

실내 바닥먼지 중 폴리브롬화디페닐에테르(PBDEs)의 잔류수준 및 이성질체 분포특성

박상아¹ · 와타나베 이사오² · 이원석¹ · 이두희¹ · 민병윤³ · 혼다 카츠히사^{2,†}
¹국립환경과학원 환경측정분석센터, ²에히메대학교 농학부, ³경남대학교 도시환경공학과

Concentrations and Congener Distributions of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Indoor House Dust Samples

Sang-Ah Park¹, Isao Watanabe², Won-Seok Lee¹, Doo-Hee Lee¹,
Byung-Yoon Min³, and Katsuhisa Honda^{2,†}

¹Environmental Measurement and Analysis Center, National Institute of Environmental research, Incheon, 404-708, Korea

²Faculty of Agriculture, Ehime University, Ehime, 790-8566, Japan

³Department of Urban Environmental Engineering, Kyungnam University, Gyeongsangnam-do, Changwon, 631-701, Korea

Received June 2, 2015/Revised June 5, 2015/Accepted June 14, 2015

We investigated the concentrations, congener distributions, and characteristics of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in house dust samples collected from general houses of an industrial area in Korea. The mean concentration of Σ PBDEs in indoor dust samples from 20 houses was 1900 ng/g, while deca-BDE (BDE-#209) was the predominant congener accounting for 85% of Σ PBDEs. The concentration of PBDEs increased with the presence of electrical/electronic products in the indoor environment, except for the dust samples collected from the inside of TV. The congener distribution patterns were similar in nearly all samples. However, BDE-#99, BDE-#100 and BDE-#47, which belonged to Σ lower-BDEs (38%), were dominant in the samples from the inside of TV, displaying a slightly different distribution from the other indoor environment conditions. Meanwhile, there was no relationship between the particle size of house dust and the PBDE concentration. The distribution patterns of congeners were also similar to those prior to re-classification ($>150 \mu\text{m}$). In this study, we concluded that the electrical/electronic products were an important factor for the concentration of PBDEs in the indoor environment, and deca-BDE was a major contaminant. Therefore, analytical methods for deca-BDE should be established for further regulatory monitoring of PBDEs from electrical/electronic products.

Key words: PBDEs, deca-BDE, Indoor environment, House dust, Industrial area

1. 서 론

브롬계 난연제(brominated flame retardants, BFRs)는 저렴한 가격과 사용의 용이성, 그리고 높은 난연성을 가지고 있어 무기계 난연제 다음으로 수요량이 많다. 폴리브롬화디페닐에테르(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)는 대표적인 첨가형(additive-type)의 브롬계 난연제로 c-Penta-BDEs(DE-71 및 Bromkal 70-5DE 등의 commercial Penta-bromodiphenyl ether), c-Octa-

BDEs(DE-79 및 Bromkal 79-8DE 등의 commercial Octa-bromodiphenyl ether), c-Deca-BDEs(Saytex 102E 및 Bromkal 82-ODE 등의 commercial Deca-bromodiphenyl ether)가 있으며, 플라스틱, 컴퓨터, TV, 섬유, 자동차 등의 제조과정에서 사용되고 있다.¹⁾

PBDEs는 기존의 잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)과 유사한 화학적 구조와 특성을 가지고 있어 잔류성 및 축적성이 크며, 브롬원자의 치환수가 적을수록 이러한 경향성은 더 큰 것으로 알려

[†]To whom correspondence should be addressed.

져 있다.²⁾ Norén 등의 연구에 의하면, 스웨덴 여성의 모유 중 다이옥신류 및 농약류 등의 POPs는 1972년부터 1997년까지 지속적으로 감소하고 있는 반면에 PBDEs의 경우에는 5년마다 2배씩 경년적으로 증가하는 것으로 나타나 PBDEs에 대한 국제적 관심이 증대되었다.³⁾ 또한, 동물 실험에서 신경 발달, 갑상선 기능, 생식 독성 및 암을 유발하는 것으로 알려져^{1,4)} 유럽연합의 경우 2004년부터 c-Penta- 및 c-Octa-BDEs의 생산 및 사용을 금지하였고,⁵⁾ 미국은 PBDEs의 생산을 단계적으로 줄였다.⁶⁾ 국내에서는 2006년부터 c-Penta-BDEs와 c-Octa-BDEs를 취급금지 물질로 고시하여 사용을 금지하고 있다.⁷⁾ PBDEs의 독성위험과 국제적인 규제에 의해 2009년 스톡홀름 조약 제4회 체결국 회의에서는 tetra- ~ hepta-BDEs의 이성질체를 "new POPs"로 추가 등록하였다.⁸⁾

한편, 고브롬계 이성질체의 경우 분자량이 크고 생체 흡수율이 낮기 때문에 생물학적 농축성 또한 낮다고 여겨져 왔으나,⁹⁾ 인체시료를 대상으로 실시한 연구에서 고브롬계 이성질체가 높은 빈도로 검출되고 있다.¹⁰⁻¹³⁾ 또한, PBDEs 상업제품 중 가장 많이 사용된 c-Deca-BDEs의 주성분인 deca-BDE (BDE-#209)는 열(heat), 빛(UV 및 가시광선) 등에 의해 탈브롬화(debromination) 되어 저브롬계 이성질체를 생성하기 때문에 고브롬계 및 저브롬계 이성질체에 의한 노출 가능성은 여전히 존재하고 있다.^{14,15)}

일반적으로 POPs의 의한 인체노출은 섭취(ingestion), 흡입(inhalation), 그리고 피부흡수(dermal absorption) 등이 있으며,¹⁶⁾ 그 중 섭취에 의한 노출은 식품 또는 먼지의 섭취로 인하여 발생된다. 우선 식품의 섭취에 의한 PBDEs 노출은 저브롬계 이성질체의 주요 노출요인으로 알려져 있으며,^{17,18)} 고브롬계 이성질체에 의한 체내축적을 설명하기에는 충분한 자료가 되지 못하였다. 이러한 관점에서 PBDEs 노출, 특히 휘발성이 낮은 고브롬계 이성질체에 의한 노출의 경우 식품섭취 이외의 경로가 존재한다고 여겨지게 되었고, 최근 연구에서는 집 먼지(house dust)의 섭취 또는 흡입에 주목하고 있다.^{19,20)}

PBDEs가 함유된 제품은 실내에서 광범위하게 사용되기 때문에 실내환경에 대한 잔류수준과 이성질체 분포를 파악하는 것은 매우 중요하다.^{21,22)} POPs 공정시험기준에서는 tetra-BDE에서 hepta-BDE까지의 17종 이성질체에 대한 시험기준이 제정되어 있으나,²³⁾ 국내에서 사용빈도가 높은 c-Deca-BDEs의 주요 이성질체

인 deca-BDE에 대한 잔류현황 평가가 이루어지지 않고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 실내환경 중 PBDEs의 잔류특성을 평가하기 위하여 일반가정과 실내환경 종류별로 바닥먼지 시료를 채취하여 PBDEs 잔류수준 및 이성질체 분포를 조사하였으며, 특히 전기·전자 제품이 실내환경 중 PBDEs 오염에 미치는 영향도 함께 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 바닥먼지 시료의 채취

PBDEs 분석을 위한 바닥먼지 시료는 브롬화 난연제의 사용빈도가 높은 공업지역인 창원시의 일반가정을 대상으로 2011년 11월부터 2012년 2월까지 일반가정에서 사용하고 있는 가정용 청소기의 먼지필터를 채취하였으며($n=20$), 샘플링 시점에서 1개월 이내에 먼지필터를 교체한 시료는 제외하였다. 먼지필터는 용매로 세척한 알루미늄 호일로 덮어 지퍼 백(zipper bag)에 넣어 냉동밀봉 상태에서 연구실로 운반하였으며, 분석에 앞서 용매로 세척한 핀셋으로 머리카락 및 그 이외 대형입자 등의 불순물을 제거한 후 150 μm 체(sieve)를 통과시켰다.

또한 전기·전자 제품의 비치유무 및 실내환경 종류에 따른 PBDEs 잔류수준 및 이성질체 분포를 비교하기 위하여 2012년 3월부터 7월까지 휴게실(실내면적 12 m^2 ; 소파 1개), 사무실(실내면적 104 m^2 ; 컴퓨터 17대, 복사기 1대 등), 기기 분석실(실내면적 117 m^2 ; HRGC/HRMS 2대, GC/MS 2대, LC/MS 2대, 컴퓨터 6대 등), 컴퓨터실(실내면적 268 m^2 ; 컴퓨터 83대, 2009년 일본생산), TV 내부(브라운관 TV, 1990년 일본생산)의 먼지시료를 채취하였다. 휴게실 및 사무실의 바닥먼지 시료는 청소기의 먼지필터를 수집하였고, 대형 불순물을 제거한 다음 150 μm 체를 통과시켰다. 기기 분석실 및 컴퓨터실의 먼지시료는 용매로 세척한 브러시(brush)를 이용하여 선반 위의 강하먼지를 채취하였고, TV의 먼지시료는 제품의 내부에서 채취하였다.

한편, 본 연구에서는 먼지 입경이 PBDEs의 잔류수준과 이성질체 분포에 미치는 영향을 알아보기 위해 채취량이 많은 3개의 시료(일반 가정의 바닥먼지 2개 시료, 에히메대학교 내의 사무실 바닥먼지 1개 시료)를 75 μm 체와 32 μm 체를 통과시켜 분획 후 분석하였다. 채취한 모든 시료는 용매로 세척한 갈색 유리병에 넣어 분석 전까지 -20°C 이하에서 냉동 보관하였다.

2.2. 바닥먼지 중 PBDEs의 분석방법

바닥먼지 중 PBDEs의 분석은 POPs 공정시험기준 및 US EPA method 1614에 준하여 실시하였다.²⁴ 분석대상 이성질체는 POPs 공정시험기준상의 17종(tetra-BDE ~ hepta-BDE: BDE-#49, #71, #47, #66, #77, #100, #119, #99, #85, #126, #154, #153, #138, #156, #184, #183, #191)을 포함하여, mono-BDE ~ tri-BDE의 저브롬계 이성질체 5종(BED-#3, #7, #15, #17, #28) 및 octa-BDE ~ deca-BDE의 고브롬계 이성질체 5종(BDE-#197, #196, #207, #206, deca-BDE)을 추가적으로 분석하였다.

전처리하는 바닥먼지를 분취하여 원통여과지에 넣고 정제용 내부표준물질(MBDE-MXE-STK, Wellington Laboratories, Canada)을 20 ng/mL로 희석하여 50 µL (1,000 pg) 첨가한 후 톨루엔으로 속슬렛 추출하였다. 톨루엔 추출액은 감압농축기로 농축한 후, *n*-헥산으로 치환하여 정제용 시료로 사용하였다. 다음으로 시료의 정제를 위해 유리관 컬럼에 유리솜, 중성 실리카겔, 2% KOH 실리카겔, 중성 실리카겔, 44% H₂SO₄ 실리카겔, 중성 실리카겔, 10% AgNO₃ 실 실리카겔, 무수황산나트륨을 순차적으로 충전하여 제작하고 정제용 시료를 부하한 후, *n*-헥산 40 mL를 흘려 방해물질을 제거한 다음 10% 디클로로메탄-*n*-헥산을 이용하여 PBDEs를 용출하였다. 용출액은 감압농축기와 질소가스를 이용하여 농축한 후, 실린지첨가용 내부표준물질(BFR-ISS-STK, Wellington Laboratories, Canada)을 20 ng/mL로 희석하여 50 µL (1,000 pg) 첨가한 것을 측정용 시료로 하였다.

PBDEs의 정성 및 정량분석은 HRGC(Agilent 6890 series gas chromatograph; Agilent Technologies, USA)HRMS(JMS-800D high resolution mass spectrometer; JEOL, Japan)을 사용하였다. Capillary column은 DB-5HT(15 m, 0.25 mm i.d., 0.1 µm film thickness, J&W Scientific, USA)를 장착하였으며, 자세한 운영 조건은 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서는 27종의 PBDEs 이성질체를 단일 capillary column으로 분석하기 위한 방법으로 hexa-에서 deca-BDEs의 경우 브롬 2개의 원자량 값(159.8346)을 뺀 설정 질량 값을 입력하여 분석을 진행하였다.²⁵⁾

2.3. 분석방법의 QAQC

측정방법의 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 추출액과 동량

Table 1. Instrumental conditions of HRGC-HRMS for PBDEs analysis

	Agilent Technologies 6890N GC
HRGC	Agilent Technologies 6890N GC
Capillary column	DB-5HT (15 m × 0.25 mm i.d. × 0.1 µm)
Oven temperature	130°C (3 min) → 10°C/min to 210°C → 5°C/min to 280°C (10 min) → 20°C/min to 325°C (3.75 min)
Carrier gas	Helium, 16 kPa (1.2 mL/min)
Inlet temperature	260°C
Injection mode	Splitless
HRMS	JEOL 800D Mass Spectrometer
Ionization	EI mode (electron ionization)
Measuring	SIM mode (selected ion monitoring)
Ion source temperature	280°C
Ionization voltage	38 eV
Ionizing current	500 µA
Accel. voltage	10 kV
Resolution	>10,000 (at 10% valley)

의 액체에 검정곡선 최소농도의 2배에 해당하는 표준 물질을 첨가하고 동일한 분석방법으로 7회 이상 반복 분석하여 얻은 측정값의 표준편차에 3.14를 곱한 값을 측정방법의 검출한계, 10을 곱한 값을 측정방법의 정량 한계 값으로 하였다(Table 2).

PBDEs 분석의 정확성을 판단하기 위해 첨가한 정제 용 내부표준물질 11종의 회수를 범위는 56~140%였으며, POPs 공정시험기준(tetra- ~ hepta-BDE: 25~150%) 및 US EPA method 1614에서 제시하고 있는 회수율 범위(mono- ~ nona-BDE: 25~150%, deca-BDE: 20~200%)를 모두 만족하였다. 분석에 사용된 용매와 실험기구의 오염 및 기타 방해물질에 의한 오염여부를 검토하기 위하여 5개의 시료마다 바탕시료(reagent blank)를 병행해 분석하였으며, 바탕시료의 오염이 검출한계 값 이하임을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 일반가정의 바닥먼지 중 PBDEs 잔류수준 및 이성질체 분포

브롬화 난연제의 사용빈도가 높은 제품을 생산하는

Table 2. Concentration of PBDEs in house dust samples collected from an industrial area in Korea

	Congeners	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	Detection ratio (%)	Mean	SD	Min. ~ Max.
	BDE-#3	0.36	1.20	N.D. ^a			
	BDE-#7	0.05	0.16	N.D.			
	BDE-#15	0.03	0.11	80	0.07	0.05	<LOD ^b ~ 0.21
	BDE-#17	0.05	0.16	90	0.15	0.09	<LOD ~ 0.38
	BDE-#28	0.04	0.13	100	0.34	0.21	0.08 ~ 0.84
	BDE-#49	0.10	0.345	90	0.42	0.33	<LOD ~ 1.43
	BDE-#71	0.10	0.32	N.D.			
	BDE-#47	0.07	0.23	100	9.47	8.87	1.95 ~ 37.6
	BDE-#66	0.08	0.26	100	0.39	0.32	0.08 ~ 1.28
	BDE-#77	0.06	0.18	N.D.			
Lower-BDEs	BDE-#100	0.05	0.18	100	2.18	2.38	0.45 ~ 9.90
	BDE-#119	0.04	0.13	N.D.			
	BDE-#99	0.06	0.22	100	16.7	27.4	2.30 ~ 120
	BDE-#85	0.08	0.27	90	0.45	0.51	<LOD ~ 2.07
	BDE-#126	0.04	0.13	N.D.			
	BDE-#154	0.07	0.25	100	1.03	1.07	0.24 ~ 4.35
	BDE-#153	0.06	0.20	100	1.83	1.61	0.50 ~ 7.16
	BDE-#138	0.16	0.52	55	0.21	0.26	<LOD ~ 0.94
	BDE-#156	0.10	0.34	N.D.			
	BDE-#184	0.12	0.41	40	0.16	0.17	<LOD ~ 0.59
	BDE-#183	0.06	0.19	100	4.89	5.71	1.70 ~ 27.6
	BDE-#191	0.05	0.18	100	0.35	0.39	0.12 ~ 1.83
Higher-BDEs	BDE-#197	0.18	0.59	100	4.66	4.42	1.69 ~ 19.8
	BDE-#196	0.24	0.79	100	8.59	14.3	2.88 ~ 68.2
	BDE-#207	0.50	1.65	100	93.8	89.4	25.8 ~ 342
	BDE-#206	0.25	0.82	100	97.2	107	23.4 ~ 447
	deca-BDE	0.98	3.25	100	1650	1990	381 ~ 9150
	Σlower-BDEs^c				38.6	41.5	8.48 ~ 150
	Σhigher-BDEs^d				1860	2160	436 ~ 9830
	ΣPBDEs^e				1900	2170	473 ~ 9860

^aN.D.: Not detected.

^b<LOD: Below the limit of detection (calculated as 0).

^cLower-BDEs: Sum of BDE-#3, #7, #15, #17, #28, #49, #71, #47, #66, #77, #100, #119, #99, #85, #126, #154, #153, #138, #156, #184, #183, and #191.

^dHigher-BDEs: Sum of BDE-#197, #196, #207, #206, and deca-BDE.

^eΣPBDEs: Sum of Σlower-BDEs and Σhigher-BDEs.

공업지역의 일반가정에서 채취한 바닥먼지 중 PBDEs 결과를 Table 2에 나타내었다. 27종의 PBDEs 중 22종의 저브롬계 이성질체(Σlower-BDEs; BDE-#3, #7, #15, #17, #28, #49, #71, #47, #66, #77, #100, #119, #99, #85, #126, #154, #153, #138, #156, #184, #183, #191)와 5종의 고브롬계 이성질체(Σhigher-BDEs; BDE-#197, #196, #207, #206, deca-BDE)로 분류하여 살펴보면, Σhigher-BDEs의 잔류수준(1860 ng/g)이 Σlower-BDEs(36 ng/g)보다 50배 이상 높은 것으로 나타났다. 이성질체의 분포는 deca-

BDE가 85%였으며, BDE-#207 및 #206가 각각 5.6%, 5.5%의 비율을 보여 국내의 바닥먼지는 고브롬계 이성질체 의해 오염된 것으로 확인되었다(Fig. 1).

본 연구의 결과를 먼지시료의 채취 연도 및 채취 방법, 채취 지역, 그리고 분석방법 등을 고려하여 각국의 선행연구와 비교하였다(Table 3). 그 결과 북미 국가(미국: 380~9340 ng/g (2009); 466~46883 ng/g (2009), 캐나다: 10~61000 ng/g)보다 현저히 낮지만,^{20,26,27} 영국(360~520000 ng/g)을 제외한 다른 유럽 국가(독일: 36~1580 ng/g, 포르투갈: 34~1928 ng/g, 벨기에: 4

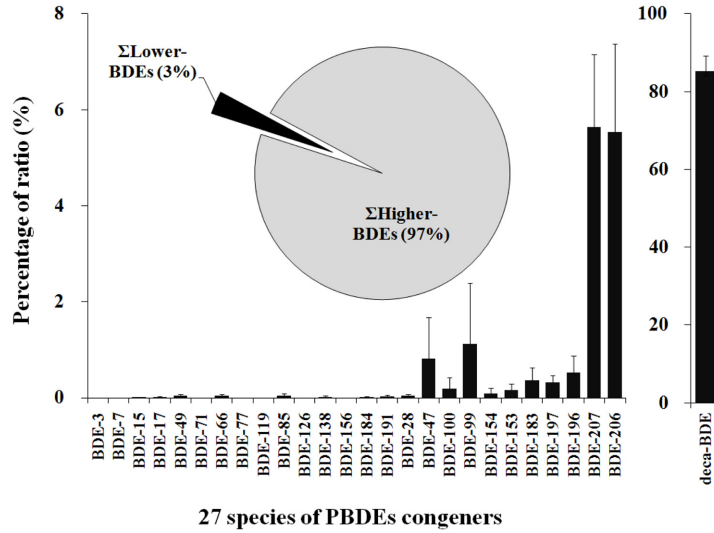


Fig. 1. Distribution pattern of PBDE congeners in house dust samples collected from general houses of an industrial area in Korea.

Table 3. Concentration of Σ PBDEs and deca-BDE in house dust samples of this study and other countries

Country	Sampling year	Σ PBDEs	deca-BDE (%)	Reference
<i>North America</i>				
USA	2007~2008	3190	2810 (88%)	Johnson-Restrepo & Kannan, 2009 ²⁰
USA	2008	3385	1398 (36%)	Imm et al., 2009 ²⁶
Canada	2007~2008	5000	3000 (47%)	Shoeib et al., 2012 ²⁷
<i>Europe</i>				
UK	2006	45160	45000 (99%)	Harrad et al., 2008 ¹⁹
Germany	2008	438	354 (80%)	Fromme et al., 2009 ²⁸
Portugal	2008	839	751 (90%)	Cunha et al., 2010 ²⁹
Belgium	2008	694	590 (85%)	D'Hollander et al., 2010 ³⁰
<i>Asia</i>				
China	2008	2662	2598 (96%)	Huang et al., 2010 ²¹
Japan	2005	1000	820 (82%)	Suzuki et al., 2009 ³¹
Singapore	-	2900	2200 (88%)	Tan et al., 2007 ³³
Taiwan	2007~2010	2630	1080 (41%)	Chao et al., 2013 ³⁴
New Zealand	-	2756	2505 (91%)	Coakley et al., 2013 ³⁵
Korea	2007	2550	2100 (80%)	Lee et al., 2013 ³⁶
Korea	2010~2011	4643	4354 (94%)	Lim et al., 2013 ³⁷
Korea	2011	287	217 (78%)	Kim, 2013 ³⁸
Korea	2011~2012	1900	1650 (85%)	This study

~1214 ng/g (BDE-47+99+100+153+154+183+197+196+203), <5-5295 ng/g (deca-BDEs))들보다는 다소 높은 경향을 보였다.^{19,28-30} 그리고 지리적으로 인접한 일본(140~3000 ng/g)을 제외한 다른 국가들보다는 낮은 것을 알 수 있었다.^{21,31-35} 이성질체 분포의 경우 유럽 및 아시아 국가는 본 연구와 유사한 분포를 나타

내는 반면에 북미 국가는 deca-BDE 뿐만 아니라 BDE-#47, #99 등의 저브롬계 이성질체 또한 높은 기여율을 보였다.

이와 같은 국가별 PBDEs 잔류수준 및 이성질체 분포의 차이는 각 국가에서 사용된 PBDEs 상업제품의 사용량 및 종류와 관계가 있는 것으로 생각된다. 잔류

수준이 높고 저브롬계 이성질체의 기여율이 높은 북미 국가의 경우 전체 PBDEs 상업제품 사용량의 50%를 차지하였으며(유럽 12%, 아시아 37%), 그 중 c-Penta-BDEs의 사용비율이 21%로 다른 국가들(유럽 1.8%, 아시아 0.6%)에 비하여 현저하게 높은 것에서 기인한다.¹⁾ 한편, 국내의 선행연구에서도 deca-BDE를 바닥먼지의 주요 이성질체로 지적하고 있으며,³⁶⁻³⁸⁾ PBDEs에 의한 오염현황을 파악하기 위해서는 다양한 환경시료를 대상으로 고브롬계 이성질체, 특히 deca-BDE의 분포특성에 대한 연구가 이루어져야 할 필요성이 있다.

3.2. 각 실내환경별 PBDEs 잔류수준 및 이성질체 분포

PBDEs의 발생원으로 알려져 있는 전기·전자 제품의 비치유무 및 실내환경 종류에 따른 PBDEs의 잔류수준 및 이성질체 분포를 비교하기 위하여 휴게실, 사무실, 기기 분석실, 컴퓨터실, 그리고 TV 내부의 먼지를 채취하여 분석하였다. 그 결과 컴퓨터실의 잔류수준이 8960 ng/g로 가장 높고, 그 다음으로 TV 내부(4230 ng/g), 기기 분석실(2460 ng/g), 사무실(1170 ng/g), 그리고 휴게실(354 ng/g)이었다. 이성질체 분포는 deca-

BDE를 포함하는 고브롬계 이성질체의 기여율이 62~96%의 범위로 검출되어 주요 이성질체임이 확인되었다(Fig. 2). 그러나 TV 내부의 먼지시료에서는 저브롬계 이성질체의 기여율(38%)이 다른 실내환경에 비하여 상대적으로 높았다.

이상의 결과에서 컴퓨터실 및 기기분석실의 먼지시료 중 잔류수준이 휴게실에 비하여 현저하게 높았으며, PBDEs의 잠정적 발생원으로 추정되는 전기·전자제품의 비치유무에 따라 뚜렷한 잔류수준 차이를 보였다. 그러나 실내환경 종류에 따른 이성질체의 분포 차이는 관찰되지 않았다. 이와 같은 결과는 전기·전자 제품의 생산과정에서 첨가된 PBDEs 상업제품, 특히 c-Deca-BDEs의 사용에 따른 것으로 생각된다.^{38,39)} 한편, TV 내부의 먼지시료 중 이성질체 분포는 저브롬계 이성질체의 기여율이 다른 실내환경에 비하여 비교적 높은 경향을 보였는데, 이는 PBDEs에 대한 규제가 이루어지기 이전인 1990년에 생산된 제품으로 제조과정에서 c-Deca-BDEs뿐만 아니라 저브롬계 이성질체가 주성분인 c-Penta-BDEs 등이 사용되었을 가능성이 있으며, 고브롬계의 탈브롬화에 의한 저브롬계 이성질체의 생성 또한 영향을 미친 것으로 생각된다.³⁸⁾

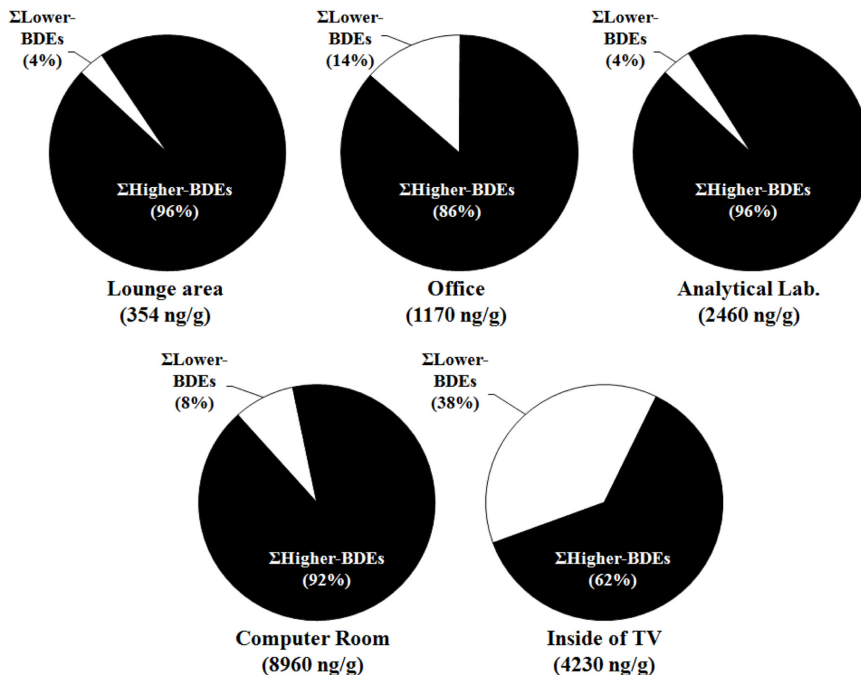


Fig. 2. Comparison of Σlower- and Σhigher-BDEs in house dust samples collected from different indoor environment conditions.p

3.3. 먼지의 입경별 PBDEs 잔류수준 및 이성질체 분포

바닥먼지의 입경별 PBDEs 잔류수준 및 이성질체 분포 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 입경 분류전 ΣPBDEs의 잔류수준(9860 ng/g)이 가장 높았던 일반가정의 바닥먼지 시료 A의 경우 150~75 μm에서 7230 ng/g, 75~32 μm 7920 ng/g, 그리고 <32 μm 7030 ng/g으로 분류전과 비교하여 잔류수준은 감소하였으나 deca-BDE의 기여율이 88~91%로 입경 분류전(93%)과 거의 유사하게 나타났다. 이러한 결과는 바닥먼지 중 평균수준의 ΣPBDEs 농도를 나타낸 일반가정의 바닥먼지 시료 B(150~75 μm: 2690 ng/g, 71%; 75~32 μm: 2670 ng/g, 77%; <32 μm: 2750 ng/g, 76%)와 에히메대학교 내의 사무실 바닥먼지 시료 C(150~75 μm: 1440 ng/g, 80%; 75~32 μm: 1350 ng/g, 73%; <32 μm: 1350 ng/g, 74%)에서도 동일한 결과를 보였다.

선행연구에 의하면 농약류와 PAHs의 경우에는 입경이 작아질수록 그 수준이 증가하는 경향을 보이는 반면에,^{40,41} PBDEs의 잔류수준은 먼지의 입경과 상관성이 없는 것으로 나타났다.^{34,42} 이는 다른 POPs보다 분자량이 큰 PBDEs의 물리·화학적 특성에 의한 것으로 생각된다. 즉, PBDEs의 증기압(vapor pressure)과 공기-먼지 분배계수(air-dust partition coefficient, *K_{ad}*)가 낮기 때문에 휘발성 및 이동성이 낮고 치환된 브롬원자의 수가 증가할수록 이러한 경향이 커진다.³²) 따라서 먼지시료는 휘발성과 이동성이 낮은 deca-BDE에 의해 주로 오염되어 있기 때문에 입경과 잔류수준 사이의 상

관성은 없는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 실내환경 중 먼지시료를 대상으로 PBDEs의 잔류수준 및 이성질체 분포특성, 그리고 전기·전자 제품의 비치유무 및 실내환경 종류에 따른 잔류특성을 알아보았으며, 이하의 결론을 얻었다.

일반가정의 바닥먼지 중 27종 ΣPBDEs의 평균 잔류수준은 1900 ng/g 이었으며, ΣPBDEs에 대한 이성질체의 기여율은 deca-BDE(85%) > BDE-#207(5.6%) > BDE-#206(5.5%) 순으로 고브롬계 이성질체 의한 오염이 주요한 것으로 나타났다. 실내환경 종류별 PBDEs 잔류수준은 컴퓨터실(8960 ng/g) > 기기 분석실(2460 ng/g) > 사무실(1170 ng/g) > 휴게실(354 ng/g) 순으로 전기·전자제품의 비치유무에 따라 잔류수준 차이는 있었으나, deca-BDE 등의 고브롬계 이성질체를 주요 이성질체로 하는 유사한 분포를 보였다. 그러나 TV 내부의 먼지시료 중 이성질체 분포는 다른 실내환경에 비하여 저브롬계 이성질체의 기여율(38%)이 비교적 높은 경향을 보였다. 한편, 먼지의 입경에 따른 PBDEs의 잔류수준과 이성질체 분포 사이의 상관성은 없었다.

본 연구의 결과를 포함하여 국내 실내환경 중 바닥먼지의 오염은 고브롬계 이성질체(특히, deca-BDE)에 의한 것으로 나타났다. 따라서 국내의 PBDEs 오염현황을 평가하기 위해서는 tetra- ~ hepta-BDEs 외에도 고브롬계 이성질체를 포함하는 분석방법의 제정과 지속적인

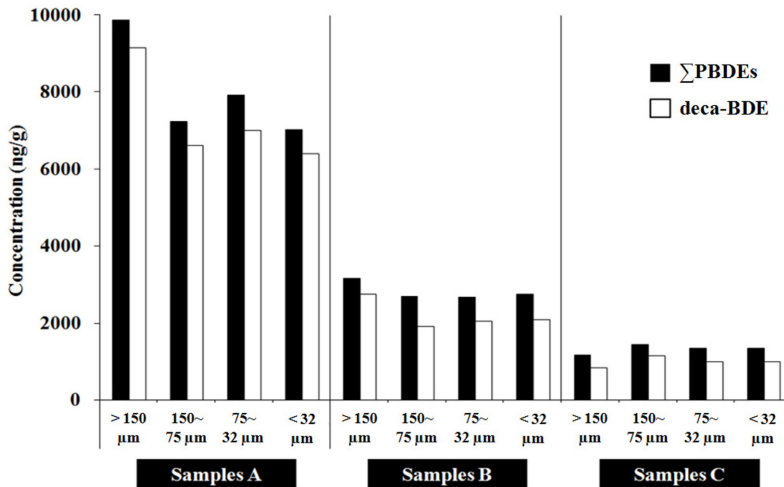


Fig. 3. Comparison of ΣPBDEs and deca-BDE with the particle sizes of indoor dust samples.

모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. S. Janssen, "Brominated Flame Retardants: Rising Levels of Concern", **2005**, Health Care Without Harm. (1-18)
2. I. C. Nnorom, and O. Osibanjo, "Sound management of brominated flame retarded (BFR) plastics from electronic wastes: State of the art and options in Nigeria", *Resources, Conservation and Recycling*, **2008**, 52, 1362-1372.
3. K. Norén, and D. Meironyté, "Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20-30 years", *Chemosphere*, **2000**, 40, 1111-1123.
4. Health Canada, "Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa-, Nona- and Deca-Congeners", **2006**, State of the Science Report for a Screening Health Assessment. (3-15).
5. P. Cox and P. Efthymiou, Directive 2003/11/EC of the European parliament and of the council of February 6 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/669/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether), *Official Journal of the European Union*, **2003**, 42, 45-46.
6. P. I. Johnson, H. M. Stapleton, A. Sjödin, J. D. Meeker, "Relationships between polybrominated diphenyl ether concentrations in house dust and serum", *Environmental Science and Technology*, **2010**, 44, 5627-5632.
7. 환경부, "브롬화방염제인 PBDEs의 환경 중 실태조사 (III): 관계부처공동사업을 중심으로", **2010**, 국립환경과학원. (18-21).
8. The Stockholm Convention, <http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/Default.aspx>, September, 2012.
9. C. A. de Wit, "An overview of brominated flame retardants in the environment", *Chemosphere*, **2002**, 46, 583-624.
10. K. Inoue, K. Harada, K. Takenaka, S. Uehara, M. Kono, T. Shimizu, T. Takasuga, K. Senthilkumar, F. Yamashita, and A. Koizumi, "Levels and concentration ratios of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in serum and breast milk in Japanese mothers", *Environmental Health Perspectives*, **2006**, 114, 1179-1185.
11. B. Gòmara, L. Herrero, J. J. Ramos, J. R. Mateo, M. A. Fernández, J. F. García, and M. J. González, "Distribution of polybrominated diphenyl ethers in human umbilical cord serum, paternal serum, maternal serum, placentas, and breast milk from Madrid population, Spain", *Environmental Science and Technology*, **2007**, 41, 6961-6968.
12. H. Uemura, K. Arisawa, M. Hiyoshi, S. Dakeshita, A. Kitayama, H. Takami, F. Sawachika, M. Yamaguchi, and S. Sasai, "Congener-specific body burden levels and possible determinants of polybrominated diphenyl ethers in the general Japanese population", *Chemosphere*, **2010**, 79, 706-712.
13. K. Wu, X. Xu, J. Liu, Y. Guo, Y. Li, X. and Huo, "Polybrominated diphenyl ethers in umbilical cord blood and relevant factors in neonates from Guiyu, China", *Environmental Science and Technology*, **2010**, 44, 813-819.
14. J. Bezares-Cruz, C. T. Jafvert, and I. Hua, "Solar photodecomposition of decabromodiphenyl ether: Products and quantum yield", *Environmental Science and Technology*, **2004**, 38, 4149-4156.
15. J. Eriksson, N. Green, G. Marsh, and A. Bergman, "Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water", *Environmental Science and Technology*, **2004**, 38, 3119-3125.
16. M. Frederiksen, K. Vorkamp, M. Thomsen, and L. E. Knudsen, "Human internal and external exposure to PBDEs: A review of levels and sources", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **2009**, 212, 109-134.
17. R. Nakagawa, Y. Ashizuka, T. Hori, K. Tobiishi, D. Yasutake, and K. Sasaki, "Determination of brominated flame retardants in fish and market basket food samples of Japan", *Organohalogen Compounds*, **2005**, 67, 498-501.
18. S. Voorspoels, A. Covaci, H. Neels, and P. Schepens, "Dietary PBDE intake: a market-basket study in Belgium", *Environment International*, **2007**, 33, 93-97.
19. S. Harrad, C. Ibarra, M. Diamond, L. Melymuk, M. Robson, J. Douwes, L. Roosens, A. C. Dirtu, and A. Covaci, "Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States", *Environment International*, **2008**, 34, 232-238.
20. B. Johnson-Restrepo and K. Kannan, "An assessment of sources and pathways of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in the United States", *Chemosphere*, **2009**, 76, 542-548.
21. Y. Huang, L. Chen, X. Peng, Z. Xu, and Z. Ye, "PBDEs in indoor dust in South-Central China: Characteristics and implications", *Chemosphere*, **2010**, 78, 169-174.

22. Y. X. Yu, Y. P. Pang, C. Li, J. L. Li, X. Y. Zhang, Z. Q. Yu, J. L. Feng, M. H. Wu, G. Y. Sheng, and J. M. Fu, "Concentrations and seasonal variations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in in- and out-house dust and human daily intake via dust ingestion corrected with bioaccessibility of PBDEs", *Environment International*, **2012**, 42, 124-131.
23. 국립환경과학원, "잔류성유기오염물질공정시험기준", 2011, ES 101312. (1-32)
24. US Environmental Protection Agency (US EPA), "Method 1614: Brominated Diphenyl Ethers in Water Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS", 2007. (1-84).
25. 일본 환경성, "헤이세이 20년도 브롬화다이옥신류 배출 실태조사 결과보고서", 2010. (21-23).
26. P. Imm, L. Knobeloch, C. Buelow, and H. A. Anderson, "Household Exposures to Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in a Wisconsin Cohort", *Environmental Health Perspectives*, **2009**, 117, 1890-1895.
27. M. Shoeib, T. Harner, G.M. Webster, E. Sverko, and Y. Cheng, "Legacy and current-use flame retardants in house dust from Vancouver, Canada", *Environmental Pollution*, **2012**, 169, 175-182.
28. H. Fromme, W. Körner, N. Shahin, A. Wanner, M. Albrecht, S. Boehmer, H. Parlar, R. Mayer, B. Liebl, G. Bolte, "Human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE), as evidenced by data from a duplicate diet study, indoor air, house dust, and biomonitoring in Germany", *Environment International*, **2009**, 35, 1125-1135.
29. S. C. Cunha, K. Kalachova, J. Pulkrabova, J. O. Fernandes, M. B. P. P. Oliveira, A. Alves, and J. Hajslova, "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) contents in house and car dust of Portugal by pressurized liquid extraction (PLE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)", *Chemosphere*, **2010**, 78, 1263-1271.
30. W. D'Hollander, L. Roosens, A. Covaci, C. Cornelis, H. Reynders, K. Van Campenhout, P. Voogt, and L. Bervoets, "Brominated flame retardants and perfluorinated compounds in indoor dust from homes and offices in Flanders, Belgium", *Chemosphere*, **2010**, 81, 478-487.
31. G. Suzuki, K. Nose, H. Takigami, S. Takahashi, S. I. Sakai, "PBDEs and PBDD/Fs in House and Office Dust from Japan", *Organohalogen Compounds*, **2006**, 68, 1843-1846.
32. H. Takigami, G. Suzuki, Y. Hirai, and S. Sakai, "Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan", *Chemosphere*, **2009**, 76, 270-277.
33. J. Tan, S. M. Cheng, A. Loganath, Y. S. Chong, and J. P. Obbard, "Polybrominated diphenyl ethers in house dust in Singapore", *Chemosphere*, **2012**, 66, 985-992.
34. H. R. Chao, C. G. Shy, H. L. Huang, T. W. Koh, T. S. Tok, S. C. C. Chen, B. A. Chiang, Y. M. Kuo, K. C. Chen, and G. P. Chang-Chien, "Particle-Size Dust Concentrations of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Southern Taiwanese Houses and Assessment of the PBDE Daily Intakes in Toddlers and Adults", *Aerosol and Air Quality Research*, **2014**, 14, 1299-1309.
35. J. D. Coakley, S. J. Harrad, E. Goosey, N. Ali, A. C. Dirtu, N. Van den Eede, A. Covaci, J. Douwes, and A. Mannetje, "Concentrations of polybrominated diphenyl ethers in matched samples of indoor dust and breast milk in New Zealand", *Environment International*, **2013**, 59, 255-261.
36. S. G. Lee, K. Kannan, and H. B. Moon, "Assessment of exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) via seafood consumption and dust ingestion in Korea", *Science of the Total Environment*, **2013**, 443, 24-30.
37. Y. W. Lim, H. H. Kim, C. S. Lee, D. C. Shin, Y. S. Chang, and J. Y. Yang, "Exposure assessment and health risk of poly-brominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in the indoor environment of elementary school students in Korea", *Science of the Total Environment*, **2014**, 470-471, 1376-1389.
38. 김교근, "살내 먼지 중 브롬화난연제 함유 특성 연구", *한국환경분석학회지*, **2013**, 26, 113-119.
39. I. Watanabe, and S. Sakai, "Environmental release and behavior of brominated flame retardants", *Environment International*, **2003**, 29, 665-682.
40. R. G. Lewis, C. R. Fortune, R. D. Willis, D. E. Camann, and J. T. Antley, "Distribution of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust as a function of particle size", *Environmental Health Perspectives*, **1999**, 107, 721-726.
41. T. Sugiyama, T. Amagai, H. Matsushita, and M. Soma, "Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor airborne particulates", *Indoor and Built Environment*, **2000**, 9, 265-276.
42. H. Wei, M. Turyk, S. Cali, S. Dorevitch, S. Erdal, and A. Li, "Particle size fractionation and human exposure of polybrominated diphenyl ethers in indoor dust from Chicago", *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **2009**, 44, 1353-1361.