

## 나뭇잎에 침착된 대기 중 폴리브롬화디페닐에테르 특성

천만영<sup>†</sup>

한경대학교 환경공학과

## Characteristics of Atmospheric Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) Deposited on Tree Leaves

Man-Young Chun<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Hankyung National University, Anseong, Korea

Received January 27, 2014/Revised February 7, 2014/Accepted February 19, 2014

This study was carried out to find the depositional characteristics of several tree leaves [Pine needles (*Pinus densiflora*), Kalopanax (*Kalopanax pictus* Thunb.), Ginkgo (*Ginkgo biloba*) and Quince (*Chaenomeles sinensis*)], which are used as passive air sampler (PAS) of atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). Tree leaves were sampled from the same places and PBDEs were analyzed by HRGC/HRMS. Ginkgo leaves contained the highest lipid content (5.11 mg/g dry), whereas Quince (4.65 mg/g dry), Kalopanax (3.56 mg/g dry), and Pine needles (2.61 mg/g dry) contained less. The total 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) concentrations were the highest in Quince leaves contained 9,369.4 pg/g dry, the followed by Ginkgo (6,178.9 pg/g dry), Kalopanax (4,912.6 pg/g dry) and Pine needles (2,130.4 pg/g dry). But distribution profiles of PBDE congeners were similar each other. The dominant PBDE congeners were BDE-47, 99, 206, 207 and 209. Higher substituted PBDEs particularly, BDE-206, 207 and 209 were the main congeners and accounted for 76.4% (69.0~82.0%) of the total PBDEs. Highly significant correlations ( $r=0.9335$   $p=0.0665$ ) were found between lower substituted PBDEs (tri- through hepta-BDEs) concentrations and the lipid contents in tree leaves. But it showed low correlations ( $r=0.7487$ ,  $p=0.2552$ ) between higher substituted PBDEs (octa- through deca-BDEs) concentrations and the lipid contents in tree leaves.

**Key words:** Atmosphere, Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), Tree leaves, Passive air sampler (PAS)

### 1. 서 론

지금까지 상업적으로 생산된 약 75종의 브롬계 방염제(brominated flame retardants) 중 폴리브롬화디페닐에테르(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)와 폴리브롬화비페닐(polybrominated biphenyls, PBBs), 육브롬화시클로도데칸(hexabromocyclododecanes) 그리고 테트라브로모비스페놀 A (tetrabromo-bisphenol A)가 특히 관심의 대상이 되고 있으며, 이 중에서도 PBDEs는 TV, 컴퓨터 외 각종 전기·전자제품, 플라스틱, 섬유, 가구 등의 방염제로 가장 많이 사용되어 왔다.<sup>1-4)</sup> PBBs는

1970년대부터 발암성과 간독성으로 사용이 금지되었고 Penta-BDE, Octa-BDE 및 Deca-BDE는 친유성(lipophilicity)이므로 인체, 동물 및 어패류에 농축되어 내분비계, 신경계 및 생식기에 독성을 보여 우리나라를 비롯한 EU, 미국, 일본 등에서는 제조와 사용을 금지하거나 관리하고 있으며 2009년에는 스톡홀름 협약의 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs) 목록에 추가되었다.<sup>3-8)</sup>

PBDEs는 POPs이므로 공기, 토양, 수계, 퇴적물 등 각종 환경 매체에 널리 존재한다. POPs는 반휘발성 유기화합물(semivolatile organic compounds)이므로 대기

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

중에서 가스상과 입자상이 공존하며 분자량이 적을수록 가스상 분율은 높고 입자상 분율은 낮으며 분자량이 클수록 그 반대 현상을 보인다. 대기 중 POPs는 강우 시나 기온이 낮아지면 대기로 부터 식물, 토양, 수계에 건식 및 습식 침착되고 반대로 기온이 높아지면 이들 환경매체로부터 대기 중으로 휘발되어 대기를 통하여 장거리 이동된다. POPs는 친유성이므로 대기에서 식물잎의 상피조직에 침착되며 먹이사슬을 통하여 인체에 축적되어 각종 질병을 일으키므로 대기 중 POPs 농도를 아는 것은 POPs의 환경 중에서의 순환을 이해하는데 매우 중요하다.<sup>7-13)</sup>

대기 중 POPs를 채취하기 위해서는 입자상과 기체상을 포집할 수 있는 polyurethane foam이 장착된 하이볼륨 에어 샘플러를 사용하는데, 하이볼륨 에어 샘플러는 가격이 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, 나무껍질, 이끼 등이 있다. 나뭇잎, 나무껍질, 이끼 등은 전처리가 필요 없고 채취만 하면 되기 때문에 경제적이며 간편하므로 많은 지역의 POPs 농도를 대략적으로 조사하기에는 아주 유용하다.<sup>5-7,11,14-17,23)</sup>

천 등은 여러 종류의 나뭇잎을 PAS로 이용하여 대기 중 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 폴리염화비페닐(polychlorinated biphenyls, PCBs) 및 다이옥신/퓨란(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin/furans, PCDD/Fs)의 침착특성을 연구하였는데, PAHs, PCBs 및 PCDD/Fs는 분자량, 옥탄올-공기 분배 계수(octanol-air distribution coefficient,  $K_{oa}$ ), 대기 중에서 가스/입자상 분율, 잎의 표면에 존재하는 솜털의 유무 등 잎의 형태학적 특성에 따라서 잎에 침착되는 농도에 차이가 있었다.<sup>15-18)</sup> PBDEs는 PAHs, PCBs 및 PCDD/Fs에 비하여  $\log K_{oa}$  값의 분포가 더 넓고, 대기 중에서 입자상으로 존재하는 분율이 매우 높다.<sup>19)</sup> 대기 중 POPs가 나뭇잎에 침착될 때에는 가스상과 입자상이 서로 다른 메커니즘에 의하여 침착되기 때문에 나뭇잎에 침착되는 특성이 PAHs, PCBs 및 PCDD/Fs와는 다를 가능성이 크다.<sup>15-18)</sup> 이럴 경우 기존의 PAHs, PCBs 및 PCDD/Fs가 나뭇잎에 침착되는 특성을 그대로 적용하여 나뭇잎을 PBDEs의 PAS로 사용하고 해석할 경우 잘못된 결론에 도달할 가능성이 크다.

본 연구는 나뭇잎을 대기 중 PBDEs의 PAS로 사용할 때 수종별 대기 중 PBDEs의 나뭇잎에 대한 침착특성을 밝혀 수종에 의한 측정 오차를 줄이는 데에 연구의 목적이 있다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 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), 정제용 내부표준물질(MBDE-MXG:  $^{13}\text{C}_{12}$  PBDEs mixture, IUPAC No. BDE-28, 47, 99, 153, 154, 183, 197, 207, 209)와 실린지 첨가용 내부표준물질(BDE138L: IUPAC No.  $^{13}\text{C}_{12}$  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( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 수산화칼륨(KOH), 질산은( $\text{AgNO}_3$ ), 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )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  $\mu\text{m}$ , Hercules, CA, USA) 제품을 사용하였다. 모든 시약은 유효중금속분석용을 사용하였다. Table 1은 분석대상 PBDEs의 물리·화학적 특성을 요약한 것이다.

### 2.2. 시료채취

시료로 사용한 나뭇잎은 소나무(Pine tree, *Pinus densiflora*), 엄(음)나무(Kalopanax tree, *Kalopanax pictus* Thumb.), 은행나무(Ginkgo tree, *Ginkgo biloba*), 모과나무(Quince tree, *Chaenomeles sinensis*) 등 잎의 특성이 뚜렷한 네 종류의 나뭇잎을 선정하였다. 나뭇잎은 10월 중순 경기도 안성시 환경대학교 교내에서 채취하였으며 위치에 따른 오차를 줄이기 위하여 반경 10 m 내에서 자라는 2~3그루의 나무에서 잎을 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>5,17)</sup> 나뭇잎은

**Table 1.** Selected physical and chemical properties of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)

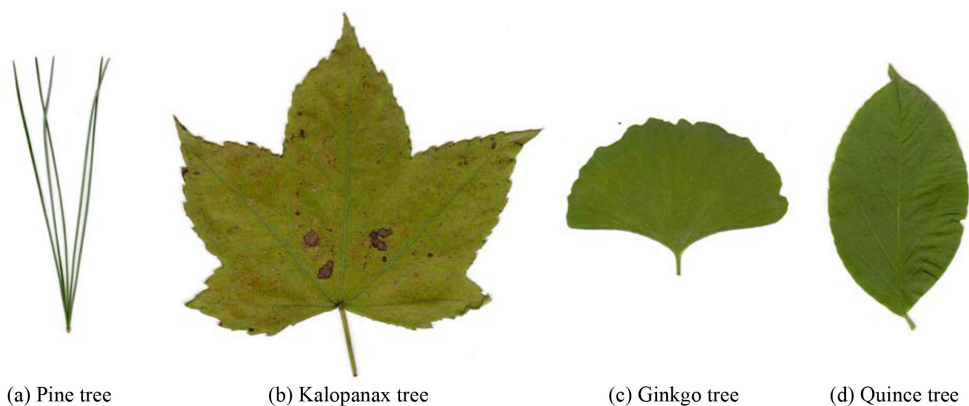
No.	PBDEs	IUPAC No.	Molecular weight (g/mol)	Log $K_{oa}^{20}$	
1	2,2',4-T <sub>3</sub> BDE	17	406.9	9.31	
2	2,4,4'-T <sub>3</sub> BDE	28		9.40	
3	2,2',4,4'-T <sub>4</sub> BDE	47	485.8	10.10	
4	2,2',4,5'-T <sub>4</sub> BDE	49		9.89	
5	2,3',4,4'-T <sub>4</sub> BDE	66		10.25	
6	2,3',4',6-T <sub>4</sub> BDE	71		10.20	
7	3,3',4,4'-T <sub>4</sub> BDE	77	564.7	10.46	
8	2,2',3,4,4'-P <sub>5</sub> BDE	85		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	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

노말헥산으로 세척한 알루미늄 호일에 싸서 폴리에틸렌 (PE) 지퍼백에 넣어 밀봉한 다음 아이스박스에 담아 실험실로 운반하여 무게 측정 후 -20°C 냉동고에 분석 시 까지 보관하였다. Fig. 1은 시료로 사용한 나뭇잎의 사진을 나타낸 것이다.

**2.3. 시료 추출 및 건조**

나뭇잎은 습무게로 약 50~56 g을 시료로 사용하였으

며 나뭇잎 종류별 2개의 부시료(duplicate)을 만들어 정제용 내부표준물질을 주입한 후 속슬렛에서 노말헥산:아세톤(4:1) 혼합용액으로 20~24시간 동안 추출하였다. 나뭇잎의 습/건시료 무게비는 습시료 약 10~11 g을 95°C에서 24시간 이상 건조시킨 후 전후 무게 차이를 이용하여 계산하였다. 나뭇잎 중 지질의 양은 습/건시료 무게비에 사용한 건조한 잎을 셀룰로우스 골무(Sigma-Aldrich, size Φ43 mm×L123 mm) 속에 넣고 속슬렛에



**Fig. 1.** Shape of tree leaves.

서 노말핵산으로 20~24시간 추출하여 추출된 것을 지질양으로 하였다.

2.4. 전처리

PBDEs에 대한 전처리와 분석은 환경부의 잔류성 유기오염물질 공정시험기준과 US EPA Method 1614에 따라 행하였으며, 요약하면 아래와 같다.<sup>21,22)</sup>

2.4.1. GPC 칼럼

분석 시 방해물질로 작용하는 지질과 엽록소를 제거하기 위하여 GPC 컬럼(Bio Beads 70 g을  $\phi 35$  mm  $\times$  L550 mm의 유리컬럼에 충전한 것)과 0.5 g 실리카겔 카트리지를 연결한 다음 농축한 시료를 주입하고 노말핵산: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.

2.4.2. 다층실리카 칼럼

GPC 칼럼-실리카겔 카트리지로 시료 중 불순물이 충분히 제거되지 않기 때문에 GPC 칼럼-실리카겔 카트리지 용출액을 회전증발 농축기에서 1~2 mL로 농축한 후 다층 실리카겔 컬럼( $\phi 15$  mm  $\times$  L300 mm)으로 다시 정제하였다. 다층 실리카겔 컬럼은 Fig. 2와 같이 구성되어 있으며 컬럼에 시료를 주입한 후 노말핵산: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  $\mu$ L로 하여 HRGC/HRMS (High resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometer, JMS-800D, JEOL,

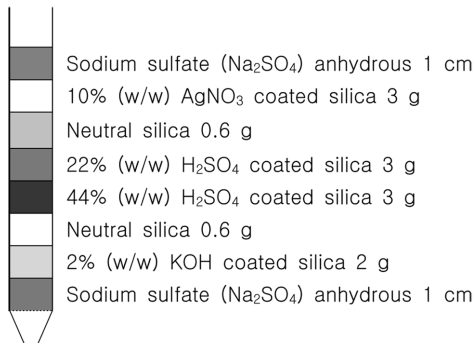


Fig. 2. Multi-layer silicagel column for PBDEs cleaning.

Tokyo, Japan)로 분석하였다.

2.4.3. 분석

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

2.4.4. 정도관리

시료 분석 시 발생하는 오차를 최소화하기 위해 실제 시료의 전처리 과정과 동일하게 방법비탕시료(procedural blank, PB)을 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 63.2%(33.9~101.8%) 수준으로 잔류성유기오염물질 공정시험기준<sup>21)</sup>과 U.S. EPA 1614<sup>22)</sup>에서 제시하고 있는 기준인 25~150%(deca-BDE, 20~200%)를 모두 만족하였으며 분자량이 적을수록 회수율이 높고 분자량이 클수록 회수율이 낮은 경향을 보였으며, 기기검출한계는 0.5(BDE 17)-5.0(BDE 209) pg/g으로 분자량이 클수록 기기검출한계가 높았다. 또한 분석 전 과정의 정확도를 평가하기 위해 표준물질(reference material, RM)인 SRM 2585 (NIST, Gaithersburg, MD, USA)를 분석한 결과 제조사에서 제시하는 농도 값을 만족하였다. 기기

Table 2. Analytical conditions of PBDEs with HRGC/HRMS

GC	HP 6890
Detector	JMS-800D
Injector	splitless
Sample injection volume	1 $\mu$ L
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 $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.1 $\mu$ m Film thickness - (tri- through hepta-BDE) 110°C for 5 min, 40°C/min. to 200°C for 5.5 min
Temperature Program	10°C/min. 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	$\geq 10,000$ (10% valley)

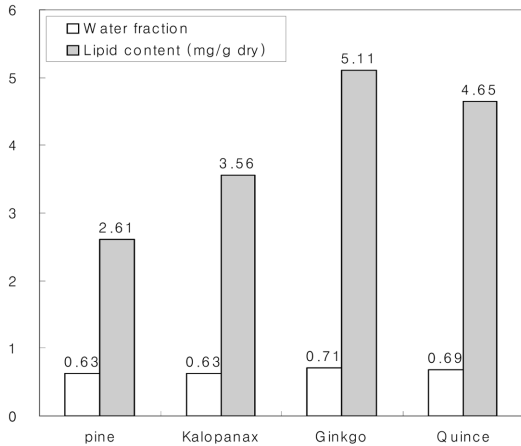


Fig. 3. Water fraction and lipid content contained in tree leaves.

분석 과정에서 발생할 수 있는 변동치를 체크하기 위해 10개 시료를 분석할 때마다, 검정곡선표준용액의 중간단계의 표준용액을 분석하여 내부표준물질 회수율 검사를 수행하였으며, 대상물질 분석시간 중 기기는 안정하였다. 나뭇잎은 두 개의 부시료(subsample)을 만들어 분석하였는데, 두 부시료 간 변이계수는 평균 15.1%(0.0~38.2%)였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 수종별 잎의 수분함량과 지질양

Fig. 3은 네 종류 나뭇잎[소나무(pine tree), 엄(음나무(Kalopanax tree), 은행나무(Ginkgo tree), 모과나무

(Quince tree)]의 수분함량과 지질양을 나타낸 것으로 수분함량은 수종에 관계없이 평균 0.66%(0.63~0.71, C.V 5.89%)으로 비슷하였지만 지질양은 은행나무잎(5.11 mg/g dry)>모과나무잎(4.65 mg/g dry)>엄(음나무)잎(3.56 mg/g dry)>소나무잎(2.61 mg/g dry) 순으로 많아 수종별 차이가 많았다.

#### 3.2. 수종별 잎에 침착된 PBDEs 농도

Fig. 4는 나뭇잎의 종류별로 잎에 침착된 대기 중 PBDEs의 동질체(congener) 농도를 나타낸 것으로 나뭇잎에 침착된 PBDEs 총농도는 모과나무잎(9,369.4 pg/g dry)>은행나무잎(6,178.9 pg/g dry)>엄나무잎(4,912.6 pg/g dry)>소나무잎(2,129.1 pg/g dry) 순으로 높아 잎에 침착된 PBDEs 농도는 나뭇잎의 종류에 따라 많이 달랐으나 동질체의 농도분포는 수종에 관계없이 거의 동일한 분포를 보였다. PBDEs의 각 동질체 농도 중 BDE-47, 99, 206, 207, 209의 농도가 전체의 88.2%(85.1~89.7%)였고 그 중에서도 분자량이 큰 BDE-206, 207, 209의 농도가 전체의 76.4%(69.0~82.0%)를 차지였으며, 특히 BDE-209의 농도가 전체 농도의 60.5%(51.9~65.6%)를 차지하여 분자량이 커서 대기 중에서 주로 입자상으로 존재하는 동질체의 농도가 매우 높았다. 이번 연구는 여 등<sup>5,23)</sup>이 2006년 안성지역에서 채취한 소나무잎 중 PBDEs 농도분포와 같은 경향을 보였다. 나뭇잎에 침착된 대기 중 PCDD/Fs, PCBs, PAHs 농도는 분자량이 적어 대기 중에서 주로 가스상으로 존재하는 동질체의 농도가 입자상보다 훨씬 더 높았는데 PBDEs는 상기의 세 종류 POPs와는 다른 현상을 보였다.<sup>15-18)</sup> 나뭇잎에 침착된 PBDEs 중에 BDE-

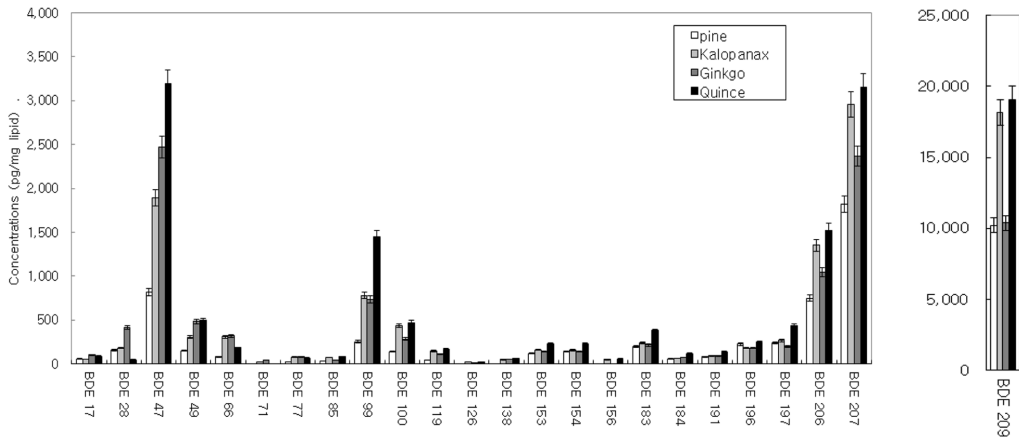


Fig. 4. Histogram of PBDEs concentrations in tree leaves.

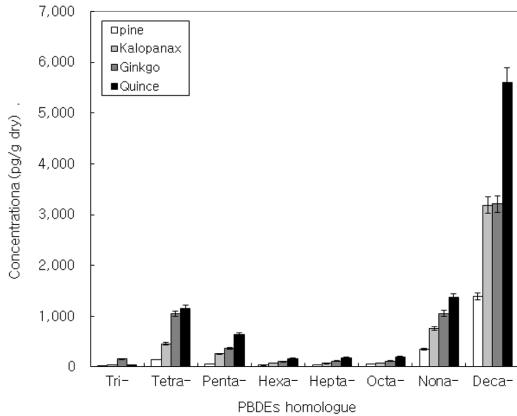


Fig. 5. Histogram of PBDEs homologue concentrations in tree leaves.

47, 99, 206, 207, 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) 및 Octa-BDE의 수입량과 사용량이 다른 PBDEs보다 더 많았기 때문으로 생각된다.<sup>5,23)</sup>

Fig. 5는 나뭇잎에 침착된 PBDEs의 농도를 동족체 (homologue) 별로 나타낸 것으로 Tetra-, Nona- 및 Deca-BDE 동족체의 농도가 높았다. 아직 국내에서 대기와 나뭇잎 중 PBDEs 농도를 비교하여 연구한 결과는 없지만 실내 먼지와 나뭇잎 중 PBDEs 동질체 농도 측정 결과를 비교해 보면 상당히 비슷하였다.<sup>26)</sup> 앞으로 대기와 나뭇잎 중 PBDEs 동질체 농도를 동시에 측정하여 비교하는 추가적인 연구가 필요하다.

### 3.3. 수종별 잎에 침착된 PBDEs 농도와 지질양 사이의 관계

Fig. 6은 잎 중 PBDEs 농도와 잎의 지질양 사이의 상관성을 알아보기 위하여 두 인자 사이의 회귀직선을 구한 것으로 저브롬화 PBDEs (Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa- 및 Hepta-BDE: BDE-17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191)와 고브롬화 PBDEs (Octa-, Nona- 및 Deca-BDE: BDE-196, 197, 206, 207, 209)를 분리하여 구하였다. Fig. 6에서 보듯이 저브롬화 PBDEs에서는 잎 중 PBDEs 농도와 잎의 지질양 사이에 상관성( $r=0.9335$ ,  $p=0.0665$ )이 컸지만 고브롬화 PBDEs는 두 인자 사이에 상관성( $r=0.7485$ ,  $p=0.2552$ )이 저브롬화 PBDEs보다 낮았다. 잎 중 저브롬화 PBDEs 농도와 지질양 상이에 상관성이 큰 것은 PBDEs와 같은 POPs는 친유성으로 대기에서 나뭇잎으로 침착되는 주경로가 건식 가스상 침착이며, PBDEs는 SOCs로서 대기 중에서 가스상과 입자상으로 존재하는데 저브롬화 PBDEs는 분자량이 적어 대기 중에서 가스상 분율이 높기 때문에 생각된다.<sup>11,19,24)</sup> 그러나 잎 중 고브롬화 PBDEs 농도와 지질양 사이의 상관성이 저브롬화 PBDEs보다 낮은 것은 고브롬화 PBDEs는 대기 중에서 대부분이 입자상으로 존재하는데 입자상 물질은 일정한 양 이상이 나뭇잎에 부착되면 바람, 강우 등에 의하여 탈착되고 다시 부착되는 현상이 반복되므로 일정한 양 이상의 PBDEs는 잎에 부착되지 못하기 때문으로 생각된다.<sup>29)</sup>

Fig. 6은 브롬화 정도에 따라 상관성의 적고 큼의 차이는 있지만 잎 중 지질양과 PBDEs 농도 사이에 상관성이 존재한다는 것을 보여준다. 그러나 은행나무잎의

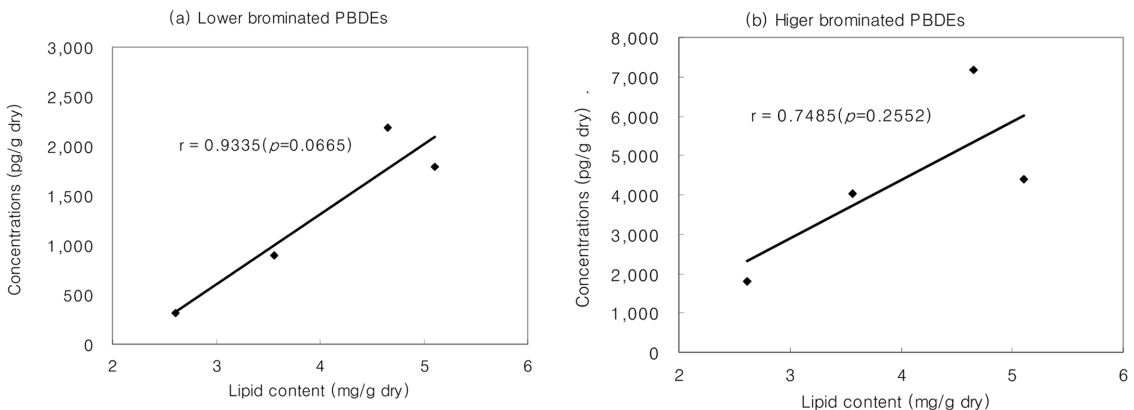


Fig. 6. Correlation between PBDEs concentrations and lipid content in tree leaves.

지질량은 5.11(mg/g dry), 총 PBDEs 농도는 6,178.9 (pg/g dry)였으나 모과나무잎의 지질량은 4.65(mg/g dry), 총 PBDEs 농도는 9,369.4(pg/g dry)로 은행나무잎이 모과나무잎에 비하여 잎 중 지질량은 더 많지만 잎에 침착된 PBDEs 농도는 더 낮았다. Simonich와 Hites<sup>27)</sup>는 잎중 지질의 양은 서로 다른 잎에 침착된 POPs의 농도 차이를 설명하는데 중요한 요소라고 하였다. 그러나 Herbert와 Keenlyside<sup>28)</sup>는 POPs의 농도와 지질의 양 사이에 직접적인 관계는 없다고 하였다. PBDEs는 친유성이다. 그러므로 같은 조건일 경우에는 잎에 침착된 PBDEs 농도가 잎의 지질량과 비례관계를 보인다. 그러나 잎표면의 습털과 요철 등 형태학적 특징은 잎 표면에서의 난류와 층류, 잎의 표면적, 입자상 POPs의 부착력과 반발력 등에 영향을 미칠 수 있으므로 잎의 지질량과 잎 중 PBDEs 농도 사이에는 상관성이 낮게 나타날 수도 있다.<sup>29,30)</sup> 그러므로 Simonich와 Hites<sup>27)</sup>, Herbert와 Keenlyside<sup>28)</sup>의 연구 결과는 상반된 것이 아니라 잎의 형태학적 특징에 따른 결과로 추정되며 정확한 것을 규명하기 위해서는 추가적인 연구가 더 필요하다고 판단된다. 그러므로 나뭇잎을 PAS로 사용하여 지역 간 대기 중 PBDEs 농도를 비교하고자 할 경우에는 반드시 같은 수종의 나뭇잎을 채취하여 비교하는 것이 수종에 의한 오차를 줄일 수 있는 방법이라 생각된다.

## V. 결 론

나뭇잎은 대기 중 POPs의 PAS로 사용되고 있다. 이 연구는 나뭇잎을 대기 중 PBDEs의 PAS로 사용할 때 수종 선정 때문에 발생하는 오차를 줄이기 위하여 네 종류의 나뭇잎(소나무, 엄나무, 은행나무, 모과나무)을 선정하여 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) 농도의 침착특성을 규명한 것으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

나뭇잎에 침착된 PBDEs 총농도는 모과나무잎(9,369.4 pg/g dry) > 은행나무잎(6,178.9 pg/g dry) > 엄나무잎(4,912.6 pg/g dry) > 소나무잎(2,129.1 pg/g dry) 순으로 높아 잎에 침착된 PBDEs 농도는 나뭇잎의 종류에 따라 많이 달랐으나 동질체의 농도분포는 수종에 관계없이 거의 일정한 분포를 보였다. PBDEs 농도 중 BDE-47, 99, 206, 207, 209의 농도가 전체의 88.2%(85.1~89.7%)

였고 그 중에서도 BDE-206, 207, 209의 농도가 전체의 76.4%(69.0~82.0%)를 차지였으며, 특히 BDE-209의 농도가 전체 농도의 60.5%(51.9~65.6%)를 차지하였다. 나뭇잎 중 저브롬화 PBDEs (Tri-, Tetra, Penta, Hexa- 및 Hepta-BDE: BDE-17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191) 농도와 지질량 사이에는 상관성이 있었으나 ( $R^2=0.8715$ ,  $p=0.0665$ ) 고브롬화 PBDEs (Octa-, Nona- 및 Deca-BDE: BDE-196, 197, 206, 207, 209) 농도와 지질량 사이에는 상관성이 다소 낮았다( $R^2=0.5603$ ,  $p=0.2552$ ). 나뭇잎을 PAS로 사용하여 지역 간 대기 중 PBDEs 농도를 비교하고자 할 경우에는 반드시 같은 수종의 나뭇잎을 채취하여 비교하는 것이 오차를 줄일 수 있다.

## 참고문헌

1. A. Covaci, S. Harrad, M. A. E. Abdallah, N. Ali, R. J. Law, D. Herzke, A. Cynthia and A. D. Wit, "Novel brominated flame retardants : A review of their analysis, environmental fate and behaviour", *Environment International*, **2011**, 37(2), 532-556.
2. F. Wania and C. B. Dugani, "Assessing the long range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: A comparison of four multimedia models," *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2003**, 22, 252-1261.
3. N. G. Dodder, B. Strandberg and R. A. Hites, "Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and several organochlorine compounds in fishes from the northeastern United States," *Environmental Science & Technology* **2002**, 36, 146-151.
4. R. A. Hites, "Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a meta-analysis of concentrations," *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38, 945-956.
5. 여현구, 조기철, 천만영, "안성 지역 소나무 잎과 토양 중 PBDEs의 농도 수준 및 특성," *한국환경보건의학회지*, **2006**, 32(2), 111-117.
6. S. Hallgren and O. P. Darnerud, "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and chlorinated paraffins (CPs) in rat-testing interactions and mechanisms for thyroid hormone effects," *Toxicology*, **2002**, 177, 227-243.
7. B. D. Eitzer and R. A. Hites, "Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans," *Environmental Science & Technology*, **1989**, 23(11), 1396-1401.
8. UNEP, Stockholm convention, <http://chm.pops.int>, Ja-

- nuary 2014.
9. T. Gareth, A. J. Sweetman, W. A. Ockenden, D. Mackay and K. C. Jones, "Air-pasture transfer of PCBs," *Environmental Science & Technology*, **1998**, 32(7), 936-942.
  10. E. Bacci, M. J. Cerejeira, C. Gaggi, G. Chemello, D. Calamari and M. Vighi, "Volatilization from soils and bioconcentration in leaves," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **1992**, 48(3), 401-408.
  11. 여현구, 최민규, 천만영, 김태욱, 선우영 "서울 대기 중 PCBs의 온도의존성," *한국대기환경학회지*, **2002**, 18(3), 193-204.
  12. R. L. Falconer and T. F. Bidleman, "Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution," *Atmospheric Environment*, **1994**, 28(3), 547-554.
  14. M. Shoeib and T. Harner, "Characterization and comparison of three passive samplers for persistent organic pollutants," *Environmental Science & Technology*, **2002**, 36(19), 4142-4151.
  15. 천만영, "대기 중 PCBs의 침엽수잎 침착에 대한 연구," *대한환경공학회지*, **1998**, 20(10), 1377-1383.
  16. 천만영, "PAS를 위한 대기 중 PAHs의 소나무잎 침착을 산정," *한국환경분석학회지*, **2011**, 14(2), 83-88.
  17. 천만영, "소나무잎에 침착된 PCDD/Fs 특성," *대한환경공학회지*, **2005**, 27(6), 599-605.
  18. 천만영, "소나무잎에 침착된 PAHs 특성," *한국환경독성학회지*, **2008**, 23(3), 213-220.
  19. 천만영, "소나무잎을 Passive Air Sampler(PAS)로 이용하여 대기 중 PCBs 농도 추정," *한국환경보건학회지*, **2012**, 38(4), 360-368.
  20. B. Cetin and M. Odabasi, "Atmospheric concentrations and phase partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey," *Chemosphere*, **2008**, 71, 1067-1078.
  21. Z. Y. Wang, X. L. Zeng and Z. C. Zhai, "Prediction of supercooled liquid vapor pressures and n-octanol/air partition coefficients for polybrominated diphenyl ethers by means of molecular descriptors from DFT method," *Science of the total environment*, **2008**, 389, 296-305.
  22. 환경부, "잔류성유기오염물질 공정시험기준," **2011**, 환경부 고시 2011-125호.
  23. US EPA, Method 1614, <http://www.epa.gov/water-science/methods/method/files/1614.pdf>, January 2014.
  24. 여현구, 최민규, 천만영, "소나무잎 중 PBDEs의 조성, 발생원 및 지역적 농도," *대한환경공학회지*, **2006**, 28(8), 829-835.
  25. K.W. Pausch and M.S. McLachlan, "Determination of the principal pathways of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to Lolium multiflorum(Rye grass)," *Environmental Science & Technology*, **1995**, 29(4), 1090-1098.
  26. 김고근, "살내 먼지 중 브롬화난연제 함유특성 연구," *한국분석과학회지*, **2013**, 26(2), 113-119.
  27. S. L. Simonich and R. A. Hites, "Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons," *Environmental Science & Technology*, **1994**, 28(5), 939-943.
  28. C. E. Herbert and K. A. Keenlyside, "To normalise or not to normalise? Fat is the question," *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1995**, 14, 801-807.
  29. M. Howsam, K. C. Jones and P. Inesom, "PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. -Concentrations and profiles," *Environmental Pollution*, **2000**, 108, 413-424.
  30. 천만영, "PAHs의 나뭇잎 침착 특성," *대한환경공학회지*, **2001**, 23(3), 921-930.