs (651,5567, 653,5547) ¹³C₁₂-Nona-BDEs (731,4652, 733,4632), ¹³C₁₂-Deca-BDEs (809,3757, 811,3737)
--

2.6. Sampling rate 산출 및 농도 변환

현장에 설치된 SPMD의 sampling rate을 확인하기 위해 각 SPMD에 acenaphthene-d10, fluoranthene-d10, pyrene-d10, ¹³C₁₂ PCB-118, ¹³C₁₂ PCB-153이 performance reference compounds (PRCs)로 주입되었으며, 회수 후 초기농도와 비교를 통해 dissipation rate을 확인하여 시료지점별 sampling rate을 산출하였다. Sampling rate는 SPMD 등 passive sampling 장비를 사용하는 경우 현장에 노출되는 시간 동안의 uptaking volume을 확인하기 위해 필요하며 단위시간당 부피로서 나타낸다. SPMD로부터 확인된 대상물질의 용존상 농도(C_{SPMD}, pg/L)는 SPMD에서 확인된 대상물질의 질량(N, pg)을 sampling rate (R_s, L/hr)와 설치시간(t, hr)을 고려하여 식 (1)을 이용하여 산출되었다.⁹⁾

$$C_{SPMD} = N/R_s t \quad (1)$$

2.7. 통계분석

시료들 간의 차이를 확인하기 위한 모든 통계분석은 PASW 18.0 K을 이용하여 수행하였다. 대상물질의 농도가 정량한계 미만으로 검출되는 경우 데이터의 왜곡을 피하기 위해 0.5 × LOQ를 대신 사용하였다. 서로 다른 시료채취방법 사이의 상관관계를 확인하고 상호보완적으로 확인 가능한 PBDE 이성체를 확인하기 위해 선형회귀모형과 대수비선형모형이 사용되었다. 시료채취방법 사이의 차이는 서로 다른 샘플링 빈도나 장소, sampling rate, 확산 메커니즘, 다양한 환경적 인자, 기상 파라미터 등에서 발생할 수 있으나 이러한 부분은 시료 채취 설계 과정 중 최소화 되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 각 시료채취 방법에 따른 수질에서의 PBDE 농도 및 이성질체 분포

시료채취 방법에 따른 27종의 PBDEs의 농도수준은 그래프 시료의 경우 76.0~930.8 pg/L, composite 시료의 경우 103.9~211.0 pg/L, SPMD의 경우 850~3587 pg/L로 나타나 SPMD의 경우가 다른 두 가지 시료채취방법에 비해 높은 농도를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 농도 수준의 차이는 시료채취방식, 대상물질의 특성에 따라 기인할 수 있으므로 시료채취 방법별로 이성질체의 분포특성 및 검출빈도를 고려하는 것이 필요하다.¹⁰⁾

각각의 수질 시료에서 검출된 PBDE 개별 이성질체의 분포 패턴을 Fig. 1에 나타내었는데, 27종의 PBDE 이성질체 중 그래프, 혼합채취 및 SPMD 시료에서 각각 18개, 21개 및 20개의 이성질체가 검출되었다. 검출된 20여종의 PBDE 이성질체 중 BDE-28, 47, 99, 153이 세 가지 방법으로 채취한 모든 종류의 시료에서 주요 이성질체로 검출되었으며, 이 결과는 이전 연구에서 보고된 PBDE의 수질시료에서 검출되는 분포경향과 유사하였다.¹⁰⁾ 시료채취 방법별로 비교해 보면 대개 그래프와 혼합채취 시료의 경우 BDE-47을 비롯한 브롬이 3개에서 5개까지 치환된 tri-BDE에서 penta-BDE가 주요하게 검출되었으며, 상대적으로 브롬이 7개 이상 치환된 hepta-BDE에서 deca-BDE는 낮은 기여율을 보였다. SPMD 시료도 브롬이 3개에서 5개까지 치환된 tri-에서 penta-BDE의 경우 그래프 및 혼합채취 시료와 유사한 농도수준을 보였으나 분자량이 상대적으로 큰 hepta-BDE 이상의 이성질체에 대해서는 2~5배 이상의 높은 농도수준을 나타내어 이성질체 분포에 다소 차이를 보였다. 이는 일반적으로 침적토에서 octa-BDE 이상의 이성질체가 매우 높은 기여율을 보이는 것과 유사한 경향이며,^{12,13)} SPMD에서 장기간 소수성 물질을 포집하여 농축할 수 있기 때문으로 판단된다.

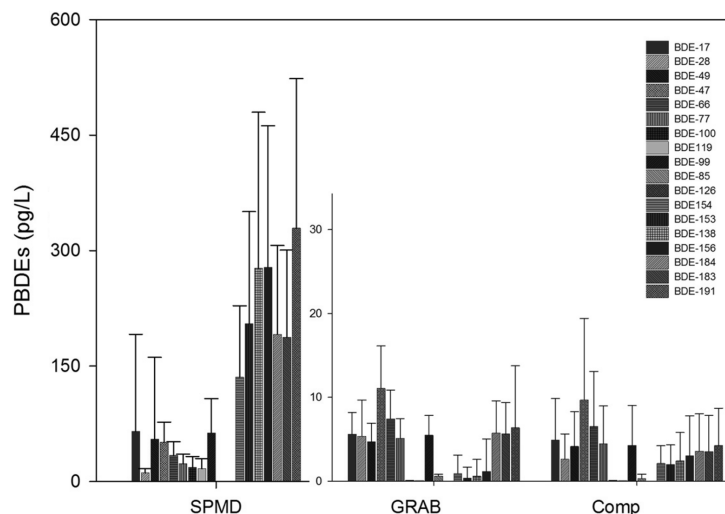


Fig. 1. PBDEs congener specific concentration bar graph of SPMD, grab and composite samples.

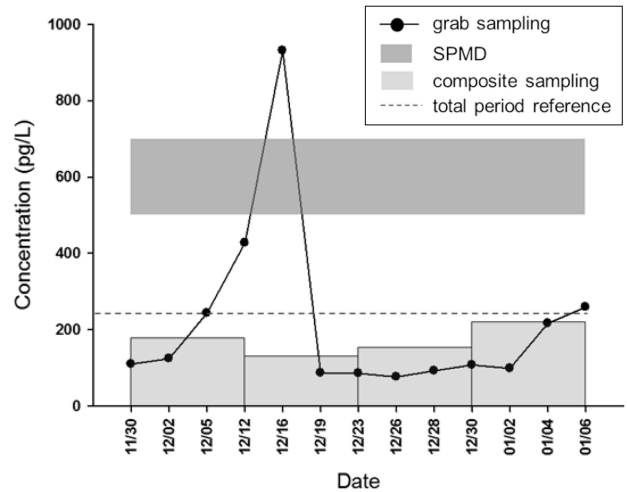


Fig. 2. Total fluctuation of PBDEs concentration during sampling event (blue area with pattern: SPMD result; red area: weekly composite sampling result (red dot line: total period reference concentration)).

3.2. 시료채취 시간 및 시료채취 기법에 따른 PBDEs 농도 변동 비교

SPMD를 사용한 경우의 시간에 따른 PBDEs 농도변동에 대한 안정성을 그래프와 혼합시료채취법과 비교하기 위해 전체 시료채취 기간인 42일 동안의 총 PBDEs의 시간 평균농도(SPMD 시료농도), 그래프 시료의 개별 측정농도와 채취기간 평균농도, 혼합채취 시료의 구간별 측정농도를 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 그래프 시료의 채취기간 평균농도를 기준으로 비교해 보면 SPMD 시료는 2.3에서 3.1배 높게 나타났는데 이것은 SPMD의 경우 수계 중 용존상태로 있는 PBDEs를 장기간 포집하여 농축하였기 때문으로 판단된다. 혼합채취 시료는 그래프 시료의 채취기간 평균농도에 비해 전체 채취기간 내내 낮은 농도수준을 그래프 시료에 비해 상대적으로 안정적으로 나타냈다. 이것은 혼합채취 시료가 이미

알려진 것처럼 그랩 시료에 비해 시료채취 시기 동안 일어날 수 있는 강우나 인근 배출원으로부터의 부하 등의 영향에 대해 안정적으로 대상물질의 농도를 모니터링할 수 있으나 본 연구에서와 같이 PBDEs 같은 소수성 물질에 대해 적용할 경우 그랩 시료에 비해 과소평가된 농도를 나타낼 수도 있음을 보여주었다. 이러한 변동에 영향을 미치는 인자는 매우 다양하지만 본 연구에서 수질항목으로 측정된 pH, DO 및 전기전도도 등과는 유의한 상관관계를 보이지 않았으며, 상대적으로 가벼운 질량대의 PBDE 이성질체 중 BDE-17, 28, 47, 49, 66 등 일부 물질이 용존 유기탄소농도와 약한 상관관계를 보였다.

따라서 SPMD를 사용해 얻은 대상물질의 용존농도를 그랩 혹은 혼합채취 시료의 기록값과 비교·검증할 수 있는 방법이 있다면, SPMD를 활용하는 것이 보다 효율적으로 PBDE 등 소수성물질을 관측하는 방식이 될 수 있을 것으로 판단된다. 이에 대한 가능성을 연구진의 선행연구와 비교하여 3.3절에 나타내었다.

3.3. 농도예측 가능성 평가

SPMD를 기존의 수질시료 채취방법을 대체할 수 있는 모니터링 도구로 활용하기 위해서는 SPMD를 통해 보고되는 PBDE의 농도가 기존의 시료채취법과 일련의 상관관계를 가지며 필요시 그 수준을 예측하여 반영할 수 있는지에 대한 확인이 필요하다. 이를 확인하기 위해 본 연구에서는 선행연구¹⁰⁾에서 도출한 선형 회귀모형을 본 연구결과에 적용해 그 적합성을 확인하고자 하였다. 선행연구에서 도출한 그랩 시료와 SPMD 시료 사이의 관계식은 식 (2)와 같고, 이를 그랩 시료 기준으로 변환하면 식 (3)처럼 나타낼 수 있다.

$$C_{SPMD} \text{ (pg/L)} = 15.656 C_{grab} \text{ (pg/L)} + 0.0084 \quad (2)$$

$$C_{grab} \text{ (pg/L)} = 0.064267 C_{SPMD} \text{ (pg/L)} - 0.00054 \quad (3)$$

제시된 선형모형의 적용가능성을 확인하기 위해 본 연구에서 확인된 11종의 PBDE 주유이성질체의 부분합과 이전 연구와 동일한 3종의 PBDE 이성질체의 부분합을 각각 이용하여 SPMD 농도를 통해 그랩 혹은 혼합채취 시료에서 나타날 농도를 예측할 수 있는지 살펴보았다. Fig. 3에는 그랩과 혼합채취 방식의 실제 관측치(원, 사각형 표식)와 3종과 11종의 주요 이성질체의 부분합에 대해 제시된 선형모형을 통해 산출된 예측값(직선, 점선)을 각각 나타내었다.

11종의 PBDE 이성질체를 사용하여 그랩 혹은 혼합채취 시료의 농도 예측값을 산출할 경우 기존에 제시된 선형모형의 예측값에 비해 다소 과대평가되는 것으로 나타났는데, 이것은 본 연구에서 이전연구 대비 추가로 비교가능한 주요 이성질체로 파악된 8종 중 BDE-154, 153, 184 등 상대적으로 무거운 분자량을 갖는 이성질체가 SPMD에서 그랩과 혼합채취 시료에 비해 뚜렷이 높은 기여율을 보이는 때문으로 판단된다. 따라서 이전연구와 동일하게 3종(BDE-28, 47, 99)만을 포

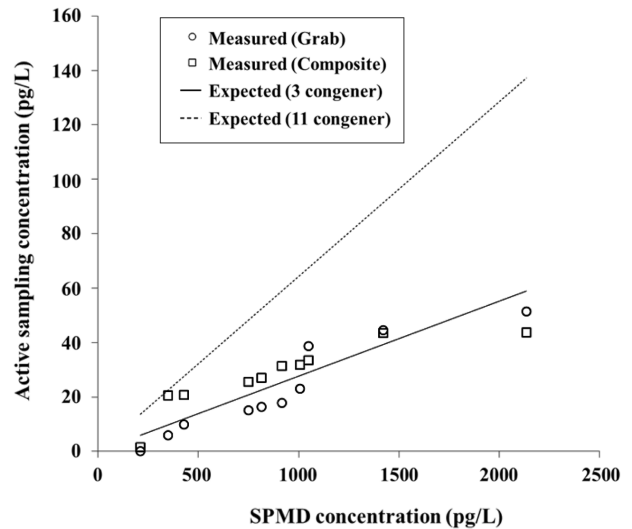


Fig. 3. Comparison of measured PBDEs concentrations from active sampling and expected PBDEs concentrations from SPMD sampling using equation (1) (open circle: measured grab sampling result; open square: measured composite sampling result; dotted line: expected active sampling values with 11 abundant congeners; solid line: expected active sampling values with 3 major abundant congeners).

함시켰을 때는 높은 일치도를 보였으며, 수계 중 PBDE의 농도수준을 측정할 때 SPMD를 사용하더라도 기존의 수질시료 채취방식을 통한 농도수준을 평가하는데 문제가 없었다.

3.4. SPMD를 사용한 수계 중 PBDEs 농도 예측식 선정

앞의 Fig. 1에 나타난 그랩, 혼합채취 및 SPMD 시료에서의 이성질체 검출수준이 서로 달랐던 부분에서 살펴볼 수 있듯 시료채취 방법에 따른 대상물질의 수계 중 농도를 비교하기 위해서 총 농도 기준을 사용하는 것은 적절하지 못하다. 이는 서로 다른 시료채취 방법에서 공통적으로 검출되어 비교 가능한 이성질체의 합으로서 비교해야 할 필요성을 시사한다.¹⁰⁾ 따라서 선행연구¹⁰⁾에서 시도한 것과 같이 각 시료채취 방법으로 확보한 시료에서 60% 이상의 빈도로 검출되면서 검출농도의 표준편차가 25% 미만인 이성질체를 비교가능한 주유이성질체로 선정하였다. 주요 이성질체에 해당하는 PBDE 이성질체는 총 27종의 PBDE 이성질체 중 선행연구에서 선정되었던 3종의 이성질체(BDE-28, 47, 99)를 포함하여 BDE-17, 66, 77, 100, 119, 154, 153, 184의 총 11종이었다.

따라서, 시료채취 방법 사이의 차이를 확인하고 상호보완적인 사용가능성을 평가하기 위해 선정된 11종의 PBDE 주유 이성질체의 합을 기존의 수질시료 채취방식인 그랩, 혼합시료 채취방식의 결과 대비 SPMD 결과에 대해 선형 회귀모형(linear regression model)과 대수 비선형모형(logarithmic nonlinear model)을 적용하여 Fig. 4에 나타내었다.

SPMD 시료와 비교하여 그랩 및 혼합채취 시료에서 확인

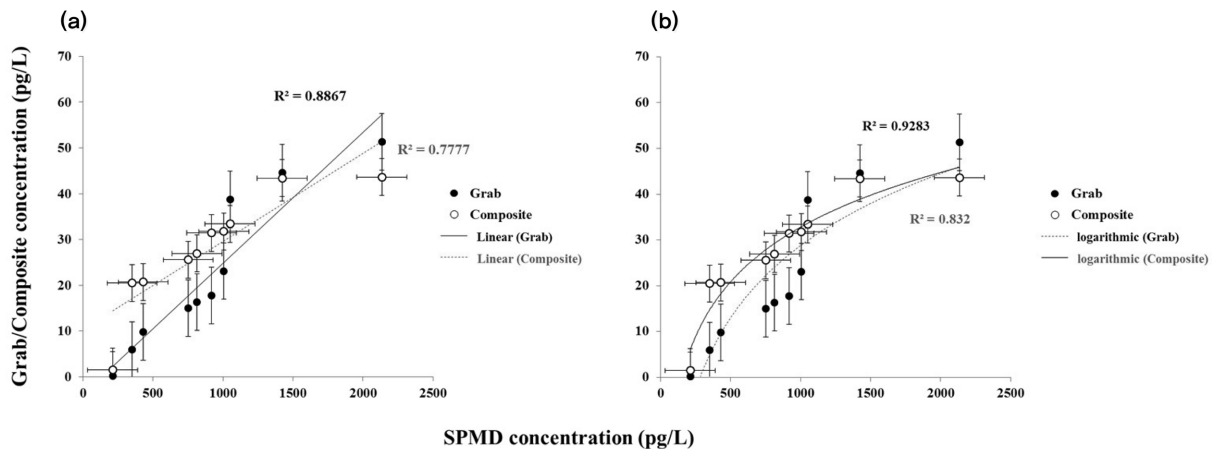


Fig. 4. The relationship between SPMD and grab/composite samples in linear regression model (a) and logarithmic nonlinear model (b) based on abundantly detected 11 PBDE congeners results.

되는 주요 이성질체의 합은 선형 회귀모형을 사용할 경우, 각각의 결정계수가 0.887 및 0.778을 나타내었다. 동일한 데이터에 대해 대수 비선형모형을 적용했을 때의 결정계수는 그랩 시료가 0.928, composite 시료가 0.832로 증가하여 보다 높은 적합성을 나타내었으며, 이는 SPMD 시료의 경우 높은 분자량의 PBDE 이성체의 반영율이 그랩 및 혼합채취 시료와 크게 차이가 나 비선형모형이 더 적합하게 나타난 때문으로 판단된다. 따라서 향후 국내수계 중 소수성 물질의 측정을 위해 SPMD를 사용할 경우 기존 그랩 시료채취법을 통한 농도 예측 및 비교를 통해 상호보완적으로 사용이 가능할 것으로 판단되었다.

4. 결론

본 연구에서는 수중 소수성 미량유해물질의 수질 모니터링을 위해 대표적인 브롬화 난연제이며 잔류성 유기오염물질인 폴리브롬화 디페닐에테르(PBDEs)를 대상으로 그랩 (grab) 및 spot sampling의 대안으로서 passive sampling 기법 적용 가능성을 평가해 보았고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 그랩과 시간당 혼합시료 채취(composite sampling) 및 SPMD를 사용한 수동적 시료채취 방법을 사용하여 수질에서의 PBDEs를 모니터링 한 결과 SPMD가 그랩 혹은 혼합채취방식에서 제한적으로 검출되는 고분자량의 PBDE 이성질체를 검출하기에 적합하며 시료채취기간 중 변동에 대해서도 안정적인 결과를 나타내었다.

2) 서로 다른 세 가지 시료채취 방식에서 충분히 검출되어 비교가능하다고 확인된 주요이성질체(BDE-17, 28, 47, 66, 77, 99, 100, 119, 154, 153, 184)를 대상으로 하여 SPMD와 그랩, 혼합채취 시료의 PBDE 농도 부분합을 비교하였을 때 그랩/혼합채취방식과 SPMD 사이의 좋은 상관관계($R^2 > 0.7$)를 보여 상호보완적인 SPMD의 사용 가능성을 확인하였다.

3) 더 나아가 본 연구진이 이전 연구에서 제시하였던 grab

시료와 SPMD 시료 결과 사이의 예측식을 사용하여 본 실험 결과를 사용하여 예측한 결과 grab 및 composite 시료채취방식에서 확인되는 PBDE의 농도와 SPMD의 농도 사이의 예측이 가능함을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부 “생활공감 환경보건기술개발사업”으로 지원받은 과제와 낙동강수계관리위원회의 2011년도 환경기초조사사업으로 지원받아 수행되었습니다.

KSEE

References

- Covaci, A., Voorspoels, S. and De Boer, J., “Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples-a review,” *Environ. Int.*, **29**(6), 735~756(2003).
- Sjödín, A., Patterson Jr, D. G. and Bergman, Å., “A review on human exposure to brominated flame retardants-particularly polybrominated diphenyl ethers,” *Environ. Int.*, **29**(6), 829~839(2003).
- Petty, J. D., Huckins, J. N., Orazio, C. E., Lebo, J. A., Poulton, B. C., Gale, R. W., Charbonneau, C. S. and Kaiser, E. M., “Determination of waterborne bioavailable organochlorine pesticide residues in the lower Missouri Rive,” *Environ. Sci. Technol.*, **29**(10), 2561~2566(1995).
- Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M. and Lanfranchi, M., “Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland,” *Chemosphere*, **67**(9), S16~S21(2007).
- Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J. and Morrison, G., “Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water,” *Trend Anal. Chem.*, **24**(10), 845~868(2005).

6. Vrana, B. and Schüürmann, G., "Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices in water: Impact of hydrodynamics," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(2), 290~296(2002).
7. Richardson, B. J., Tse, E. S. C., De Luca-Abbott, S. B., Martin, M. and Lam, P. K., "Uptake and depuration of PAHs and chlorinated pesticides by semi-permeable membrane devices (SPMDs) and green-lipped mussels (*Perna viridis*)," *Mar. Pollut. Bull.*, **51**(8), 975~993(2005).
8. Harman, C., Tollefsen, K. E., Bøyum, O., Thomas, K. and Grung, M., "Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS)," *Chemosphere*, **72**(10), 1510~1516(2008).
9. Huckins, J. N., Petty, J. D. and Booij, K., *Monitors of Organic Chemicals in the Environment*, Springer, New York, NY.(2006)
10. Kim, U. J., Kim, H. Y., Alvarez, D., Lee, I. S. and Oh, J. E., "Using SPMDs for monitoring hydrophobic organic compounds in urban river water in Korea compared with using conventional water grab samples," *Sci. Total. Environ.*, **470**, 1537~1544(2014).
11. Labadie, P., Tlili, K., Alliot, F., Bourges, C., Desportes, A. and Chevreuil, M., "Development of analytical procedures for trace-level determination of polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in river water and sediment," *Anal. Bioanal. Chem.*, **396**(2), 865~875(2010).
12. Allchin, C. R., Law, R. J. and Morris, S., "Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK," *Environ. Pollut.*, **105**(2), 197~207 (1999).
13. Oros, D. R., Hoover, D., Rodigari, F., Crane, D. and Sericano, J., "Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco Estuary," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(1), 33~41(2005).