

안성 지역 소나무 잎과 토양 중 PBDEs의 농도 수준 및 특성

여현구[†] · 조기철* · 천만영

한경대학교 환경공학과, *동남보건대학 환경생명과학과

Concentration and Characteristic of PBDEs in Pine Needle and Soil of Ansong-city

Hyun-Gu Yeo[†] · Ki-Chul Cho* · Man-Young Chun

Environmental Research Center, Environmental Engineering, National Hankyong University, 67 Sukjong-dong, Ansong-city, Kyonggi-do 456-749, Korea

*Department of Environmental Science, Dongnam Health College, 937 Jhangan-gu, Jungja-dong, Suwon-city, Kyonggi-do 440-714, Korea

(Received February 10, 2006/Accepted March 15, 2006)

ABSTRACT

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in pine needles and soil samples from rural area were analyzed in this study. Concentrations of PBDE congeners were ranged between 0.2 and 3104 pg/g DW(dry weight) in pine needles and between 2.4 and 1997 pg/g DW in soil samples. The most abundant congener both in pine needles and soil samples was BDE-209, which was related to importation and production of deca-BDE technical mixtures in Korean industry. And BDE-99, BDE-47, BDE-100 deposited in pine needles and soil samples were closely matched with the major constituents of the penta-BDE technical mixture. Those can be interpreted as an evidence that transfer of the congeners in deca-BDE and penta-BDE technical mixtures from source to pine needle and soil occurs with broadly similar efficiency. Correlation coefficient(r) of PBDE congeners deposited in pine needles and soil samples is very significant because it implies that there has been little weathering/degradation/alteration of the congeners generated from sources during atmospheric transport or within pine needles and soil themselves.

Keywords: PBDEs, pine needle, soil, contribution, technical mixture

I. 서 론

최근들어 관심의 대상이 되고 있는 브롬계 난연제(brominated flame retardant(BFR))중 PBDEs(polybrominated diphenyl ethers)는 TV 세트, 개인 컴퓨터 외장, 전기회로 기판 등의 플라스틱으로 사용되고 있으며, 직물, 가정용품, 가구, 카펫벽 코팅, 자동차등에서 화염방지제로서 사용되고 있다.¹⁾ 난분해성 유기염소계 화합물인 PCB처럼,^{2,4)} PBDEs는 잔류성 유기오염물질로 전 세계 환경 증으로 점점 퍼지고 있으며 특히 퇴적물, 육류, 어패류, 실내 공기, 혈액 등 다양한 환경에서 검출되고 있다. PBDEs는 PCBs 미 DDT와 유사하

게 환경에 확산되어 잘 분해되지 않는 잔류성, 난분해성 화합물이다. PBDEs는 높은 지용성(lipophilicity) 때문에 환경중 생체시료에 잘 축적되며, 포유 동물조직에서는 조직 분해와 신진 대사가 상대적으로 적거나 느린 것으로 알려져 있다.¹⁾ 또한 PBDEs의 식물로 침착은 식물 잎의 상피(cuticle)에 존재하는 왁스(wax)와 지질(lipid)에서 나타나며 이 왁스와 지질은 포화지방족화합물, 긴 사슬 에스테르, 폴리에스테르 및 파라핀으로 구성되어 잔류성 유기오염물질을 흡착한다.⁵⁾ 그리고 PBDE의 식물로 이동경로는 매우 다양하며 그 중 토양에서의 휘발된 기체상 성분이 식물 잎의 지질에 노출될 수 있고 또한 대기 중에 존재하는 PBDEs의 습성/건성침착에 의해 식물로 침착될 수 있다.⁶⁾ Trapp과 Matthies⁶⁾는 토양 중 PCDD/Fs의 휘발실험을 통해 식물이 지표면에 접해 있거나, 오염이 심한 토양을 제외하고는 토양에 의한 영향은 매우 작다고 언급하였다.

[†]Corresponding author : Environmental Research Center, Environmental Engineering, National Hankyong University
Tel: 82-31-670-5446, Fax: 82-31-670-5170
E-mail : hgyeo@hku.ac.kr

또한 Romney 등⁷⁾의 보고에 의하면 PBDEs와 같은 잔유성 유기오염물질이 식물로의 건성 침착에 있어서 중요한 인자는 입자의 직경이며 100 μm 이하의 직경을 가진 화합물들이 식물의 잎에 침착될 수 있다고 하였다. 그러나 대기 중의 존재하는 기체/입자상 PBDEs의 식물로 유입은 입자상 성분의 건성/습성침착(dry/wet deposition)보다는 기체상 성분의 침착이 중요한 경로라고 보고하였다.⁸⁾ 즉, PBDEs는 식물의 뿌리를 통해 흡입되는 양은 미약하며 대기 중에서 식물 잎의 지질과 왁스 층에 침착되기 때문에 식물 잎에 침착된 오염물질은 대기의 총 농도 (기체상+입자상)에 의존한다고 할 수 있다. 그러므로 식물은 대기 중 PBDEs의 농도를 예측할 수 있는 바이오 모니터링이 가능하다.

PBDEs의 상업적인 생산품(technical mixture)은 penta-BDE mixture, octa-BDE mixture, deca-BDE mixture의 세 종류이며 이중 deca-BDE mixture는 97%가 BDE-209로 구성되어 있고 3% 정도가 nona-BDE로 구성되어 있다. 한편 penta-BDE mixture는 2001년 미국에서 약 24,500 톤이 판매된 것으로 보고되었으며 그 조성은 BDE-47, -99, -100이 각각 37%, 35%, 6.8%로 구성되어 있다. 최근까지 PBDEs와 같은 브롬계 화합물은 환경 중에 대량으로 배출됨에 따라 대기, 토양, 수질 및 인체에서도 검출되고 있는 실정이다.⁹⁻¹⁴⁾ 그러나 현재 국내에서 환경 중 PBDEs에 대한 연구는 극히 미진한 상태임을 감안할 때 향후 국제적인 PBDEs에 대한 생산 및 사용규제에 대처하기 위해서는 국내 환경매체에서 PBDEs의 오염도 현황 및 관리대책을 강구해야 할 시기임을 알 수 있다.¹⁵⁾ 이에 본 연구의 목적은 특별한 점오염원이 없는 안성지역에서 자생하는 소나무 잎과 소나무 잎 주변의 토양 시료를 채취하여 각 매트릭스 별 PBDEs의 농도 수준 및 침착특성을 파악하고 또한 PBDEs의 전처리 및 분석방법 정립하여 향후 진행될 PBDEs 관련연구에 기초자료로 활용하고자 한다.

II. 실험방법

1. 시료채취 및 전처리

시료는 특별한 점오염원이 없는 교외지역에서 1년생 소나무 잎과 소나무 잎 주변 토양을 채취하였다. 또한 소나무 잎과 토양을 시료는 지질 및 유기물이 충분하여 PBDEs가 다량 침착되기 쉬우며 장기간의(1년 이상) PBDEs 오염도 수준을 간접적으로 파악할 수 있어 선정하였다. 소나무 잎은 자라는 위치에 따라 공기의 통풍 정도와 자외선 노출되는 정도가 차이를 나타내기

때문에 이러한 요소에 대한 오차를 줄이기 위해 소나무 주변에 장애물이 없이 통풍이 잘되는 잔디밭에서 자라는 동일종(*Pinus densiflora*)의 소나무 잎 5그루를 선정하여 채취한 후 잘 혼합하여 시료로 사용하였다. 토양은 시료를 채취한 소나무 잎으로부터 반경 약 5 m 이내에서 10지점을 선정하여 표토층(0-5 cm)의 토양을 채취한 후 잘 혼합하여 시료로 사용하였다. 소나무 잎의 전처리방법은 채취한 소나무 잎 35 g과 헥산(hexane):아세톤(acetone) (4:1 v/v) 혼합용매 100 ml를 250 ml 갈색병에 넣고 이때 농도보정 및 회수율 산정을 위해 시료에 surrogate로 ¹³C₁₂-labelled PBDEs를 spiking하였다. 시료는 초음파 추출기에서 2시간 연속추출 후 추출액을 250 ml 플라스크로 옮긴 다음, 다시 헥산:아세톤 (4:1 v/v) 혼합용매 100 ml를 가하여 1시간 더 추출하여 추출액을 합한 후 회전증발농축기(rotavaporator: BUCHI 社, R-124)에서 2-3 ml까지 농축한다.

토양시료의 경우는 시료 40 g(wet weight)을 정확히 비이커에 분취하여 수분제거를 위해 무수황산나트륨(anhydrous sodium sulfate)과 혼합하였다. 혼합물은 200 ml glass tumbler로 옮겼으며, 이때 농도보정 및 회수율 산정을 위해 시료에 surrogate로 ¹³C₁₂-labelled PBDEs를 spiking하였다. 시료는 헥산:디클로로메탄[dichloromethane:DCM] (9:1) 200 ml를 이용해서 soxhlet에서 24시간 추출하였다. 추출한 시료 중 수분을 다시 한번 제거하기 위해, 컬럼(column)에 무수황산나트륨 15 g을 충전하여 시료를 통과하였다. 통과된 시료는 회전증발농축기로 약 1 ml까지 농축하여 보관하였다. 농축된 소나무 잎과 토양시료는 분석시 방해물질로 작용하는 지질 및 엽록소를 제거하기 위하여 다중 실리카 컬럼을 통과시켰다. 실리카 컬럼 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(AgNO₃ coated silica) 3 g, 무수 Na₂SO₄ (Dulksan 社, GR grade) 6 g 넣은 다음 헥산 30 ml로 충전 물질을 세척한 후 시료를 넣고 헥산:디클로로메탄(9:1) 100 ml를 컬럼에 통과시켰다.¹⁶⁾ 실리카 컬럼을 통과한 시료는 회전 증발농축기에서 약 1 ml까지 농축하였다. 그러나 실리카 컬럼 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 헥산:디클로로메탄(1:1 v/v) 혼합용매를 90 ml를 사용하여 시료를 용출시키는데 용출시 처음 34 ml는 지

Table 1. Analytical conditions of PBDEs with HRGC/HRMS

HRGC/HRMS	Analytical conditions
Column	DB-5 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.

질 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) 각각 25 μl를 spiking한 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 1).

2. 정도관리

소나무 잎과 토양시료를 이용한 PBDEs의 정도관리는 다음과 같다. PBDEs의 정도관리를 위해서 회수율 실험(recovery analysis), 중복실험(duplicate analysis) 및 표준시료의 선형성평가(regression analysis) 등을 실시하였다. 시료의 추출, 농축 및 정제 등의 전처리 과정에서 필연적으로 수반되는 시료의 손실을 보정하기 위해 8종의 PBDEs surrogate을 이용하여 시료의 전처리 과정과 동일한 조작을 행한 후 분석된 농도와 spiking한 농도를 비교하여 회수율을 산정하였다. PBDEs surrogate (¹³C₁₂-labelled PBDEs)의 회수율(%)은 각각 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%의 회수율을 보였다. 소나무 잎과 토양시료를 무작위로 2회씩 추출(sample-1, sample-2)하여 중복실험을 하였고 각각의 시료에서 검출된 PBDEs 동질체에 대한 회귀분석을 행하였다. 소나무 잎의 경우, 결정계수(R²) 및 회귀식의 기울기가 각각 0.99(p<0.001), 0.69(p<0.05)이었고, 토양시료의 경우 결정계수(R²)가 0.95(p<0.001), 회귀식의 기울기가 1.56(p<0.05)로 나타내었다. PBDEs 표준물질(calibration standard) 26종을 7단계로 희석하여 선형성을 파악한 결과 회귀식의 기울기

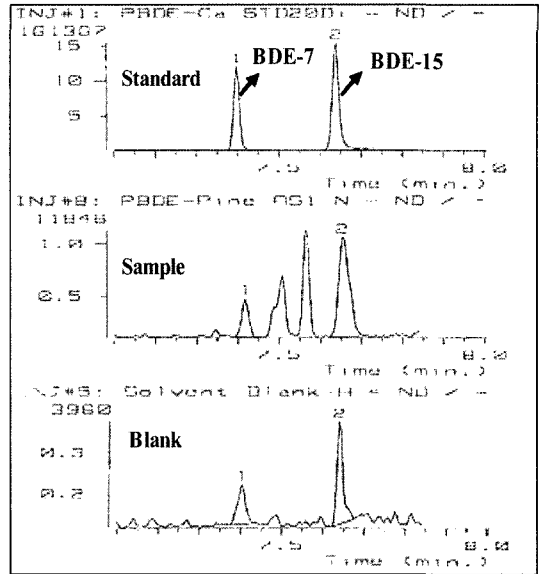


Fig. 1. Chromatogram of standard, sample (pine needle), blank.

가 0.991(BDE 85) - 1(BDE 126, 196, 207)로 나타났다. Fig. 1은 표준물질(BDE-7과 BDE-15)과 시료(소나무 잎) 및 바탕시료에 대한 HRGC/HRMS의 크로마토그램이다.

III. 결과 및 고찰

1. 총 PBDEs의 농도

Table 2는 소나무 잎과 토양시료에서 검출된 PBDEs의 농도를 나타낸 것이다. 소나무 잎에서 검출된 PBDE congeners의 종류는 BDE-7, -15(di-BDEs), BDE-17, -28(tri-BDEs), BDE-47, -49, -66, -77(tetra-BDEs), BDE-85, -99, -100, -119(penta-BDEs), BDE-153, -154(hexa-BDEs), BDE-183(hepta-BDEs), BDE-196, -197(octa-BDEs), BDE-206, 207(nona-BDEs) 및 BDE-209(deca-CB)로 26종의 분석 대상 물질 중 20종이 검출되었다. 또한 토양에서 검출된 PBDE congeners의 종류는 BDE-7, -15(di-BDEs), BDE-17, -28(tri-BDEs), BDE-47, -49, -66(tetra-BDEs), BDE-85, -99, -100, -119(penta-BDEs), BDE-153, -154(hexa-BDEs), BDE-183, -184(hepta-BDEs), BDE-196, -197(octa-BDEs), BDE-206, 207(nona-BDEs) 및 BDE-209(deca-CB)로 26종의 분석 대상 물질 중 20종이 검출되어 소나무잎에서 검출된 PBDEs수와 같았다. 소나무 잎과 토양에서 검출된 PBDE congeners의 합인 총 PBDE (이하 Σ₂₀PBDE)의 농도는 각각 3103.9 μg/g DW, 1997.1

Table 2. Concentration of PBDEs congeners in pine needle and soil sample (pg/g DW)

Homologs	Congeners	Pine needle		Soil		Pine/soil ratio
		Conc., (pg/g DW)	Sum (pg/g DW)	Conc., (pg/g DW)	Sum (pg/g DW)	
Di-BDE ¹⁾	BDE-7	4.8	12.6	2.4	6.5	2.0
	BDE-15	7.8		4.1		1.9
Tri-BDE	BDE-17	4.7	16.3	2.4	7.7	2.0
	BDE-28	11.6		5.4		2.2
Tetra-BDE	BDE-47	41.1	62.0	19.5	29.8	2.1
	BDE-49	6.5		4.3		1.5
	BDE-66	14.3		6.0		2.4
	BDE-77	0.2		< LOD		-
Penta-BDE	BDE-85	9.9	106.3	7.0	55.0	1.4
	BDE-99	68.6		32.4		2.1
	BDE-100	23.5		12.9		1.8
	BDE-119	4.3		2.7		1.6
Hexa-BDE	BDE-153	6.2	14.8	6.1	12.5	1.0
	BDE-154	8.6		6.4		1.3
Hepta-BDE	BDE-183	6.2	6.2	6.8	9.8	0.9
	BDE-184	< LOD ²⁾		3.0		-
Octa-BDE	BDE-196	41.9	79.2	12.1	26.4	3.5
	BDE-197	37.3		14.2		2.6
Nona-BDE	BDE-206	55.7	162.5	33.6	60.5	1.7
	BDE-207	106.8		26.9		4.0
Deca-BDE	BDE-209	3103.9	3103.9	1997.1	1997.1	1.6
Σ PBDE		3563.8		2205.3		1.6

¹⁾BDE: Brominated Diphenyl Ether, ²⁾-: Limit of Detection.

pg/g DW로 소나무 잎 중 Σ₂₀PBDE의 농도가 토양의 Σ₂₀PBDE 농도보다 1.6배 더 높게 나타났다.

2. PBDE homologs의 농도

Fig. 2는 소나무 잎과 토양 중 침착된 PBDE homologs의 농도를 나타낸 것이다. 소나무 잎과 토양 중 최대농도를 보인 homologs는 두 종류의 시료 모두에서 deca-BDE로 나타난 반면, 최소농도는 소나무 잎의 경우 penta-BDEs, 토양의 경우 di-BDEs로 다소 차이를 보였다. 특히, 두 매트릭스에서 deca-BDE의 농도 분율은 전체 homologs중 87%(소나무 잎), 91%(토양)로 가장 주된 성분임을 확인할 수 있었다. Moon 등¹⁶⁾이 울산과 온산의 퇴적물에서 조사한 deca-BDE의 농도 분율은 전체 homologs중 90% 이상을 차지하였으며 또한 Song 등¹¹⁾이 Lakes Ontario와 Lakes Erie의 퇴적물에서 조사한 deca-BDE의 평균분율은 각각 96%와 91%로 본 연구의 결과와 유사하였다. Watanabe 등¹⁷⁾은

1993년부터 1994년까지 도시지역인 Osaka에서 PBDEs 대기 중 농도를 파악한 결과, tetra-BDE부터 hexa-BDE까지의 농도는 수십 pg/m³에 불과한 반면 deca-BDE의 농도는 83-3,060 pg/m³로 다른 homologs에 비해 매우 높게 나타났다. Ohta 등¹⁸⁾은 2001년부터 2002년까지 Osaka에서 대기 중 PBDEs 농도를 파악하였는데, tri-BDE에서 hepta-BDE의 합은 2.0-6.6 pg/m³으로 나타난 반면 deca-BDE는 100-340 pg/m³로 높게 나타났다고 보고하였다. 이처럼 국내·외에서 조사된 퇴적물 및 대기 중 PBDE homologs의 농도분율은 deca-BDE가 최고분율을 나타내는 것으로 파악되어 본 연구와 유사하였다. 그 다음으로 높은 농도 분율을 보인 homologs는 소나무 잎의 경우, nona-BDEs(4.6%) > penta-BDEs(3.9%) > octa-BDEs(2.2%) > tetra-BDEs(1.7%)의 순이었으며 토양의 경우, nona-BDEs(2.7%) > penta-BDEs(2.5%) > tetra-BDEs(1.3%) > octa-BDEs(1.2%) 순이었고 그 이외의 homologs(di-BDEs, tri-

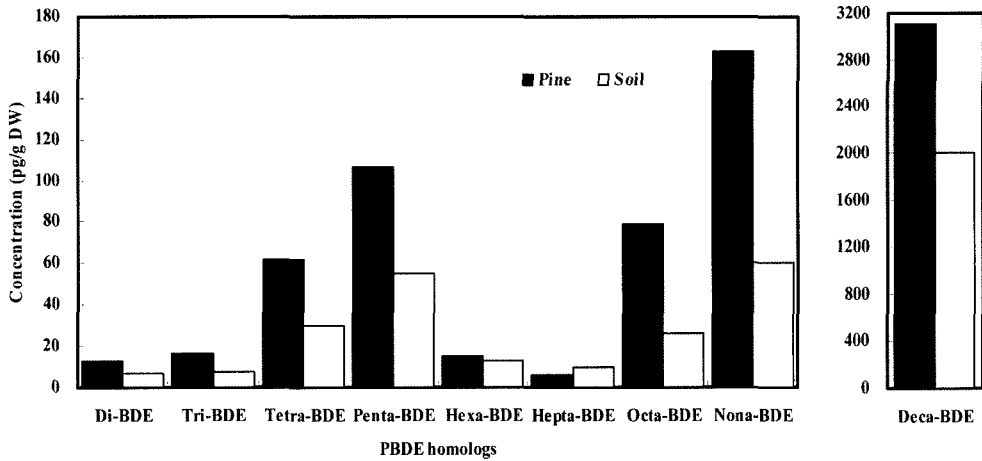


Fig. 2. Homologs concentration of PBDEs in pine needle and soil sample.

BDEs, hepta-BDEs)는 1% 미만의 낮은 농도 분율을 보였다. 위와 같이 두 매트릭스에서 deca-BDEs와 octa-BDEs 및 penta-BDEs가 높은 농도 분율을 나타낸 것은 위성분이 함유된 생산품의 생산량과 사용량에 밀접한 관련성을 가진다. 전세계적으로 판매된 브롬계 난연제 생산품(technical mixture)은 penta-BDE mixture, octa-BDE mixture, deca-BDE mixture의 세 종류이며 이 중 deca-BDE mixture는 세계 PBDEs 시장의 약 83%를 차지하고 있으며 penta-BDE mixture 및 octa-BDE mixture는 각각 11%, 6%를 차지하고 있다. Deca-BDEs mixture의 조성은 97%가 BDE-209이고 3% 정도가 nona-BDE로 구성되어 있다. 또한 octa-

BDEs mixture는 대부분이 BDE-183이며 hexa-BDEs~nona-BDEs로 구성되며 penta-BDEs mixture는 BDE-47, -99, -100, -154, -153로 구성되어 있다. 국내에 수입된 브롬계 난연제(PBDEs, TBBPA, PBB, 기타)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 약간의 증가는 있었지만 대략 100% 이상 증가한 것으로 보인다.¹⁹⁾ 이 브롬계 난연제의 수입량 중(2003년자료¹⁹⁾ PBDEs가 차지하는 양은 19.3%(deca-BDE), 0.1%(penta-BDE) 및 0.5%(octa-BDE)로 나타났다. 그

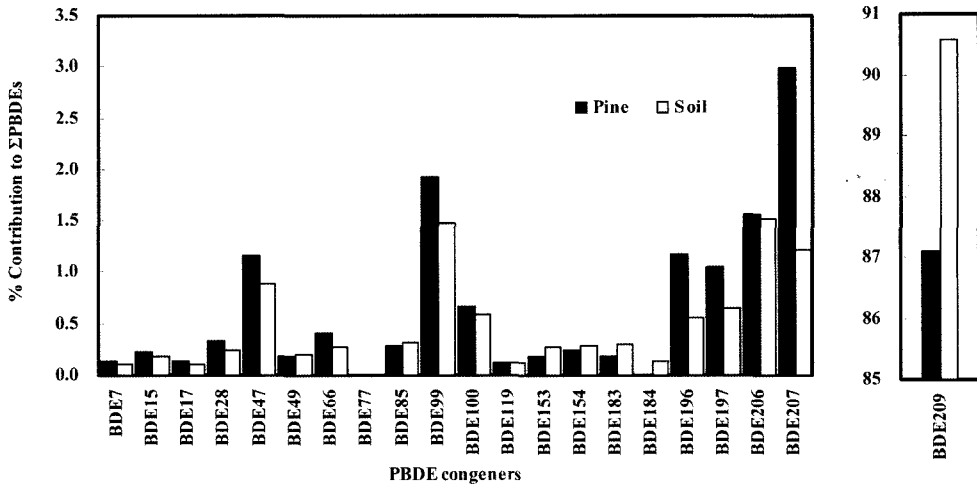


Fig. 3. Contribution(%) of PBDE congeners for Σ PBDEs in pine needle and soil sample.

의 TBBPA가 36.5%로 가장 많았으며 기타 브롬화난연제가 15.7%으로 조사되었다. 즉, 소나무 잎과 토양 중에서 deca-BDE가 다른 PBDE homologs에 비해 높게 나타난 것은 국내 브롬계 난연제의 수입량에 따른 사용량에 비례하여 나타난 것으로 판단된다.

3. PBDE congeners(동질체)의 농도

Fig. 3은 소나무 잎과 토양에 침착된 Σ_{20} PBDE에 대한 PBDE congeners의 농도분율(%)을 나타낸 것이다. 소나무 잎과 토양 중 최대 농도 분율(%)을 나타낸 congener는 BDE-209로 각각 87%, 91%로 거의 대부분을 차지하였다. 그 다음 congeners는 BDE-207, BDE-99, BDE-206, BDE-47, BDE-196, BDE-197, BDE-100로 나타났으나 모든 congeners가 3% 미만의 낮은 농도 분율을 보였다. 이는 PBDEs의 technical mixture에 포함된 각각의 congeners의 조성 및 분율과 유사한 관련성을 가질 것으로 판단된다. Sjodin 등²⁰⁾은 penta-BDE의 technical mixture인 Bromkal 70-5DE(%)의 조성 및 농도 분율을 조사하였는데 그 결과 37% (BDE-47), 35% (BDE-99), 6.8% (BDE-100), 3.9% (BDE-153), 2.5% (BDE-154), 1.6% (BDE-85), 0.41% (BDE-138), 0.22% (BDE-66), 0.11% (BDE-28), 0.022% (BDE-17)이었다. 또한 Hoh와 Hites²⁰⁾은 penta-BDE의 technical mixture인 DE-71(%)의 조성 및 농도 분율을 조사하였는데 그 결과 33% (BDE-47), 47% (BDE-99), 8.3% (BDE-100), 3.9% (BDE-153), 3.4% (BDE-154), 2.5% (BDE-85), 0.3% (BDE-138), 0.5% (BDE-66), 0.5% (BDE-49), 0.2% (BDE-28), 0.2% (BDE-17)이었다. 본 연구에서 위 성분의 농도 분율은 소나무 잎의 경우 각각 21.8% (BDE-47), 36.4% (BDE-99), 12.5% (BDE-100), 3.3% (BDE-153), 4.6% (BDE-154), 5.3% (BDE-85), 7.6% (BDE-66), 6.2% (BDE-28), 2.5% (BDE-17)이었으며 토양의 경우 각각 19.9% (BDE-47), 33.1% (BDE-99), 13.2% (BDE-100), 6.2% (BDE-153), 6.5% (BDE-154), 7.1% (BDE-85), 6.1% (BDE-66), 5.5% (BDE-28), 2.4% (BDE-17)로 나타났다. 즉, penta-BDE의 대표적인 technical mixture로 국내에 수입된 Bromkal 70-5DE²⁰⁾과 DE-71²⁰⁾의 조성 분율과 본 연구에서 조사한 소나무 잎 및 토양 중 동일성분의 분율은 매우 유사한($r > 0.91$, $p < 0.01$) 수준이었다. 또한 deca-BDE의 technical mixture (DE-83)의 조성분율은 BDE-206(4%), -207(3%), -208(1%) 및 -209(92%)로 본 연구에서 조사한 평균 분율인 BDE-206(2%), BDE-207(2%) 및 BDE-209(96%)로 표준물질이 없는 BDE-208을 제외하면 유사한 분율을 보

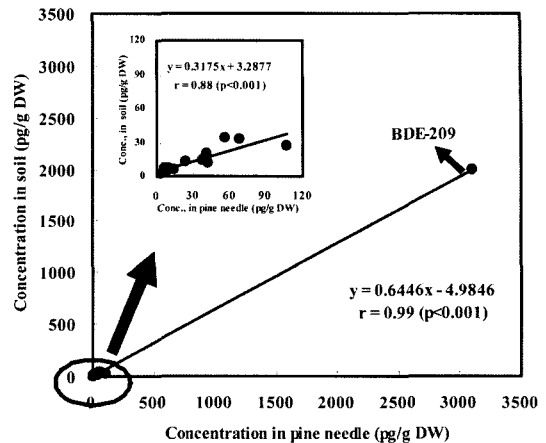


Fig. 4. Correlation coefficient(r) between PBDE concentration in pine needle and soil.

였다. 이는 토양 및 식물 중 침착된 PBDEs가 매우 안정화된 상태로 존재하여 기상(weathering)변화나 분해(degradation)과정, 변환(alteration)과정에 큰 영향을 받지 않은 것으로 판단된다.¹³⁾

Fig. 4는 소나무 잎과 토양 중에서 동시에 검출된 PBDE congeners의 상관관계를 나타낸 것이다. 두 매트릭스에서 동시에 검출된 PBDE congeners에 대한 상관분석 결과, 상관계수(r)는 0.99로 매우 유의한 수준($p < 0.001$)을 보였으며 기울기는 0.65로 소나무 잎 중 각각의 PBDEs congeners의 농도가 토양 보다 1.6배 정도 높은 농도를 나타내었다. 즉, 소나무 잎 및 토양 중 침착된 PBDE congeners의 농도프로파일 및 패턴이 유사하게 나타났다.

IV. 결 론

교외지역인 안성에서 소나무 잎과 토양 중 침착된 PBDEs의 농도 특성을 파악한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 소나무 잎과 토양 중에 침착된 Σ_{20} PBDE의 농도는 소나무 잎이 토양에 비해 1.6배 높은 농도를 보였다
- 2) PBDE homologs의 농도는 두 매트릭스에서 모두 deca-BDE가 최대이었으며 농도 분율도 거의 90% 가깝게 나타났다. 이는 국내에 수입된 브롬계 PBDEs의 수입량과 유의한 관련성을 나타내었다.
- 3) 두 매트릭스에서 조사된 PBDE congeners와 technical mixtures (penta-BDEs, octa-BDEs, deca-BDEs)의 조성분율(%)과 상관성을 살펴본 결과 유의한 수준을 나타내었다.

4) 두 매트릭스에서 동시에 검출된 PBDE congeners의 상관분석결과 매우 유의한 상관성을 보여 소나무 잎과 토양 중 PBDEs congeners의 농도패턴이 유사함을 확인하였다.

사 사

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2004-050-D00008).

참고문헌

1. Wania, F. and Dugani, C. B. : Assessing the long-range transport potential of polybrominated polybrominated diphenyl ethers: A comparison of four multimedia models. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **22**, 1252-1261, 2003.
2. 민선영, 정문호, 이강숙, 노영만, 구정완 : 일부 한국 성인 여성들의 혈중 PCBs 농도 및 그 노출요인의 연구. *한국환경보건학회지*, **26**, 97-107, 2000.
3. Kim, J.-H., Choi, S.-K. and Kim, Y.-H. : Biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) within Insulating oil by pseudomonas. *Korean Journal of Environmental Health*, **22**, 1-7, 1996.
4. Yeo, H.-G. and Choi, K.-C. : Gas/particle level and dry deposition flux of atmospheric PCBs. *Journal of Korean Society of Environmental Health*, **29**, 10-16, 2003.
5. Matejke, P., Pleserova, L., Budnova, G. and Havirova, K. : Vibrational biospectroscopy : What can we say about the surface wax layer of Norway spruce needles. *J. Mol. Struct.*, **565**, 305-310, 2001.
6. Trapp, S. and Matthies, M. : Modelling volatilization of PCDD/F from soil and uptake into vegetation. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 71-74, 1997.
7. Romney, L. F., Hobbs, P. V. and Eltgorth, M. W. : Contamination of plant foliage with radioactive fallout. *Ecology*, **44**, 343-349, 1963.
8. Bacci, E., Cerejerira, M. J., Gaggi, C., Chemello, G., Calamari, D. and Vighi, M. : Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves : The azalea model. *Chemosphere*, **21**, 525-535, 1990
9. Wang, D., Zongwei, C., Guibin, J., Anna, L., Ming, H. W. and Wai, K. W. : Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil and sediment from an electronic waste recycling facility. *Chemosphere*, **60**, 810-816, 2005.
10. Oros, D. R., Dale, H., Francois, R., David, C. and Jose, S. : Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface, sediment, and bivalves from the San Francisco Estuary. *Environmental Science and Technology*, **39**, 33-41, 2005.
11. Song, W., Justin, C. F., An, L., Neil, C. S., Karl, J. R., Dave, R. B. and William, J. M. : Polybrominated Diphenyl Ethers in the Sediments of the Great Lakes. 3. Lakes Ontario and Erie. *Environmental Science and Technology*, **39**, 5600-5605, 2005.
12. Morf, L. S., Josef, T., Holf, G., Yonne, H., Markus, S. and Markus, Z. : Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: Substance flows in a recycling plant. *Environmental Science and Technology*, **39**, 8691-8699, 2005.
13. Hassanin, A., Knut, B., Sandra, N. M., Eiliv, S., Gareth, O. M. and Kevin, C. J. : PBDEs in european background soil: Levels and factors controlling their distribution. *Environmental Science and Technology*, **38**, 738-745, 2004.
14. Robert, G. M., Lee, C. T. and Kevin, C. J. : PBDEs in the Atmosphere of three locations in Western Europe. *Environmental Science and Technology*, **38**, 699-706, 2004.
15. Choi, J.-W., Jun, O., Kimiyoshi, K., Hashimoto, S., Ito, H., Suzuki, N., Sakai, S.-I. and Masatoshi, M. : Modified clean-up for PBDD, PBDF and PBDE with an active carbon column- its application to sediments. *Chemosphere*, **53**, 637-643, 2003.
16. Moon, H.-B., Lee, J.-S., Choi, M., Kim, S.-S., Kim, G.-Y. and Park, J.-S. : Monitoring of polybrominated diphenyl ethers in marine sediments and bivalves from Korea coastal areas, *25th international Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and Persistent Organic Pollutants (POPs)*, 541-544.
17. Watanabe, I., Kawano, M. and Tatsukawa, R. : Polybrominated and mixed polybromo/chlorinated dibenzop-dioxins and -dibenzofurans in the Japanese environment. *Organohalogen Compd*, **24**, 33-340, 1995.
18. Ohta, S., Nakao, T., Nishimura, H., Okumura, T., Aozasa, O. and Miyata, H. : Contamination levels of PBDEs, TBBPA, PCDDs/DFs, PBDDs/DFs and PXDDs/DFs in the environment of Japan. *Organohalogen Compd*, **57**, 57-60, 2002.
19. www.cischem.com/infor_serv/flameretardants_report.asp : 최근 국내 및 세계의 난연제(Flame Retardant) 시장 및 환경규제 현황 보고서, 2006.
20. Sjodin, A., Jakobsson, E., Kierkegaard, A., Marsh, G. and Sellstrom, U. : Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromakal 70-5DE. *J. Chromatogr. A.*, **822**, 83-89, 1998.
21. Hoh, E. and Hites, R. A. : Brominated flame retardants in the atmosphere of the East-central United States. *Environmental Science and Technology*, **39**, 7794-7802, 2005.