

## 마산만 표층퇴적물 내의 폴리브롬화디페닐에테르(PBDEs)의 공간적 분포 및 오염도평가

### Spatial Distribution and Residual Consistency Assessment of PBDEs in the Surface Sediment of the Masan Bay

위성욱 · 윤조희<sup>†</sup> · 민병윤  
Sung-Ug We · Cho-Hee Yoon<sup>†</sup> · Byung-Yoon Min

경남대학교 환경공학과  
Department of Environmental Engineering, Kyungnam University

(2009년 12월 14일 접수, 2010년 4월 27일 채택)

**ABSTRACT** : A total of 18 surface sediments within the special conservation zone in the Masan Bay were analyzed to investigate the spatial distribution and polluted pathway of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs). Twenty-two PBDE congeners were detected and brominated diphenyl ether-209 (BDE-209) among them was predominant. The concentrations of BDE-209 and  $\sum_{21}$ PBDEs (sum of 21 PBDE congeners without BDE-209) ranged from 2.32 to 64.2 ng/g and from 0.72 to 8.24 ng/g, respectively. The spatial distribution of both BDE-209 and  $\sum_{21}$ PBDEs showed a negative gradient from the inner to the outer Bay, indicating that the source of PBDEs might be mainly located inside the Bay such as streams and an effluent of wastewater treatment plants. It was seemed likely that the major parameters determining levels of PBDEs in the Masan Bay were the distance discharging from their sources as well as the characteristics and movement of sediments due to the flow of sea water.

**Key Words** : PBDEs, Surface sediment, Spatial distribution, Masan Bay

**요약** : 본 연구는 마산만 특별관리해역 관리범위에 속해있는 총 18개 지점을 선정하여 표층 퇴적물 내 폴리브롬화디페닐에테르(PBDEs)의 공간적 농도분포와 오염경로를 조사하였다. 22개의 PBDE 이성질체가 검출되었으며, BDE-209는 가장 주된 이성질체로 검출되었다. BDE-209와  $\sum_{21}$ PBDEs (BDE-209를 제외한 나머지 이성질체의 합)의 농도범위는 각각 2.32~64.2 ng/g, 0.72~8.24 ng/g이었다. 마산만에서 BDE-209 및  $\sum_{21}$ PBDEs의 공간적 농도분포는 내만에서 외만으로 갈수록 감소하였다. PBDEs의 주요 오염원은 내만의 유입하천수와 하수처리장 방류수이었다. 마산만에서 PBDEs의 오염 수준을 결정하는 주요 인자는 육상기인 오염원 거리와 해수의 유동에 따른 퇴적물의 이동성 및 특성으로 나타났다.

**주제어** : 폴리브롬화디페닐에테르, 표층퇴적물, 공간적 분포, 마산만

## 1. 서론

최근, 브롬계 난연제(Brominated flame retardants; BFRs)인 폴리브롬화디페닐에테르(Polybrominated diphenyl ethers; PBDEs)는 다른 난연제와 달리 폴리머와 반응하지 않고 혼합이 가능하여 전자제품, 섬유, 플라스틱 등 광범위하게 사용되고 있으나, 산, 염기, 열과 빛 그리고 산화제나 환원제에 대한 저항성이 매우 커서 환경 중에 방출되었을 때 잘 분해되지 않아 환경오염 및 인체노출 문제의 심각성이 사회적 문제로 대두되고 있다.<sup>1,2)</sup>

현재 상업적으로 생산되고 있는 주요 PBDEs 제품(이하 technical mixture)은 penta-BDEs, octa-BDEs 그리고

deca-BDEs 등으로 이들 제품들은 여러 종류의 PBDE 이성질체로 구성되어 있어 각각의 이성체에 따라 환경 중의 분포, 잔류성, 생물농축, 독성 등 개별적인 특성을 나타낸다.<sup>3)</sup> 특히, 산업 및 생산 활동 등으로 생성되는 육상기인 PBDEs는 하천수나 강우 유출에 의한 입자이송, 대기 침적 등 다양한 이동경로를 통하여 연안역으로 유입되어 주로 퇴적물에 쌓이게 된다.<sup>4)</sup>

PBDEs에 의해 유발되는 환경문제는 1980년대부터 선진국에서 주목받기 시작하였다. 북유럽의 발틱해 퇴적물 내 PBDEs는 1973년 이후 급격히 농도가 증가되었으며<sup>5)</sup>, 일본 동경만에서도 1980년대 이후 PBDEs의 농도는 계속적으로 증가하였다.<sup>6)</sup> 또한, PBDEs는 공기, 물, 토양 및 생물군과

<sup>†</sup>Corresponding author : E-mail : chyoon@kyungnam.ac.kr Tel : 055-249-2663 Fax : 055-249-2244

같은 다양한 환경시료에서 검출되었고, 특히, 스웨덴 여성 모유의 경우 PBDEs가 매 5년마다(1972~1997년) 2배씩 지속적으로 증가하여 약 60배 정도의 농도가 증가하는 경향을 보였다.<sup>7)</sup> 이러한 환경문제의 심각성 때문에 유럽공동체(European community; EU)에서는 penta-, octa-BDEs 등을 함유한 모든 제품의 생산 및 사용을 금지시켰으며, 우리나라도 2006년 2월부터 penta-, octa-BDEs를 취급제한 물질로 지정하고 제조, 수입, 사용 등을 금지하였다. 그러나, 경제성 및 성능면에서 브롬계 난연제를 대체할 수 있는 물질을 찾기 어려워 deca-BDEs는 여전히 많이 사용되고 있는 실정이다.

우리나라는 아시아에서 PBDEs의 주요 소비국 중 하나로 2004년 기준 BFRs의 소비량은 총 69,000톤으로 지난 10년간 약 400%이상 증가하였으며, 이 중 deca-BDEs는 12,539톤으로 penta-BDEs(30.2톤), octa-BDEs(228.5톤)에 비하여 많은 양이 소비되었다.<sup>8)</sup> 이러한 측면에서 볼 때 마산만 주변은 1970년대 섬유산업을 시작으로 화학, 전기·전자, 조선 및 기계 산업을 주류로 하는 중화학산업단지로 이루어져 있어 이들 지역에서 배출된 브롬계 난연제인 PBDEs가 다량으로 존재할 것으로 예측되나, 기존의 연구에서는 주로 수질 또는 퇴적층 중에 함유된 중금속<sup>9)</sup> 및 PCDDs/DFs(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/Polychlorinated dibenzo furans), PCBs(Polychlorinated biphenyls), OCPs(Organochlorine pesticides) 등 유기염소계화합물<sup>10,11)</sup>에 대한 연구가 진행되었을 뿐, 브롬계 난연제인 PBDEs에 대한 집중적인 연구는 거의 이루어지지 않은 상태이다.

따라서 본 연구는 마산만 표층퇴적물 내 PBDEs 공간적 농도 분포와 이성질체 분포패턴을 통하여 이들 물질의 오염현황 및 오염경로를 파악하고자 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 연구지역 및 시료채취

마산만은 진해만 동북쪽에 위치하고 있는 폐쇄성 해역으로 진해만에 속한 내만들 중 오염 부하량이 매우 높은 해역으로 1982년 특별관리해역으로 지정되었으며, 2008년부터 연안 육지부를 포함하여 연안오염총량관리를 시행하고 있는 해역이다.

시료 채취는 Fig. 1에 표시한 바와 같이 마산만 특별 관리해역의 관리 범위에 속해 있는 총 18개 지점을 선정하여 2004년 6월(마산만 14지점)과 2005년 7월(행암만 4지점)에

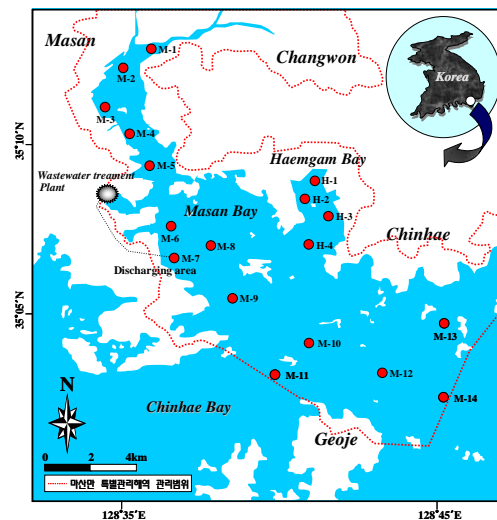


Fig. 1. Map showing sampling locations of surface sediment collected from the Masan Bay.

그랩 채취기(Van-veen grab sampler)를 사용하여 표층퇴적물의 상부 3 cm의 층을 채취하였다. 채취된 표층퇴적물은 용매로 세척된 폴리에틸렌 비닐 백에 넣어 밀봉한 후 드라이아이스가 들어있는 아이스박스에 담아 실험실로 이송한 다음 분석 전까지 -20℃에서 동결보관 하였다.

### 2.2. 분석방법

채취한 퇴적물은 총유기탄소(Total organic carbon, TOC), 입도 및 PBDEs를 분석하였다. TOC는 1N-HCl으로 탄산염을 포화시켜 제거 한 후, 원소분석기(TOC-V CPT, Shimadzu Co., Japan)로, 입도분석은 자동입도분석기(Particle Size Analyzer, LS230 & N4PLUS, Coulter Corporation, USA)로 분석하였으며, 입도분류는 Folk의 구분법<sup>12)</sup>에 의거하였다.

PBDEs는 동위원소희석법과 고 분해능 기체크로마토그래피/고 분해능 질량분석기(High resolution gas chromatography, HRGC (Agilent 6890 series)/High resolution mass detector, HRMS (JEOL Mstation 800D mass spectrometer)를 이용하여 USEPA Method 1614<sup>13)</sup>에 따라 분석하였으며, 주요 분석과정은 다음과 같다. 동결 건조된 퇴적물을 2 mm mesh 이하의 입경으로 균질화한 다음 20 g을 속슬렛 원통여지에 넣고 내부표준물질(MBDE-MXE, Wellington Laboratories)<sup>13</sup>C-labelled BDEs 11종을 1~5 ng을 첨가한 다음 300 mL 톨루엔으로 16시간 이상(추출 회차 수 24회 이상) 추출하였다. 추출액은 회전증발농축기(EYELA N-1000)를 이용하여 약 2 mL까지 농축한 다음, 황산 처리하여 유기물을 분해시켰다. 황산 처리 후 잔존

하는 산 성분을 제거하기 위하여 핵산세정수로 2~3회 세정한 후 *n*-hexan 층은 무수황산나트륨으로 탈수하고 회전증발 농축기를 이용하여 약 2 mL까지 농축한 다음 다층실리카겔 컬럼(70~230 mesh, Neutral, Wakogel S-1), 활성 알루미늄 나 컬럼 크로마토그래피(Aluminium oxide 90, Merck) 순으로 정제하였다.

질소기류하에서 최종적으로 25  $\mu$ L까지 농축한 후 실린지 첨가용 내부표준물질(MBDE-CVS-EISS, Wellington Laboratories, Canada)  $^{13}$ C-BDE-138을 2 ng 첨가하고 mono-에서 hepta-BDEs는 DB-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm i.d., 0.1  $\mu$ m, J&W Scientific), octa-에서 deca-BDEs는 DB-5HT (15 m  $\times$  0.25 mm i.d., 0.1  $\mu$ m, J&W Scientific)의 2가지 컬럼을 이용하여 HRGC/HRMS로 분해능 10,000 이상(10% valley)에서 EI-SIM (Electron impact-selected ion monitoring)모드로 수행하였다.

바탕시료(blank sample)는 용매나 초자로 부터 방해 물질 또는 오염을 검토하기 위하여 5개 시료마다 1개씩 동시에 분석하였다. 첨가된 11종의  $^{13}$ C-labelled 이성질체의 평균 회수율은 62~112%(평균=86%)의 범위로 USEPA Method 1614에서 제시한 25~150%를 만족하였다. 검출한계는 S/N 비 3이상으로 하였으며, 각각 동족체별로 mono-에서 hepta-BDEs는 0.9~9 pg/g, octa-, nona-BDEs 10 pg/g 그리고 deca-BDEs는 20 pg/g 이었다.

### 2.3. 통계분석

상업용 PBDEs 제품의 사용으로 인한 발생원 해석을 위하여 사용한 통계분석법은 다변량 해석 수법의 하나인 주성분 분석(Principle component analysis, PCA)으로 가변적 그룹간의 상관성을 확인하는 경우에 유용한 수법으로 복합가변인자를 통해서 관련성이 있는 집단을 그룹화하여, 데이터의 해석을 보다 간단하게 하는 수법이다.<sup>14)</sup> 주성분수의 결정은 고유치(Eigen value) 1을 기준으로 하여 분석하였다. PBDE 이성질체 사이의 상관관계는 피어슨 상관분석(pearson correlation analysis)을 실시하였으며, 데이터의 통계적 처리는 Statistica (Version 6.0, statsoft Inc., OK, USA) 프로그램을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PBDEs의 농도 및 공간적 분포

마산만 표층퇴적물 내의 입도분포와 단위중량(g)당 검출

된 각 PBDE 이성질체의 잔류농도를 Table 1에 나타내었다. BDE-209 농도는 2.33~64.21 ng/g (dry weight basis)의 범위로 평균농도는 13.59 ng/g(중앙 값=6.49 ng/g)로 검출되었다. BDE-209를 제외한 mono-에서 nona-BDEs까지 21개 이성질체의 합인  $\Sigma_{21}$ PBDEs 농도는 0.72~8.24 ng/g의 범위이며, 평균농도는 2.19 ng/g(중앙값=1.23 ng/g)이었다.

본 연구지역에서 분석한 퇴적물 내  $\Sigma_{21}$ PBDEs 농도수준과 국외에서 보고된 하구 및 연안 퇴적물 내  $\Sigma_{21}$ PBDEs 농도를 비교하여 본 결과 일본 동경만<sup>6)</sup>(0.05~3.6 ng/g), 스페인 연안<sup>15)</sup>(0.24~3.94 ng/g) 그리고 중국 양쯔강<sup>16)</sup>(N.D~0.55 ng/g)보다는 유사하거나 다소 높았으며, 중국의 진주강 삼각주<sup>17)</sup>(0.1~94.7 ng/g)보다는 낮았다. BDE-209의 농도는 중국 진주강 삼각주<sup>17)</sup>(0.41~7.341 ng/g), 북미 오대호<sup>18)</sup>(4.3~211 ng/g)보다 낮은 수준이었다. 또한, 국외의 분석결과와 유사하게 마산만의 퇴적물의 경우에도 고브롬계인 BDE-209 농도는  $\Sigma_{21}$ PBDEs 농도보다 넓은 범위의 값을 가지며, BDE-209가 총 PBDEs의 대부분을 차지하고 있었다.

Fig. 2(a, b)는 각 지점별 퇴적물로부터 검출된 BDE-209와  $\Sigma_{21}$ PBDEs의 공간적 농도 분포를 나타내었다. 마산만 내 만(M-1~M-3)에서 비교적 높은 농도의  $\Sigma_{21}$ PBDEs (3.21~8.24 ng/g)가 검출되었으며, 외만(M-9~M-14)에서는 낮은 범위의  $\Sigma_{21}$ PBDEs (0.82~1.23 ng/g)가 검출되었다. BDE-209의 공간적 농도 분포(Fig. 2b)역시  $\Sigma_{21}$ PBDEs의 농도 분포(Fig. 2a)와 유사한 경향을 보였다. 특히, BDE-209 농도가 높은 지점은 창원 도심과 연결된 봉암천 하구지역인 M-1 (51.1 ng/g), 마산시와 창원시의 하천수가 합류하고 마산만 유입 하천수의 약 80%를 차지하는 M-2 (64.2 ng/g), 그리고 하수처리장의 해양방류구가 위치해 있는 M-7 (35.6 ng/g) 지점으로 해양방류구가 위치해 있는 M-7 지점을 제외하면 내만에서 외만으로 갈수록 일정하게 감소하는 경향을 나타내었다.

이와 같은 경향은 마산만의 폐쇄성 수역 특성 때문으로 마산만은 조류의 방향이 내외방향으로 왕복성 교환을 하고 있어 방류된 오염물질이 다른 해역으로 잘 확산되지 않아 방류지점을 중심으로 화학적으로 안정된 이들 화합물질을 내포한 미세입자의 이동현상이 미미하고 퇴적현상<sup>19)</sup>이 지속적으로 일어나 하수처리장 방류구 부근해역에서 퇴적물 중 PBDEs 농도가 높은 것으로 판단된다. 또한,  $\Sigma_{21}$ PBDEs와 BDE-209의 공간적 농도 분포를 통해 PBDEs의 주요 오염원은 하천수 유입 하구지역이나 부두 그리고 하수처리장의 방류수 유출지역 등 내만에 존재하는 것으로 보아 오염 배출원

**Table 1.** Summary of sample characteristics and PBDE congener concentrations (pg/g dry weight) in surface sediment collected from the Masan Bay

Parameter	LOD	Mean	SD	Range		Selected Percentiles <sup>a</sup>				
				Min.	Max.	P5	P25	P50	P75	P95
TOC (%)		2.1	0.5	1.4	3.3	1.4	1.7	1.9	2.6	3.3
Grain size (μm)		7.3	0.5	6.5	8.7	6.5	7.1	7.2	7.4	8.7
Sand (%)		5.4	4.7	1.9	19.3	1.9	4.7	8.6	10.9	19.3
Silt (%)		75.5	2.7	64.4	75.6	64.4	70.9	72.7	74.7	75.6
Clay (%)		19.1	2.6	15.7	23.4	15.7	16.4	19.4	20.6	23.4
BDE-3	2	21.5	22.3	<2	60.2	<2	2.22	9.21	44.3	60.2
BDE-7	1	7.80	11.8	2.11	51.4	2.12	3.14	3.55	6.12	51.4
BDE-15	1	22.8	21.3	<1	80.4	<1	8.21	18.4	28.3	80.4
BDE-17	3	23.7	29.2	<3	130	<3	10.1	16.3	24.3	130
BDE-28	2	16.7	8.33	8.12	43.9	8.12	12.3	14.9	20.5	43.9
BDE-47	2	263	157	120	791	120	180	211	260	791
BDE-49	2	95.1	162	14.3	720	14.3	32.3	50.9	86.1	720
BDE-66	3	14.7	12.8	<3	58.5	<3	9.1	11.5	19.5	58.5
BDE-85	5	12.3	16.7	<5	67.0	<5	<5	8.15	13.2	67
BDE-99	0.9	474	584	110	2200	110	180	240	337	2200
BDE-100	2	70.7	63.6	10.2	261	10.2	33.3	45.2	101	261
BDE-138	2	7.54	6.74	<2	28.3	1.6	3.24	5.22	8.3	28.3
BDE-153	4	164	202	20.1	650	20.1	45.3	77.0	139	650
BDE-154	2	54.1	47.5	16.1	200	16.2	21.4	34.6	61.2	200
BDE-183	4	115	88.7	20.1	271	20.1	36.7	91.2	200	271
BDE-184	3	4.08	6.57	<3	23.2	<3	<3	<3	6.1	23.2
BDE-191	5	7.98	13.5	<5	49.3	<5	<5	<5	10.2	49.3
BDE-196	5	64.4	70.6	8.51	230	8.5	13.9	30.7	89.3	230
BDE-197	9	104	120	10.1	470	10.1	25.4	48.8	161	470
BDE-206	10	261	243	42.0	785	42.0	90.1	176	300	785
BDE-207	10	386	473	50.1	1712	50.1	100.2	200	371	1712
BDE-209	20	13594	17953	2325	64214	2325	3862	6494	10868	64214
Σ <sub>21</sub> PBDEs <sup>b</sup>		2.19	2.13	0.72	8.24	0.72	0.93	1.23	2.12	8.24
ΣPBDEs <sup>c</sup>		15.8	19.9	3.05	69.1	3.05	5.09	7.66	13	69.1

LOD: limit of detection, SD: standard deviation, TOC: total organic carbon, Mean: arithmetic mean.

<sup>a</sup> Percentiles calculated based on results for all (n=18) samples.

<sup>b</sup> Σ<sub>21</sub>PBDEs=sum of mono- to nona-BDE congeners (ng/g dry weight).

<sup>c</sup> ΣPBDEs=sum of all PBDE congeners (ng/g dry weight).

요인이 육상임을 알 수 있다. 이러한 공간적 분포는 마산만 퇴적물 중 유기염소계화합물인 PCBs (Polychlorinated biphenyls), OCPs (Organochlorine pesticides)의 연구 결과에서도 유사하였다.<sup>11)</sup>

따라서, 마산만 퇴적물 내 PBDEs 농도수준은 외만해역에서 유입보다는 강우시 도심 하천에서 유출되는 유출수와 퇴적물, 부두·선박, 미처리되어 배출되는 하 폐수 유입량 그리고 하수처리장의 방류수 등에 의해 영향을 받고 있었다. 이와 유사한 연구 결과는 국외연구에서도 다수 보고되었다.<sup>20,21)</sup> 특히, 마산만 내만의 경우 좁은 폭을 가진 기수역이며, 조류 흐름 및 조석 차의 영향을 적게 받는 반 폐쇄성의 해수 유동 특성상<sup>19)</sup> 퇴적물의 이동이 적어 외만보다 육상기

인 인접 내만의 퇴적물에서 PBDEs 농도가 높은 것으로 판단되었다. 그러나, PBDEs의 분포특성은 산업화, 도시화 등 조사지역 주변특성에 따른 사용량의 차이, 지역 환경 조건에 따른 분해능의 차이, 법적 규제 시기, 기타 등 여러 요인을 고려할 수 있으므로 보다 명확한 규명을 위해서는 LCA (Life cycle analysis), 물질수지 등 과학적 방법을 통한 정량적인 검토와 지속적인 모니터링이 필요할 것이다.

### 3.2. 총유기탄소, 입도조성과 PBDEs 농도와의 상관관계

Table 1에 나타난 바와 같이, 마산만 퇴적물 내 평균입도는 6.5~8.7 μm(평균=7.3 μm)의 범위로 주로 실트(75.5%)와

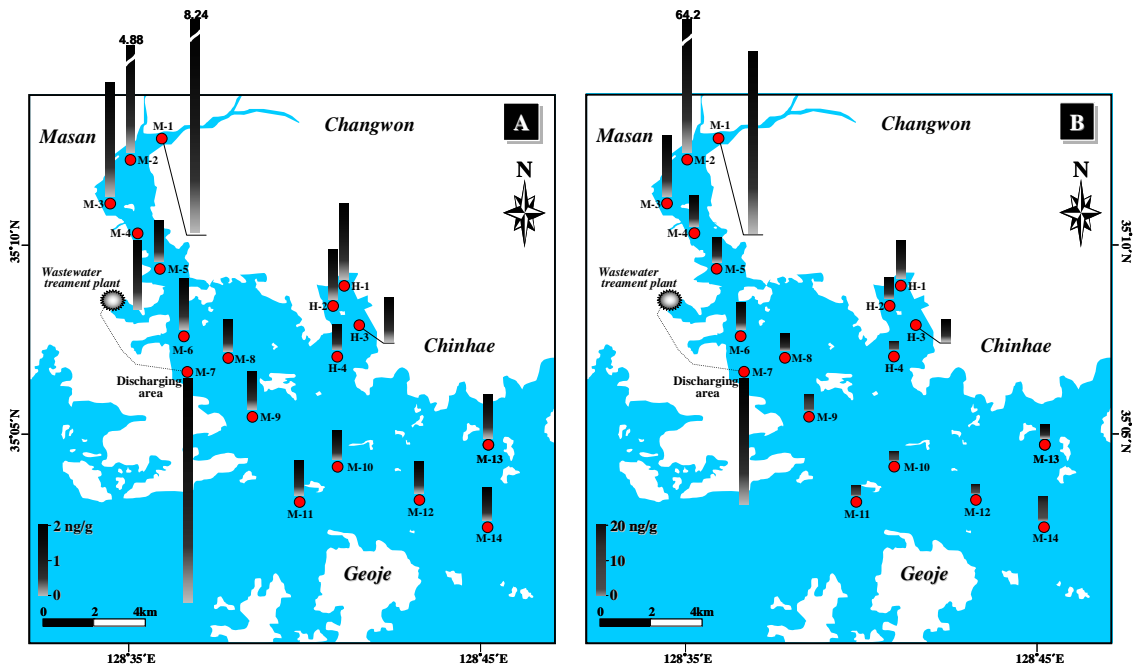


Fig. 2. Concentrations and geographic distribution of PBDEs in surface sediments of the Masan Bay; (A) Except for BDE-209, (B) BDE-209.

점토(19.1%) 성분으로 구성된 세입자 있었으며, TOC는 1.4~3.3%(평균=2.1%)이었다. 마산만 퇴적물 내 TOC 함유비는 국외에서 조사된 하구(0.36±0.17%)<sup>16)</sup> 및 연안 퇴적물(1.15±0.32%)<sup>17)</sup>의 TOC 함유비보다 유사하거나 다소 높았다.

한편, 공간적인 분포에 따른 Σ<sub>21</sub>PBDEs 농도와 TOC 사이의 상관성을 조사한 결과, TOC가 풍부한 입자와 상관성이 있다는 기 연구보고<sup>22,23)</sup>와는 달리, Fig. 3에 나타낸 바와 같이 유의성 있는 상관성은 나타나지 않았다( $r=-0.15\sim0.32$ ,  $p=0.201\sim0.969$ ). 특히, BDE-209 농도와 TOC 사이에는 매우 낮은 상관계수를 보였다( $r=0.13$ ,  $p=0.613$ ). 그러나 실트와 점토의 미세입자와 TOC 사이에는 유의성 있는 상관성( $r=0.82$ ,  $p<0.001$ )이 있었다. 이러한 원인은 마산만의 지역적인 특성으로 인한 유입 오염원이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 본 연구지역인 마산만은 대부분의 지역이 세입자로 구성되어 있다. 또한, M-4 지점에 준설퇴적물 매립장이 있으며, M-7 지점은 하수처리장의 방류수가 유입되는 곳이다. 이곳으로부터 유입되는 침전물<sup>25)</sup>에 의하여 PBDEs 농도와 TOC 사이의 상관성이 낮은 것으로 판단되었다.

### 3.3. 이성질체 분포특성 및 오염경로

Mono-BDEs에서 deca-BDEs까지 총 27개의 분석대상 이성질체 중 22개(BDE-3, -7, -15, -17, -28, -47, -49,

-66, -85, -99, -100, -138, -153, -154, -156, -183, -184, -191, -196, -197, -206, -207 및 -209)의 PBDE 이성질체가 대부분의 퇴적물에서 검출되었으며, Fig. 4에 각각 PBDE 이성질체의 합이 100%가 되도록 표준화하여 작

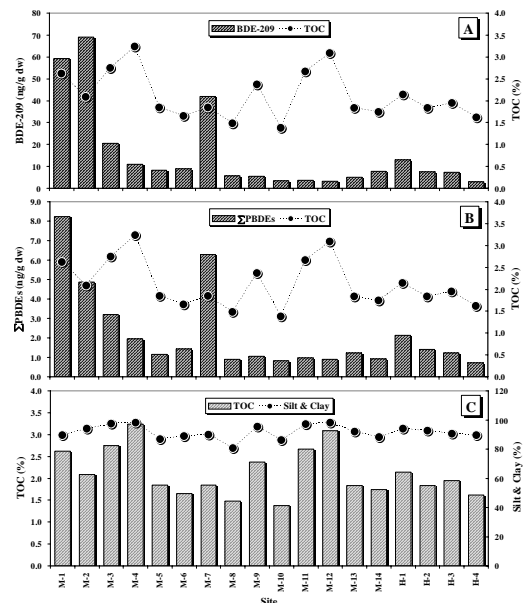


Fig. 3. Spatial distribution of PBDEs and sediment parameters in surface sediments from Masan Bay; (A) BDE-209 and TOC content, (B) ΣPBDEs and TOC content, (C) TOC content and particle size of sediment.

성하였다. 총 PBDEs (22개 이성질체) 중 BDE-209가 72.6 ~92.9%의 범위로 마산만 퇴적물 내 가장 높은 구성비를 나타내었다. 이러한 고브롬계 이성질체, 특히 BDE-209가 높은 경향은 전 세계 다양한 지역의 연안퇴적물에서 관찰되는 일반적인 경향과 유사하였다.<sup>15,16)</sup>

BDE-209 제외한 21개 PBDE 이성질체 중 BDE-99 (3.5%)가 가장 높은 구성비를 보였으며, 다음으로 BDE-47 (3.2%), BDE-207 (2.5%), BDE-206 (2.1%), BDE-153 (1.1%) 순으로 대부분의 퇴적물에서 이와 같은 이성질체 패턴을 보였다.  $\Sigma_{21}$ PBDEs 중 높은 구성비를 보인 BDE-47과 BDE-99의 비율은 0.2에서 2.3(평균=0.9)의 범위로 대부분의 퇴적물에서 BDE-99가 BDE-47보다 높았으나 일부 지점(M-5, -11, -13, H-4)에서는 BDE-47이 BDE-99보다 높았으며, BDE-100의 구성비가 BDE-47보다 높은 지점(M-5, H-2)도 있었다. 반면, 저브롬계 이성질체인 di-(BDE-7, -15), tri-BDEs (BDE-17, -28)는 모든 지점에서 아주 낮은 구성비를 나타냈다. 이러한 이성질체의 분포 패턴과 유사한 국외 연구결과가 다수 보고되었다.<sup>15,16,25)</sup> 이렇게 여러 지역에서 각기 다른 PBDE 이성질체 구성비를 보이는 주요 요인은 PBDEs 상업용 제품(Commercial mixtures) 구성 성분의 차이 또는 휘발성, log  $K_{ow}$ , 용해도, 분해성 등과 같은 물리·화학적 특성이 다른 PBDE 이성질체를 함유한 퇴적물이 이동, 혼합, 침전 등 다양한 환경적 요인이 작용하기 때문이며, 마산만의 퇴적물 내 PBDEs 분포패턴도 유사한 요인으로 설명할 수 있을 것이다.

잠재적인 오염원인과 유입경로를 파악하기 위하여 상업용 PBDEs 제품의 구성성분<sup>26)</sup>을 바탕으로 주성분 분석

(Principal component analysis, PCA)을 적용하여 검토하였다. PCA 분석을 위하여 시료채취 지역에 따른 특정한 구성의 차이를 구별하고 총 PBDEs 농도에 의해 각각 이성질체의 농도를 표준화시켰으며, 퇴적물시료 18개, 그리고 상업용 penta-, octa-, deca-BDEs 제품 6개의 표준화된 17개 이성질체 농도를 변수로 하여 주성분 분석에 적용하였다. 주성분 분석 결과, 제1주성분(성분 기여율 42.7%)과 제2주성분(성분 기여율 30.6%) 그리고 제3성분(성분 기여율 10.1%)이 추출되었으며, Fig. 5에 이들 추출된 주성분 가운데 제1주성분(PC-1, X축)과 제2주성분(PC-2, Y축)을 2축에 취하여 평면상에 나타내었다. PC-1과 PC-2를 분석한 결과, 마산만 퇴적물 시료와 Bromkal 82-0DE, Saytex 102E의 경우 X축의 0을 기점으로하여 그래프의 상단에 위치하는 그룹을 형성하고 있는 반면 Bromkal 70-5DE, DE-71와 Bromkal 79-8DE, DE-79의 경우는 비교적 넓은 범위의 분포를 나타내고 있다. 이러한 결과는 본 연구 지역 퇴적물 내의 PBDE 이성질체 분포 패턴이 상업용으로 판매된 penta-BDEs (Bromkal 70-5DE, DE-71), octa-BDEs (Bromkal 79-8DE, DE-79) 제품의 주요 구성 이성질체 보다 deca-BDEs 제품인 Bromkal 82-0DE (BDE-209, >91%), Saytex 102E (BDE-209, >96%)의 이성질체 패턴과 유사하여 상업용 deca-BDEs 제품의 주요 구성 이성질체인 BDE-209가 마산만 오염의 주요 발생원으로 판단되었다. 이는 국내에서 사용되는 주요 상업용 PBDEs 제품인 deca-BDEs (19.3%)와도 일치하고 있다. 고브롬계인 BDE-209는 매우 낮은 용해도 및 증기압, 높은 log  $K_{ow}$  (9.97)로 인하여 일차적으로 퇴적물에 잘 흡착된다. 흡착된 BDE-209는 지용성으로 화학적

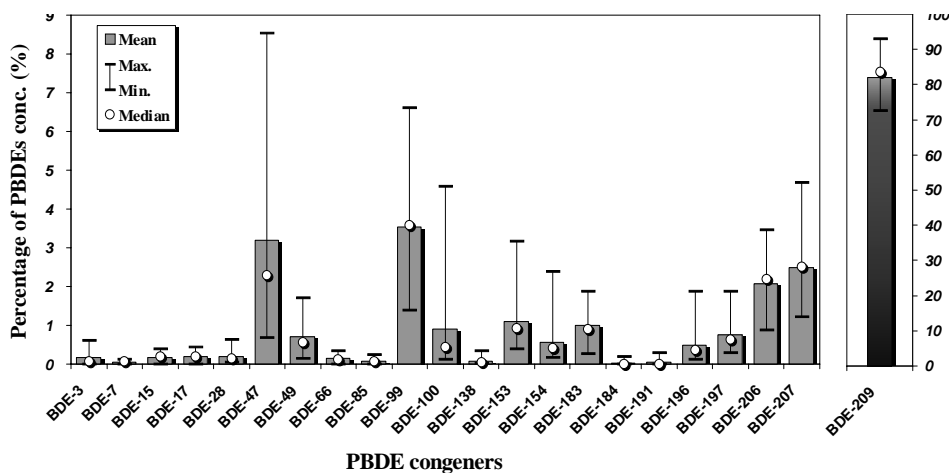


Fig. 4. Relative contribution of 22 PBDE congeners to the total PBDE concentrations in sediments from Masan Bay.

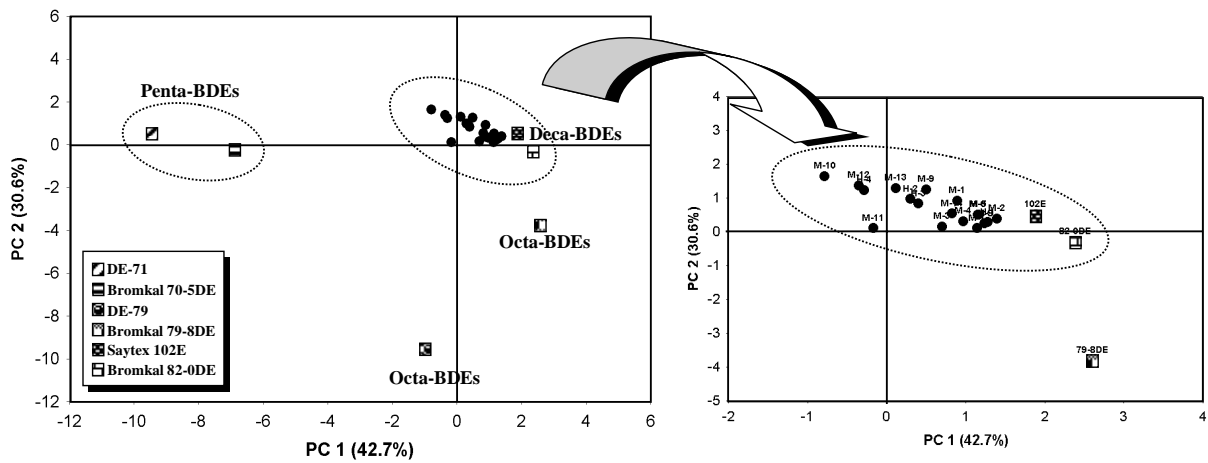


Fig. 5. PCA score plot of first two factors of principal component analysis of PBDE congener profiles in sediment from Masan Bay and commercial mixtures.<sup>26)</sup>

으로 물에 잘 용해되지 않고 퇴적물에 축적·잔류하는 경향이 높기 때문에 퇴적물 내 BDE-209의 높은 구성비는 deca-BDEs의 최근 오염 정도를 판단하는 지표가 될 수 있을 것이다.

따라서 퇴적물 내 BDE-209가 높은 구성비를 보이는 것은 마산만 주변지역에서 사용되는 deca-BDEs가 하천을 통하여 마산만으로 지속적으로 유입되고 있음을 의미한다.

한편, Table 2에 나타난 바와 같이 PBDE 이성질체 분포에 따른 피어슨 상관행렬 검증에서 BDE-183, -197, -207,

-209와 같은 고브롬계 이성질체 간에 유의한 선형 상관성 뿐만 아니라, tetra-, penta- hexa-BDEs의 이성질체 사이에서도 유의한 상관관계가 있음을 나타내고 있다. 이러한 결과는 퇴적물 내에서 검출된 BDE-47, -99, -197, -206 과 -207의 상당한 비율이 penta-에서 octa-BDEs까지의 PBDE 상업용 제품에서의 직접 배출 이외에도 기존의 많은 연구자들에 의해 제안된 tetra-에서 nona-BDEs까지의 저브롬계 이성질체 형성의 중요한 경로인 BDE-209의 광학적,<sup>29)</sup> 미생물이나 어류 같은 생물학적<sup>29,30)</sup> 분해에 의한 탈

Table 2. Significant pearson's correlation coefficients ( $\rho < 0.05$ ) between most dominant congeners and total PBDEs in sediments from Masan Bay

	PBDE congeners											$\Sigma_{21}$ PBDEs <sup>a</sup>	$\Sigma$ PBDEs <sup>b</sup>
	-15	-28	-47	-99	-100	-153	-154	-183	-197	-207	-209		
TOC	0.05	0.36	0.21	0.17	0.33	0.23	0.15	0.41	0.22	0.17	0.13	0.22	0.14
BDE-15		0.35	0.27	0.62**	0.12	0.89***	0.42	0.60**	0.81***	0.62**	0.58*	0.65**	0.59**
BDE-28			0.87***	0.85***	0.85***	0.57*	0.87***	0.67**	0.61**	0.86***	0.79***	0.87***	0.81***
BDE-47				0.86***	0.81***	0.51*	0.86***	0.58*	0.58*	0.85***	0.81***	0.86***	0.82***
BDE-99					0.78***	0.76***	0.89***	0.61**	0.84***	0.95***	0.82***	0.98***	0.85***
BDE-100						0.39	0.74***	0.33	0.51*	0.68**	0.58*	0.73***	0.61**
BDE-153							0.56*	0.71**	0.80***	0.72**	0.70**	0.78***	0.72**
BDE-154								0.62**	0.69**	0.91***	0.83***	0.90***	0.85***
BDE-183									0.64**	0.73***	0.73**	0.73**	0.74***
BDE-197										0.85***	0.74***	0.87***	0.76***
BDE-207											0.92***	0.89***	0.94***
BDE-209												0.97***	0.99***
$\Sigma$ PBDEs <sup>a</sup>													0.91***

\*p < 0.05; \*\*p < 0.01; \*\*\*p < 0.001.

<sup>a</sup>  $\Sigma_{21}$ PBDEs without 209.

<sup>b</sup>  $\Sigma$ PBDEs=sum of PBDEs from mono- to deca-BDE.

브롬화 과정이 본 연구의 퇴적물 내 저브롬계 이성질체 분포 결과에서도 일어나고 있음을 알 수 있었다.

또한, 퇴적물 내 BDE-3, -7, -15, -17 및 BDE-28과 같이 mono-에서 tri-BDEs의 성분이 함유되어 있는 저브롬계 PBDEs는 고브롬계 PBDEs의 탈 브롬화 이외에 이들 물질이 함유된 특정 제품의 사용에 의한 결과로 검출된 것으로 판단되었다. 예를 들어 penta-, octa-, deca-BDEs와 같은 상업용 고브롬계 PBDEs 제품 이외에도 tetra-BDEs와 같은 저브롬계 상업용 제품이 1990년대까지 일본<sup>31)</sup>에서 사용되었으므로 우리나라의 경우 과거에 사용된 명확한 자료는 없지만 이들 제품이 사용되었을 가능성이 높기 때문이다. 그러나 본 연구에서 퇴적물 내의 저브롬계 이성질체 오염이 특정 상업용 PBDEs 제품의 사용, 환경 중에 일반적으로 존재하는 고브롬계 이성질체의 탈 브롬화, 대기확산에 의한 침적<sup>4)</sup> 등에 의한 것인지 여부는 아직 명확하지 않아 보다 구체적인 오염경로를 파악할 필요가 있다. 특히, 저브롬계 이성질체 (mono-에서 tri-BDEs)는 다른 고브롬계 이성질체보다 높은 증기압을 가져 대기 중의 수증기에 비교적 많이 농축되어 있어 공간지역에서 PBDEs의 분포패턴에서 이들의 영향을 검증하기 위해서는 대기확산에 의한 침적량을 조사할 필요가 있다. 그러나 본 연구 지역에서 mono-, di- 및 tri-BDEs와 같은 저브롬계 이성질체는 공간적 분포를 나타내나 구성비가 낮아 전체적인 농도 분포에는 큰 변이성을 주지는 않았다.

#### 4. 결론

마산만 특별관리해역 관리범위에 속해 있는 총 18개 지점을 선정하여 표층 퇴적물 내 PBDEs의 공간적 농도 분포와 이성질체 구성비 및 배출오염원을 조사한 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

마산만 표층퇴적물에서 22개 PBDE 이성질체가 검출되었으며,  $\Sigma$ PBDEs의 농도범위는 전 세계의 농도 범위(nd ~95.6 ng/g)와 유사하거나 다소 높은 편이었다. PBDE 이성질체 구성은 deca-BDEs인 BDE-209가 가장 높은 구성비를 보였으며, 주성분 분석 결과 상업적인 deca-BDEs 제품의 주요 구성 이성질체가 주요오염원으로 나타났다. 또한,  $\Sigma_{21}$ PBDEs와 BDE-209 농도 사이의 유의한 선형 상

관성 분석결과, 어느 정도 오염원과 오염원의 이동기작이 유사한 것을 알 수 있었다. PBDEs의 공간적 농도 분포는 만내에서 만외로 갈수록 감소하는 경향을 보이고 있었으나, 하수처리장의 처리수 방류 지점 지역의 퇴적물에서 높은 농도의 PBDEs가 검출되어 방류수가 퇴적물 내 PBDEs 농도 분포에 영향을 주고 있었다. 조사된 퇴적물 내에 함유되어 있는 TOC와 PBDEs와의 상관성은 높지 않았다.

전체적으로 연구 지역 내 퇴적물의 PBDEs의 오염은 상업용 PBDEs 제품의 사용으로 인한 육상기인 하천과 하수처리장 방류수의 오염경로를 통하여 유입되었다. 그러나 조사지역 외만에서도 적은 농도이나 PBDEs가 검출되고 있어 물리·화학적, 생물학적 오염경로를 보다 정량적으로 조사할 필요가 있었다.

따라서 마산만과 같은 반 폐쇄성 해역에서 PBDEs의 효율적 관리를 위해 주요 발생원 및 오염경로에 대한 감시체계 구축이 필요하며, 이들 오염물에 대한 지속적인 모니터링은 잠재적인 오염경로를 파악 하는데 중요한 역할을 할 것이다.

**KSEE**

#### 사 사

본 연구는 2009학년도 경남대학교 학술연구장려금 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Hassanin, A., Breivik, K., Meijer, S. N., Steinnes, E., Thomas, G. O., and Jones, K. C., "PBDEs in European background soils: levels and factors controlling their distribution," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 738~745(2004).
2. Danish EPA, "Brominated flame retardants : substance flow analysis and assessment of alternatives," (1999).
3. World Health Organization (WHO), "Flame retardants : A general introduction," *Environmental Health Criteria*, 192(1997).
4. Song, W., Ford, J. C., Li, A., Mills, W. J., Buckley, D. R., and Rockne, K. J., "Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 1. Lake Superior," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3286~3293(2004).



5. Nylund, K., Asplund, L., Janssen, B., Jonsson, P., Litzen, K., and Sellström, U., "Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge," *Chemosphere*, **24**, 1721~1730(1992).
6. Minh, N. H., Isobe, T., Ueno, D., Matsumoto, K., Mine, M., Kajiwara, N., Takahashi, S., and Tanabe, S., "Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan," *Environ. Pollut.*, **148**, 409~417(2007).
7. Meironyté, D., Bergman, Å., and Norén, K., "Polybrominated diphenyl ethers in Swedish human liver and adipose tissue," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **40**, 564~570(2001).
8. Korea Environment Institute (KEI), "International regulations and counterplans of brominated flame retardants," *Korea Environment Institute, Seoul, Korea*, (2005).
9. U, H. J., Jo, J. H., Jeong, G. S., Jeong, C. S., Kwon, S. J., and Park, S. M., "Pollution History of the Masan Bay, Southeast Korea, from Heavy Me and Foraminifera in the Subsurface Sediments," *J. Korean Earth Science Society*, **24**(7), 635~649 (2003).
10. Koh, C. H., Khim, J. S., Villeneuve, D. L., Kannan, K., Johnson, B. G., and Giesy, J. P., "Instrumental and bioanalytical measures of dioxin-like and estrogenic compounds and activities associated with sediment from the Korean coast," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **61**, 366~379(2005).
11. Hong, S. H., Yim, U. H., Shim, W. J., OH, J. R., and Lee, I. S., "Horizontal and vertical distribution of PCBs and chlorinated pesticides in sediments from Masan Bay, Korea," *Mar. Pollut. Bull.*, **46**, 244~253(2003).
12. Folk, R. L., "Petrology of Sedimentary Rocks," *Hemphill Publishing Company, Austin, Texas*, (1980).
13. USEPA, "Brominated diphenyl ethers in water, soil, sediment, and tissue by HRGC/HRMS," *EPA method 1614, August 2003 Draft*, (2003).
14. Johnson, D. E., "Applied multivariate methods for data analysts," *Brooks/Cole Publishing Company, California, USA*, (1998).
15. Eljarrat, E., Larrazabal, D., Fabrellas, B., Fernandez-Alba, A., R., Borrull, F., Marce, R., M., and Barcelo, D., "Occurrence of polybrominated diphenylethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in coastal sediments from Spain," *Environ. Pollut.*, **136**(3), 493~501(2005).
16. Chen, S. J., Gao, X. J., Mai, B. X., Chen, Z. M., Luo, X. J., Sheng, G. Y., Fu, J. M., and Zeng, E. Y., "Polybrominated diphenyl ethers in surface sediments of the Yangtze River Delta: Levels, distribution and potential hydrodynamic influence," *Environ. Pollut.*, **144**, 951~957(2006).
17. Mai, B. X., Chen, S. J., Luo, X. J., Chen, L. G., Yang, Q. S., Sheng, G. Y., Peng, P. A., Fu, J. M., and Zeng, E. Y., "Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3521~3527(2005).
18. Song, W., Li, A., Ford, J. C., Sturchio, N. C., Rockne, K. J., Buckley, D. R., Mills, W. J., "Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 2. Lakes Michigan and Huron," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3474~3479(2005).
19. MOMAF, "Development of Waste Assessment Framework on the Dredged Material for Ocean Disposal," BSPM 167-00-1526-4, Ministry of Maritime Affairs and Fisheries, Seoul, Korea (in Korean), (2003).
20. Anderson, T., de, J., and MacRae, J. D., "Polybrominated diphenyl ethers in fish and wastewater samples from an area of the Penobscot River in Central Maine," *Chemosphere*, **62**, 1153~1160(2006).
21. Samara, F., Tsai, C. W., and Aga, D. S., "Determination of potential sources of PCBs and PBDEs in sediments of the Niagara River," *Environ. Pollut.*, **139**, 489~497(2006).
22. Schneider, A. R., Eadie, B. J., and Kaker, J. E., "Episodic particle transport events controlling PAH and PCB cycling in Grand Traverse Bay, Lake Michigan," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1181~1190(2002).
23. Talley, J. W., Ghosh, U., Tucker, S. G., Furey, J. S., Luthy, R. G., "Particlescale understanding of the bioavailability of PAHs in sediment," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 477~483(2002).
24. MOMAF, "Development of National Framework on Survey, Cleanup and Remediation of Marine Contaminated Sediment (Ⅱ)," BSPM 333000-1805-4(2005).
25. Wurl, O., and Obbard, J. P., "Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Singapore's coastal marine sediments," *Chemosphere*, **58**, 925~933(2005).

- 
26. La Guardia, M. J., Hale, R. C., and Harvey, E., "Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6247~6254(2006).
27. Palm, A., Cousins, I. T., Mackay, D., Tysklind, M., Metcalfe, C., and Alaee, M., "Assessing the environmental fate of chemicals of emerging concern: a case study of the polybrominated diphenyl ethers," *Environ. Pollut.*, **117**, 195~213(2002).
28. Soderström, G., Sellström, U., de Wit, C. A., and Tysklind, M., "Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209)," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 127~132(2004).
29. Gerecke, A. C., Hartmann, P. C., Heeb, N. V., Kohler, H. P. E., Giger, W., Schmid, P., Zennegg, M., and Kohler, M., "Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1078~1083(2005).
30. Stapleton, H. M., Brazil, B., Holbrook, R. D., Mitchelmore, C. L., Benedict, R., Konstantinov, A., and Potter, D., "In vivo and in vitro debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) by juvenile rainbow trout and common carp," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 4653~4658(2006).
31. Akutsu, K., Obana, H., Okihashi, M., Kitagawa, M., Nakazawa, H., Matsuki, Y., Makino, T., Oda, H., and Hori, S., "GC/MS analysis of polybrominated diphenyl ethers in fish collected from the Inland Sea of Seto, Japan," *Chemosphere*, **44**, 1325~1333(2001).