

Study on distribution characteristics of brominated flame retardants in sediments

Tae-Seung Kim, Sun-Kyoung Shin, Jung-Keun Oh¹ and Jong-Eun Park² ★

National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex,
Kyung-seo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea

¹Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, Yokohama, Japan

²Department of Environmental Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

(Received July 5, 2012; Revised July 27, 2012; Accepted July 27, 2012)

퇴적물 중 브롬화난연제 농도분포 특성에 관한 연구

김태승 · 신선경 · 오정근¹ · 박종은² ★

국립환경과학원, ¹요코하마대학 대학원 환경정보학부, ²전북대학교 환경공학과
(2012. 7. 5. 접수, 2012. 7. 27. 수정, 2012. 7. 27. 승인)

Abstract: Total 11 samples of sediments from the Geum river and the Nakdong river and its estuaries were analyzed to investigate the distribution characteristics of PBDEs and HBCD. Concentration of PBDEs in sediments ranged from 2.19~101.34 (average 30.70, median 20.91) ng/g-dw. The concentration range of PBDEs in river sediments is greater than those of estuary sediments. The HBCD concentration was ranged from N.D.~7.85 (average 1.47, median 0.32) ng/g-dw. HBCD concentrations compared with PBDEs are approximately 1/20 level, which is associated with low domestic usage. Isomer patterns of PBDEs and HBCD suggested that not only the use of commercial products, but the physicochemical properties of these materials, environmental degradation, and environmental behavior could affect the distribution characteristics of these chemicals and their isomers.

요 약: 본 연구에서는 퇴적물 중 브롬화난연제의 잔류농도 분포특성을 파악하기 위해 금강과 낙동강 수계 및 하구언에서 총 11개 시료를 대상으로 PBDEs와 HBCD를 분석하였다. PBDEs의 총 농도 검출범위는 2.19~101.34 ng/g-dw, 평균농도는 30.70 (중앙값 20.91) ng/g-dw로 나타났으며 하천이 하구언에 비해 농도변화가 큰 것으로 나타났다. HBCD 농도범위는 N.D.~7.85 ng/g-dw, 평균농도는 1.47 (중앙값 0.34) ng/g-dw로 나타났다. HBCD 농도는 PBDEs에 비해 약 1/20 정도 낮은 범위로서 이는 국내에서 사용된 브롬화 난연제 중 HBCD 사용량이 상대적으로 적었기 때문인 것으로 판단된다. PBDEs와 HBCD의 이성체 분포를 확인한 결과, 상업용 제품사용에 의한 유출과 같은 직접적인 원인 외에도 이들 물질의 물리화학적 성질과 광학적 분해 및 환경 중 거동 특성 등이 복합적으로 작용하여 분포패턴에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

Key words: BFRs, PBDEs, HBCD, sediment, distribution

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)63-270-2448 Fax : +82-(0)63-270-2449

E-mail : envipje@jbnu.ac.kr

www.kci.go.kr

1. 서 론

브롬화난연제(Brominated flame retardants; BFRs)는 플라스틱, 건축자재, 가전제품 및 섬유제품 등 가연성 물질의 화재 위험성을 줄이기 위해 다양한 산업분야에서 광범위하게 사용된 화학물질이다. 이들 중 Polybrominated diphenylethers(PBDEs)와 Hexabromocyclododecane (HBCD)는 대표적인 브롬화난연제 물질로서 생물 농축성과 생식이상 및 간독성을 유발시키는 내분비계 장애물질로 분류되고 있으며^{1,2} 환경 및 인체오염 사례는 1980년대부터 선진국에서 보고되기 시작하였다.^{3,5}

브롬화난연제의 경제성과 산업적 장점에도 불구하고 이들 물질에 의한 독성 및 안전성에 대한 문제로 인해 2009년 스톡홀름협약 제4차 당사국회의에서는 일부 PBDEs가 신규 POPs로 확정되었으며 HBCD에 대해서도 지정여부가 재검토되고 있는 실정이다. 미국에서는 2004년 말부터 Penta-BDE와 Octa-BDE의 사용을 자발적으로 중지하였으며 Deca-BDE는 생산, 수입 및 사용을 2012년까지 단계적으로 중지하고, 2013년에는 전면 중지할 것을 발표하였다. 우리나라도 2006년부터 penta-, octa-BDEs를 취급제한물질로 지정하고 제조, 수입, 사용 등을 금지하였다. HBCD는 2003년 EU 기술회의에서 환경에 대한 유해한 물질이며 수생생물에 매우 독성이 강한 물질로 분류되었다.

PBDEs와 HBCD 등 브롬화난연제 물질은 산업시설을 비롯하여 가정 생활용품 등 발생원이 매우 다양한 특성을 가지고 있다. 이들 발생원으로부터 환경 중으로 배출된 후 환경매체로 이동하면서 하천수나 강우 유출 등을 통하여 최종적으로 퇴적물에 축적되어⁶ 저서생물 등 수생생태계에 악영향을 미칠 수 있다. 최근 국내에서도 하천 및 호소 퇴적물에서 중금속과 유기염소계화합물을 중심으로 다양한 종류의 오염물질에 대한 실태조사를 수행하고 있으나 브롬화난연제에 대한 연구는 매우 드문 실정이다.

퇴적물을 대상으로 브롬화난연제 물질의 농도분포 특성을 조사함으로써 발생원을 추정하고 인체와 생태계에 대한 위해성 평가를 하는데 매우 유용한 정보를 제공할 수 있을 것으로 보인다. 또한 향후 브롬화난연제에 의해 야기 될 수 있는 환경오염 문제 등을 사전에 대비하기 위해 현재 시점에서 다양한 환경매질에서의 조사가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 퇴적물을 대상으로 PBDEs와 HBCD의 농도분포와 이성질체 분포패턴을 검토하여

이들 물질의 오염특성을 파악하고자 하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 시료채취 지점선정 및 채취방법

본 연구에서는 우리나라 주요 하천과 하구인 중에서도 지류의 유입에 의한 영향을 받거나 인근 유역의 토지 이용 등을 고려하여 금강과 낙동강 수계를 중심으로 채취하였다.

시료채취 지점은 총 11개로 지점현황과 관련정보를 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다. 퇴적물 시료채취는 그랩형 시료채취기를 이용하였으며, 채취 후 교란되지 않은 부분의 표층에서 깊이 2 cm 까지를 표층 퇴적물로 취하여 1,000 mL 용량의 유리병에 담아 저온(-4°C)에서 보관하였다. 채취시료의 균질성 확보를 위해 지점마다 각각 3개씩 채취한 후 혼합하여 분석용 시료로 사용하였다. 퇴적물의 특성상 한 지점에서 퇴적물 시료를 채취하여도 여러 가지 크기의 다양한 입자들이 공존할 수 있어 분석하는 과정에서 퇴적물 시료의 동질성이 최대한 유지되도록 하였다.

2.2. 분석방법

퇴적물 시료 중 PBDEs는 USEPA Method 1614에 근거하여 동위원소희석법과 HRGC/HRMS (HP6890N-Thermo Finnigan MAT 95XP)를 이용하여 분석하였다.⁷

채취된 시료는 동결건조한 후 2 mm 체를 이용하여 협잡물 등을 제거하고 20 g을 속슬렛 원통여지에 넣

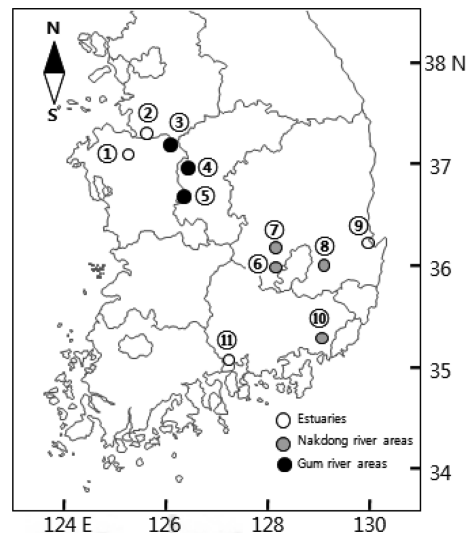


Fig. 1. Sampling sites of this study.

Table 1. Summary of sampling sites

ID	Sites	Sampling point	Sample type	Location
3	Geum river	Geum river bridge	Clay	36° 28' 05.72" N 127° 07' 32.62" E
4		Miho stream	Sand	36° 38' 12.41" N 127° 21' 45.10" E
5		Gapcheon down stream	Sand, Clay	36° 26' 11.22" N 127° 23' 30.44" E
6	Nakdong river	Dalseong	Sand	35° 42' 30.09" N 128° 25' 58.44" E
7		Waegwan bridge	Sand, Clay	35° 59' 13.25" N 128° 23' 34.10" E
8		Kumho river	Sand	35° 52' 05.12" N 128° 27' 56.03" E
10		West Nakdong down stream	Clay	35° 11' 32.02" N 128° 54' 19.39" E
1	Estuary	Anseong stream estuary	Clay	36° 54' 58.09" N 126° 54' 48.63" E
2		Sapgyo stream estuary	Clay	36° 51' 10.70" N 126° 51' 03.26" E
9		Hyeongsan river estuary	Sand, Clay	36° 01' 57.60" N 129° 22' 59.13" E
11		Seomjin river estuary	Clay	34° 57' 38.51" N 127° 46' 19.40" E

고 정제용 내부표준물질로 ^{13}C -labelled BDEs 11종을 1~5 ng을 첨가한 다음 300 mL 톨루엔으로 16시간 이상 추출하였다. 추출액은 약 2 mL까지 농축한 다음 전량을 n-헥산으로 용매전환 후 황산처리를 하였으며 황산처리 후 헥산세정수로 2~3회 세정한 후 n-헥산층을 탈수하고 감압농축기로 농축하여 다층실리카겔 컬럼(아래로부터 중성-염기성-중성-산성-중성 순으로 충전), 알루미나 컬럼 크로마토그래피 순으로 정제작업을 수행하였다. 기기분석은 50 μL 까지 농축한 시료에 실린지 첨가용 내부표준물질로 ^{13}C -labelled BDE-138을 2 ng 첨가하고 DB-5HT (15 m \times 0.25 mm i.d., 0.1 μm , J&W Scientific) 컬럼을 이용하여 HRGC/HRMS로 분해능 10,000 이상 (10% valley)에서 EISIM (Electron impact-selected ion monitoring)모드로 수행하였다.

HBCD 분석은 2009년 일본 환경성 종합 환경 정책국의 「화학물질 실태조사 실시 안내」 자료를 참고하였다. 동결 건조된 시료 2 g을 취한 후 추출 전 정제용 내부 표준물질로 ^{13}C -labelled α -, β -, γ -HBCD를 10 ng 첨가한 후 PBDEs와 동일한 조건에서 추출한 후

추출액을 5 mL까지 농축하여 다층 실리카겔 크로마토그래피로 정제하였다. 정제된 시료는 농축하여 완전히 건조시킨 후 메탄올로 용매 전환하여 최종 볼륨을 1 mL로 맞추고, 실린지 첨가용 내부표준물질로 d_{18} - γ -HBCD를 10 ng 주입하여 LC-MS/MS (Micromass Quattro Ultima triple-quadrupole MS; Micromass, Milford, MA, USA)로 분석하였다. 기기분석은 XDB-C₁₈ 컬럼 (3.5 μm , 2.1 mm I.d. \times 150 mm, ZORBAX Eclipse)을 사용하여 3개의 이성체를 분리하였으며 MS/MS 분석은 ESI (Electro spray ionization) 모드에서 MRM (Multiple reaction monitoring)을 사용하여 분석하였다.

2.3. 정도관리

실험실에서 사용하는 용매나 실험기구에 의한 방해물질과 오염여부를 검토하기 위하여 바탕시료를 분석하였다. PBDEs 분석에 첨가된 11종의 ^{13}C -labelled 이성질체의 평균 회수율은 45~107% 범위로 EPA Method 1614에서 제시한 25~150%를 만족하였다. 검출한계는 S/N비 3이상으로 하였으며, 각각 동족체별로 mono-에서 deca-BDEs가 1~30 $\mu\text{g/g}$ 이었다. HBCD의 회수율

은 73~105% 범위였으며, 방법검출한계는 α -HBCD, β -HBCD 및 γ -HBCD가 각각 0.04, 0.02, 0.08 ng/g 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 퇴적물 중 PBDEs 농도분포

퇴적물 시료에서 검출된 PBDEs 농도를 Table 2에 나타내었다.

PBDEs의 총 농도 검출범위는 2.19~101.34 ng/g-dw, 평균농도는 30.70 (중앙값 20.91) ng/g-dw로 나타났다. 이성질체 중 가장 높게 검출된 BDE-209는 1.53~82.60

ng/g-dw, 평균농도는 24.49 (중앙값 16.19) ng/g-dw으로 전체 PBDEs의 69.7~89.6%를 차지하였다.

검출농도를 지점별로 살펴보면 낙동강수계와 금강수계에서 각각 3.10~61.47 ng/g-dw, 2.19~101.34 ng/g-dw 수준으로 검출되었고, 하구언에서는 4.74~26.04 ng/g-dw이 검출되어 하천이 하구언에 비해 농도변화가 큰 것으로 나타났다. 상대적으로 높은 농도를 나타낸 지점은 금강수계의 금강교(101.34 ng/g-dw)와 미호천(55.50 ng/g-dw), 낙동강 수계의 금호강(61.47 ng/g-dw) 이었다. 금강교 지점은 공주도심을 통과하는 지점으로 이전에 이 지점의 수질시료에서도 PBDEs 및 PFOA가 다른 지점에 비해 고농도로 검출된 바 있

Table 2. Concentrations of PBDEs and HBCD in sediment

ID	Sampling site	Ignition loss(%)	Concentration (ng/g-dw)						
			Mono-nona BDEs	BDE-209	total PBDEs	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	total HBCD
3	Geum river bridge	2.85	18.75	82.60	101.34	1.64	0.45	2.24	4.32
4	Miho stream	0.30	14.11	41.39	55.50	0.04	0.02	0.09	0.15
5	Gapcheon down stream	0.26	0.66	1.53	2.19	0.07	0.03	0.25	0.34
6	Dalseong	0.67	3.57	11.64	15.22	N.D.	N.D.	0.11	0.11
7	Waegwan bridge	0.24	1.00	2.10	3.10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
8	Kumho river	0.35	11.48	49.99	61.47	0.08	0.04	0.13	0.24
10	West Nakdong down stream	2.01	6.91	30.49	37.40	0.30	0.10	0.52	0.92
1	Anseong stream estuary	3.37	4.57	21.48	26.04	0.34	0.16	0.76	1.26
2	Sapgyo stream estuary	1.51	0.96	3.78	4.74	1.91	0.47	5.47	7.85
9	Hyeongsan river estuary	1.21	4.72	16.19	20.91	N.D.	N.D.	0.16	0.16
11	Seomjin river estuary	1.88	1.57	8.19	9.76	0.10	0.04	0.71	0.84
	Min.	0.24	0.66	1.53	2.19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Max.	3.37	18.75	82.60	101.34	1.91	0.47	5.47	7.85
	Average	1.33	6.21	24.49	30.70	0.41	0.12	0.95	1.47
	Median	1.21	4.57	16.19	20.91	0.08	0.03	0.25	0.34

Table 3. Comparison of PBDEs levels in sediment with other studies

Location	BDE-209 (ng/g-dw)	Total PBDEs (ng/g-dw)	Ref. No.
This Study	1.53~82.60	2.19~101.34	-
Nakdong River (Korea)	0.39~190	0.55~300.00	9
Masan Bay (Korea)	2.33~64.2	3.05~72.45	10
Coast water (Korea)	0.35~98.0	0.4~130.00	11
Great Lakes (USA)	6.6~242.0	7.09~248.30	12
Tokyo Bay (Japan)	0.89~85.0	0.94~88.60	13
Spanish coast (Spain)	2.46~132.0	2.7~133.90	14
Scheldt estuary (Netherland)	240~1,700	254~1,722	16
Peal river estuary (China)	0.41~7,341	0~7,436	17
Beijiang River (China)	0.23~103.0	0.249~103.91	15
Yangtz River (China)	0.16~95.0	0.16~95.55	15

나⁸ 구체적인 발생원과 오염경로에 대해서는 추가적인 조사가 필요하다. 금호강은 PBDEs를 난연제로 사용하는 섬유, 플라스틱, 자동차 등의 제조업체가 주변 공단에 위치해 있어 하천수가 유입되는 지역의 토지 이용 특성이 퇴적물 중 PBDEs 검출농도와 관련이 있는 것으로 판단된다.

본 연구에서 검출된 퇴적물 내 PBDEs 농도수준을 국내·외에서 보고된 결과와 비교하여 Table 3에 나타내었다.

본 연구결과를 국내에서 보고된 기존 자료와 비교하여 살펴보면 낙동강 표층 퇴적물 중 PBDEs 농도는 0.55~300 ng/g-dw,⁹ 마산만 표층에서는 3.05~72.45 ng/g-dw,¹⁰ 국내 주요연안 연안에서는 0.4~130 ng/g-dw¹¹으로 본 연구결과와 유사한 농도 범위를 나타내었다.

외국자료와 비교하면 PBDEs 농도범위는 미국 오대호(52.03~246.85 ng/g-dw)¹²에 비해 낮은 수준이었고, 일본 동경만(0.9~88.6 ng/g-dw),¹³ 스페인 연안(2.7~133.9 ng/g-dw)¹⁴ 그리고 중국 양쯔강(0.16~99.55ng/g-dw)¹⁵과 유사하였다. 한편, 외국의 연구결과는 분석대상 이성질체 수가 조사 시기에 따라 조금씩 달라 정확한 비교가 어려우나 네덜란드(240~1,700 ng/g-dw)¹⁶와 중국 진주강(0.41~7,341 ng/g-dw)¹⁷ 등 오염원 주변에서 보고된 BDE-209 농도는 다양한 농도수준을 보이고 있으며, 공통적으로 BDE-209가 총 PBDEs의 대부분을 차지하는 것으로 나타났다.

3.2. 퇴적물 중 HBCD 농도분포

퇴적물 시료 중 샘플 중 HBCD 분석 결과를 Table 2에 나타내었다.

총 11개 시료에서 검출된 HBCD 농도범위는 N.D.~7.85 ng/g-dw, 평균농도는 1.47(중양값 0.34) ng/g-dw로 나타났다.

퇴적물에서 검출된 HBCD 농도는 PBDEs 농도에 비해 약 1/20 정도 낮은 범위로서 이와 같은 결과는 국내에서 사용된 브롬화 난연제 중 HBCD 사용량이 상대적으로 적었기 때문인 것으로 판단된다. 가장 높은 농도는 삼포천 하구연으로 이 지역 주변은 자동차와 전자산업 관련공장이 위치해 있는 곳이었으며, 금강교 지점도 상대적으로 높은 농도(4.32 ng/g-dw)가 검출되었는데 이 지점은 PBDEs가 최고농도로 검출된 지점으로 주변지역에 브롬화난연제 배출원이 존재할 가능성이 있어 이에 대한 조사가 추가적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다.

본 연구에서 검출된 농도 분포를 기존 연구와 비교

Table 4. Comparison of HBCD levels in sediment with other studies

Location	HBCD (ng/g-dw)	Ref. No.
This Study	N.D.~7.85	-
Coast water (Korea)	0.39~59	10
Nakdong River (Korea)	0.11~19	11
Detroit River (USA)	0.075~3.7	18
Lake sediment (UK)	0.88~4.8	19
Tokyo Bay (Japan)	0.056~2.3	13
River sediment (Germany)	0.99~19.79	22
Scheldt estuary (Netherland)	0.7~99	16
River sediment (China)	0.0~206	23
River sediment (Japan)	0.8~2,057	20
Cinca River (Spain)	90~2,430	21

하여 Table 4에 나타내었다.

본 연구결과는 우리나라 주요 연안 퇴적물 시료에서 검출된 농도(0.39~59 ng/g-dw)¹⁰ 및 낙동강(0.11~19 ng/g-dw)¹¹ 보다는 다소 낮았으며, 미국 디트로이트 하천(0.075~3.7 ng/g-dw)이나,¹⁸ 영국의 호소(0.88~4.8 ng/g-dw)¹⁹ 및 일본 쓰루미(0.8~4.8 ng/g-dw)²⁰ 강과 동경만(0.056~2.3 ng/g-dw)¹³ 등 오염원의 영향을 직접적으로 받지 않는 지역을 대상으로 수행한 농도분포와 유사한 범위를 나타내었다. 반면 HBCD를 직접 생산하거나 공업적으로 사용하는 지역 주변하천 퇴적물(90~2,430 ng/g-dw)²⁰과 섬유단지 폐수가 유입되는 하천(0.8~2,570 ng/g-dw)²¹ 등 오염원과 직접적인 관련이 있는 지역의 퇴적물에서 검출된 최고농도에 비하면 1/300 정도로 매우 낮은 수준이다.

HBCD는 2001년에 세계적으로 약 17,000톤이 사용되었으며 이중 23%가 아시아에서 소비되었고 우리나라도 주요 소비국으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 검출된 하천 퇴적물 중 HBCD 농도는 외국에서 보고된 농도범위와 유사한 수준으로 관찰되었다. 이러한 결과는 우리나라 하천 퇴적물 특성과 2008년부터 시행된 4대 강 준설 등의 영향을 받았을 가능성이 있다. 그러나 국내 퇴적물 HBCD의 농도 분포에 대해서는 조사된 자료가 제한적이기 때문에 향후 분해산물을 포함한 폭넓은 연구가 추가적으로 수행되어야 할 것으로 보인다.

3.3. 퇴적물 중 PBDEs 이성질체 분포특성

퇴적물에서 검출된 PBDEs 이성질체 분포를 Fig. 2에 나타내었다.

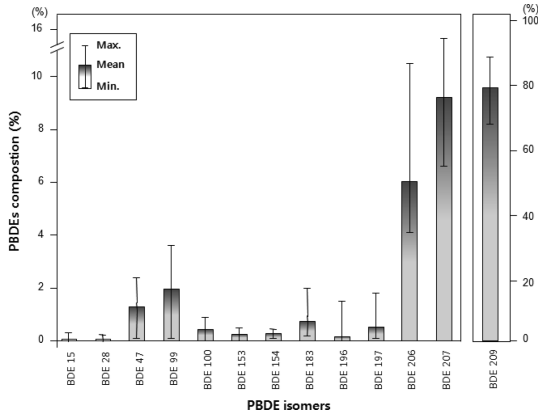


Fig. 2 Isomer distribution ratio of PBDEs in sediments.

전체 이성질체 중 BDE-209가 67.8~89.6%의 범위로 가장 높은 구성비를 나타내었으며 이러한 경향은 전세계 다양한 지역의 퇴적물뿐만 아니라 환경시료에서도 관찰되는 일반적인 결과이다.^{14,15} BDE-209 제외한 21개 PBDE 이성질체 중 BDE-207(9.4%)이 가장 높은 구성비를 보였으며, 다음으로 BDE-206(6.2%), BDE-99(2.0%), BDE-47(1.3%) 순으로 대부분의 퇴적물에서 유사한 경향을 나타내었다.

상업용 제품인 deca-BDE (Bromkal 82-0DE와 Saytex 102E)는 BDE-209 이성질체를 90% 이상 함유하고 있으며 우리나라에서 2004년에 약 17,000톤을 사용하여 최고치에 도달한 후 2008년에 4,000톤으로 감소하였으나 지금도 여전히 사용하고 있다.²⁴ 따라서 퇴적물에서 가장 높은 비율을 나타낸 BDE-209는 제품 사용량과 직접적인 관계가 있는 것으로 판단된다.

상업용 penta-BDE와 octa-BDE는 2006년부터 취급 제한물질로 지정되어 제조, 수입, 사용 등을 금지하였다. 상업용 penta-BDE 제품(DE-71, Bromkal 70-5DE)에는 BDE-47과 BDE-99가 약 70% 이상을 차지하고 있으며 이들 비율은 약 0.8에서 1.1사이를 이루고 있다.²⁵ 퇴적물에서 검출된 BDE-47과 BDE-99 비율은 0.4에서 1.0(평균 0.7)사이로 모든 시료에서 BDE-99가 높게 검출되었다. BDE-209 다음으로 높게 검출된 BDE-207과 BDE-206은 상업용 PBDEs 중 octa-BDE와 deca-BDE의 주요 구성성분이다. 따라서 이들 이성질체도 제품 사용에 의한 것으로 판단된다. 한편, di-BDE와 tri-BDE 등 저브롬계 이성질체는 모든 지점에서 매우 낮은 비율을 나타냈다.

BDE-209 이성질체를 비롯하여 BDE-47, BDE-99, BDE-206 및 BDE-207 등 퇴적물 내에서 검출된 주요

이성질체는 PBDE 상업용 제품 사용에 의한 직접 배출이 기여하였을 것으로 판단된다. 또한 낮은 분포를 나타낸 BDE-15, BDE-28과 같은 저브롬계 이성질체는 이들 물질이 미량으로 함유된 상업용 제품의 사용과 고브롬계 PBDEs의 광학적 분해나 생물학적 분해 등에 의한 탈 브롬화 작용 등에 의한 것으로 추정된다.³⁰

이와 같이 퇴적물 시료에서 검출되는 PBDEs 이성질체 분포는 제품 사용에 의한 유출과 같은 직접적인 원인 이외에도 log K_{ow} 와 같은 제품의 물리화학적 성질과 광학적 분해 및 환경 중 거동 특성 등이 복합적으로 작용하여 분포패턴에 영향을 미치는 것으로 설명할 수 있다.

3.4. 퇴적물 중 HBCD 이성질체 분포특성

퇴적물에서 검출된 HBCD 이성질체 분포를 Fig. 3에 나타내었다.

본 연구에서 조사한 퇴적물 시료 중 불검출된 1개 지점을 제외하고 10개 지점의 HBCD 이성질체 분포 특성을 살펴보면 α -HBCD, β -HBCD 및 γ -HBCD의 비율이 각각 0~37.9%, 0~14.2%, 51.8~100%의 범위로 나타났다. 퇴적물에서 γ -HBCD가 주요 이성질체로 검출된 것은 기존의 국내외 퇴적물 연구결과에서 보고된 경향과 유사하였다. 일반적으로 상업용으로 합성된 HBCD 중 γ -HBCD의 비율은 75~89%를 차지하고 α -HBCD(10~13%)와 β -HBCD(1~12%)는 비율이 매우 낮은 것으로 알려져 있다.²⁶ 본 연구의 퇴적물 시료에서 검출된 α -HBCD, β -HBCD의 비율은 상업용 제품에 함유된 비율보다 높게 나타났는데 이는 HBCD의

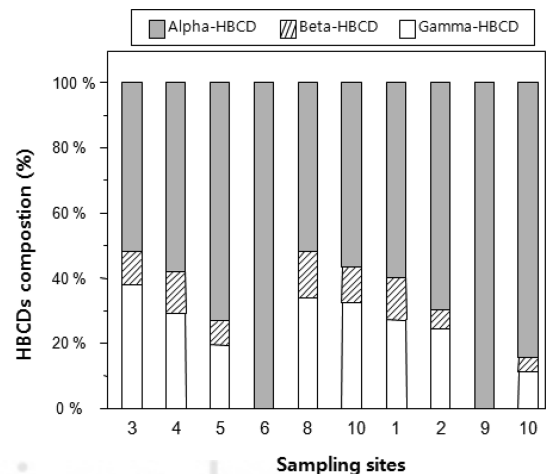


Fig. 3. Isomer distribution ratio of HBCD in sediments.

제조나 사용 과정에 따라 구성 비율이 달라지거나 수계에서 선택적인 이성질체 변화가 일어나는 것으로 판단된다.

γ -HBCD는 160 °C 이상의 온도에서 열을 가할 경우 α -HBCD로 이성질체 변형이 일어나는 것으로 알려져 있으며 열처리한 제품에서 검출된 HBCD의 이성질체는 α -HBCD가 78%로서 가장 우세하다.²⁷ 또한 Gerecke 등은²⁸ 혐기성 조건하에서 α -HBCD에 비해 β -HBCD와 γ -HBCD가 쉽게 분해되는 것으로 보고하고 있어 퇴적물 내로 유입된 γ -HBCD가 혐기성 조건하에서 분해가 진행되었을 가능성도 있다.

이 외에도 HBCD의 이성질체별 증기압은 $\gamma < \beta < \alpha$ 순이며 특히 α -HBCD 증기압은 γ -HBCD 증기압보다 10배 이상 크기 때문에 이들 물질이 함유된 제품 사용시 α -HBCD의 환경 중 배출이 쉽게 일어나는 것으로 보고되고 있다.²⁹ 따라서 환경 중 거동에 영향을 미치는 물리화학적 특성도 퇴적물 중 HBCD의 이성질체 분포에 영향을 미치는 중요한 요소인 것으로 보인다.

이상과 같이 퇴적물에서 검출되는 HBCD의 이성질체 패턴이 상업용으로 제조된 제품 패턴과 다른 것은 HBCD의 제조와 사용에 따른 열적변화에 의한 영향과 이성질체별로 다른 물리화학적 성질과 환경 중에서 일어나는 다양한 특성이 복합적으로 작용한 것으로 판단된다.

4. 결 론

퇴적물 중 브롬화난연제인 PBDEs와 HBCD의 잔류농도 분포특성에 대해 검토하여 얻어진 결론을 정리하면 다음과 같다.

1. 퇴적물 중 PBDEs의 총 농도 검출범위는 2.19~101.34 ng/g-dw, 평균농도는 30.70 ng/g-dw로 나타났으며 현재까지 사용 중인 BDE-209의 농도수준은 1.53~82.60 (평균 24.76) ng/g-dw로 전체 PBDEs의 69.7~89.6%를 차지하였다. HBCD 농도범위는 N.D.~7.85(평균 1.47) ng/g-dw로 PBDEs에 비해 약 1/20 정도 낮은 범위로 검출되었으며 이는 국내에서의 실제 사용량과 관련된 것으로 판단된다. 퇴적물 중 브롬화난연제 검출수준은 외국에서 보고된 특정 발생원 주변지역을 제외한 대부분 국가의 하천 및 연안 퇴적물 중 농도범위와 유사하였다.

2. PBDEs의 이성질체 패턴 분석결과, BDE-209 이성질체를 비롯하여 BDE-47, BDE-99, BDE-206 및

BDE-207 등 퇴적물 내에서 검출된 주요 이성질체는 PBDE 상업용 제품 사용에 의한 직접 배출이 기여하였을 것으로 판단되며, 낮은 비율로 검출된 BDE-15, BDE-28과 같은 저브롬계 이성질체는 미량으로 함유된 상업용 제품의 사용과 동시에 고브롬계 PBDEs의 광학적 분해나 생물학적 분해 등에 의한 탈 브롬화 작용 등에 의한 것으로 추정된다.

3. 퇴적물에서 검출된 HBCD의 이성질체 분포는 α -HBCD의 비율이 최대 37.9%로 나타나 상업용 제품에 함유된 비율(10~13%)보다 높게 나타났다. 이는 상업용 제품에 75~89% 정도로 포함된 γ -HBCD가 제품의 제조나 사용 과정에서 열처리 등에 의해 α -HBCD로 선택적인 이성질체 변화가 일어날 수 있으며, 또한 α -HBCD가 혐기성 조건에서 α -HBCD에 비해 상대적으로 쉽게 분해되는 것이 퇴적물에서 이성질체 분포 변화에 영향을 미치는 원인인 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Cheri Peele, 'Washington state PBDE chemical action plan', Washington state department of ecology, 17-20, 2004.
2. Ann Blake, Ph, D, The next generation of POPs : PBDEs and Lindane, International POPs Elimination Network, 3, 2005.
3. K. Nylund, L. Asplund, B. Janssen, P. Jonsson, K. Litzen and U. Sellström, *Chemosphere*, **24**, 1721-1730 (1992).
4. N. H. Minh, Y. Isobe, D. Ueno, K. Matsumoto, M. Mine, N. Kajiwara, S. Takahashi and S. Tanabe, *Environ. Pollution.*, **148**, 409-417 (2007).
5. D. Meironyté, Å. Bergman and K. Norén, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **40**, 564-570 (2001).
6. Korea Environment Institute, 'Management of contaminated sediments from lake and river', 1998.
7. Environment Ministry of Japan, 'Information on survey of chemicals', 2009.
8. National Institute of Environmental Research, 'Survey on temporal and spatial distribution in environment of NEW POPs(II)', 2011.
9. H.-H. Kang, 'Spatial distribution of brominated flame retardants in surface sediment of the Nakdong River in Korea Domestic' Master Thesis, Busan National University, 2011.
10. S. U. We, J. H. Yoon and N. W. Min, *Environ. Eng. Res.*,

- 32**(5), 427-436 (2010).
11. K. Ramu, T. Isobe, S. Takahashi, E.-Y. Kim, B.-Y. Min and S-U We, *Chemosphere*, **79**(7), 713-719 (2010).
 12. W. Song, A. Li, J. C. Ford, N. C. Sturchio, K. J. Rockne, D. R. Buckley and W. J. Mills, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5600-5605 (2005).
 13. N. H. Minh, T. Isobe, D. Ueno, K. Matsumoto, M. Mine, N. Kajiwara, S. Takahashi and S. Tanabe, *Environ. Pollut.*, **148**, 409-17 (2007).
 14. E. Eljarrat, D. Larrazabal, B. Fabrellas, A. R. Fernandez-Alba, F. Borrull, R. M. Marce and D. Barcelo, *Environ. Pollut.*, **136**(3), 493-501 (2005).
 15. S. J. Chen, X. J. Gao, B. X. Mai, Z. M. Chen, X. J. Luo, G. Y. Sheng, J. M. Fu and E. Y. Zeng, *Environ. Pollut.*, **144**, 951-957 (2006).
 16. T. A. Verslycke, A. D. Vethaak, K. Arijs and C. R. Janssen, *Environ. Pollut.*, **136**, 19-31 (2005).
 17. B. X. Mai, S. J. Chen, X. J. Luo, L. G. Chen, Q.S. Yang, G. Y. Peng, J. M. Fu and E. Y. Zeng, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3521-3527 (2005).
 18. C. H. Marvin, G. T. Tomy, M. Alaei and G. Macinnis, *Chemosphere*, **64**(2), 268-759 (2006).
 19. H. Stuart, A. A Mohamed, L. R. Neil, D. Simon and T. A. Davidson, *Environ. Sci. Technol.*, **43**(24), 9077-9083 (2009).
 20. P. Guerra, A. De La Cala, G. Marsha, E. Eljarrata and D. Barceló, *J. Hydrol.*, **369**, 360-367 (2009).
 21. S. Managaki, I. Enomoto and S. Masunaga, *Environ Monitor.*, **14**(3), 901-977 (2012).
 22. S. Thorsten, K. Andrea, R. Matthias, S. George, W.-S. Evelyn and L. Peter, *Organohalogen Compounds*, **70**, 1590-1593 (2008).
 23. H. Li, H. Shang, P. Wang, Y. Wang, H. Zhang, Q. Zhang and G. Jiang. *J. Environ. Sci.*, **24**, in press (2012).
 24. Cischem, 'Status report on domestic and foreign markets, and environmental regulations of BFRs', 2009.
 25. MARK J. LA GUARDIA, ROBERT C. HALE and ELLEN HARVEY., *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6247-6254 (2006).
 26. V. H. Norbert, W. B. Schweiz, M. Kohler and A. C. Gerecke, *Chemosphere*, **61**, 65-73 (2005).
 27. M. Peled, R. Scharia and D. Sondack, In 'Advances in Organobromine Chemistry II', p.92-99, Elsevier, Amsterdam, 1995.
 28. A. C. Gerecke, W. Giger, P. C. Hartmann, N. V. Heeb, H. E. Kohler, P. Schmid, M. Zennegg and M. Kohler, *Chemosphere*, **64**, 311-317 (2006).
 29. Environment Ministry of Japan, Studies on Material Cycles and Waste Management, 2011.
 30. Juan Bezares-Cruz, Chad. Jafvert and Inezhua, *Environ. Sci. Technol.* **38**, 4149-4156 (2004).