

국내 주요 하천에 서식하는 붕어와 주변 퇴적토에 축적된 Tetrabromobisphenol A (TBBPA) 오염 수준

이수민 · 정기호[†]

부산대학교 화학과

Contamination Status of Tetrabromobisphenol A (TBBPA) in Crucian Carp and Sediment from the Major Rivers in Korea

Sumin Lee and Gi Ho Jeong[†]

Department of Chemistry, Pusan National University, Busan, 46241, Korea

Received October 5, 2015/Revised October 12, 2015/Accepted October 16, 2015

The accumulation levels of tetrabromobisphenol-A (TBBPA) were investigated in samples of crucian carp and also in samples of associated sediments. Samples were collected from 15 locations along the four major rivers; the Nakdong, Han, Seomjin, and Yeongsan River. TBBPA was detected above the method detection limit from all of the sampling sites both in samples of sediment and muscle tissue of crucian carp. The TBBPA levels ranged from 0.13 to 1.4 ng/g lipid weight in the crucian carp muscle tissue samples, and from 0.090 to 1.1 ng/g dry weight in the associated sediment samples. These levels were much lower than those detected from the sites in adjacent to the point source of TBBPA or around the highly industrialized area. The accumulation levels of TBBPA distributed relatively homogeneously with very low levels, and did not show any increasing trends from the upstream sections to the downstream sections of each river. This result suggests that there may be no point sources of TBBPA along the major rivers investigated in this study.

Key words: TBBPA, Tetrabromobisphenol A, Sediment, Crucian carp, Brominated flame retardant

1. 서 론

난연제는 화재 시 연소를 방지하거나 연소 속도를 더디게 하는 물질로서 내소성이 취약한 물질에 물리적으로 첨가되거나(첨가형 난연제) 또는 화학적으로 중합(반응형 난연제) 된다. 열가소성 수지, 열경화성 수지, 직물 및 코팅제 등에 사용되며 크게 무기계와 유기계 난연제로 구분되며 이들의 종류에 따라 물질의 특정 연소 단계를 방해한다.¹⁾ 유기계 난연제는 크게 할로겐계 및 인계 난연제가 있는데, 할로겐계 난연제가 난연 성능이 뛰어나고 가격이 싸다. 할로겐계 난연제는 제품 연소 시 가스상에서 라디칼 트랩 효과에 의한 활성 OH 라디칼을 안정시키는 방식으로¹⁾ 화재 시 확산 시

간을 지연시키며 분자량이 높아 화재 표면을 덮어 열과 산소를 차단하는 방법으로 뛰어난 난연 효과를 나타낸다. 특히 브롬화 난연제(BFR, brominated flame retardant)는 가격 대비 우수한 성능으로 환경 유출 시 유해한 효과에 대한 우려가 있음에도 불구하고 전세계적으로 꾸준한 수요를 보이고 있다.

TBBPA는 BFR로서 TV, 컴퓨터, 휴대전화기와 같은 전자제품, 플라스틱 제품, 직물류 제품의 연소를 방지하거나 연소 속도를 더디게 하는 작용을 한다. TBBPA는 대부분 중합체에 화학적으로 결합하여(반응형 난연제) 환경 중으로 유출되는 정도가 제한적이다.²⁾ 그러나 약 10-20%의 TBBPA 제품은 PBDEs(polybrominated diphenyl ethers)와 HBCDs(hexabromocyclododecanes)

[†]To whom correspondence should be addressed.

처럼 물리적으로 혼합되어 있기 때문에(첨가형 난연제) 비교적 쉽게 환경 중으로 유출될 수 있으며, 환경 중에서의 안정성과 생체 축적성으로 인해 환경을 오염시키고 사람을 비롯한 생물체에 축적될 수 있다.^{3,4)} 또한 북극 지역 대기 중에서도 검출되어 장거리 이동성이 있음이 보고되고 있다.⁵⁾ 유럽연합(EU)에서 2008년에 실시한 위해성평가에 의하면 TBBPA가 반응형 난연제로 사용될 경우 건강 또는 환경 위해성은 확인되지 않은 것으로 결론지었다.⁶⁾ 그러나 EU의 위해성평가에서도 첨가형 난연제로 사용되는 일부 TBBPA에 대해서는 위해성을 제한하기 위해 특별한 주의가 필요하다는 결론을 내렸고, 또한 환경 중에서 비스페놀A로 분해되거나 디메틸 유도체가 생성될 수 있으므로⁷⁾ 환경 중 TBBPA에 대한 모니터링이 필요하다. 현재 TBBPA는 노르웨이의 자체 규제 시스템인 PoHS(Prohibition on Certain Hazardous Substances in Consumer Products)를 통해 생산이 금지되어 있으며, EU에서 2007년 6월에 발효된 화학물질 관리규정인 REACH(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals)에 등록되어 있다. 전 세계적인 경향과 마찬가지로, 우리나라에서도 TBBPA는 BFR 중 가장 많이 사용되고 있는데, 2002년도에 사용된 BFR 총량 49,050톤 중 TBBPA가 55.2%인 27,088톤이었고, 다음으로 deca-BDE(deca-brominateddiphenylethers) 12,324톤(25.1%), 그리고 HBCDs (hexabromocyclododecanes) 2,173톤(4.43%)으로 보고되었다.⁸⁾ 같은 자료에서 1993년부터 1997년까지 총 사용량에서도 TBBPA(58.8%)가 가장 많았고, 다음으로 deca-BDE(16.0%)이었으며, HBCDs는 3.16%로서 비교적 낮은 비율이 사용되었다. 환경부가 2010년에 실시한 화학물질유통량조사에서 TBBPA 사용량은 34,464톤으로서 HBCDs 사용량인 1,896톤의 18배를 초과하고 있다.⁹⁾ 비록 TBBPA가 주로 반응형 난연제로 생산되고 있지만 물에 대한 용해도가 240 µg/L로서 같은 BFR인 HBCDs의 물에 대한 용해도(α -, β -, γ -HBCD 각각 49, 15, 2 µg/L)보다 훨씬 높기 때문에 환경 중으로 유출될 가능성이 높다.¹⁰⁾ 실제로 자동차 좌석,¹²⁾ 퇴적토와 민물고기,¹³⁾ 실내 먼지,¹⁴⁾ 북극 지역 대기,⁵⁾ 사람의 혈액¹⁵⁾ 등 다양한 환경 매질에서 지속적으로 검출되고 있고 octa-BDE의 유력한 대체품으로 그 사용량이 증가할 것으로 기대되기 때문에 지속적인 모니터링을 통해 환경 중 농도에 계속 관심을 갖는 것이 필요하다.

본 연구에서는 우리나라 주요 하천에 서식하는 붕어

와 채집 지점 인근 퇴적토에 축적된 TBBPA 농도를 측정하여 그 분포 특성을 알아보고자 한다.

2. 재료 및 방법

본 연구의 분석 대상 물질인 TBBPA는 HBCDs와 동시 분석으로 진행되었다. 따라서 분석 방법은 HBCDs 분석 방법과¹⁶⁾ 동일하며 그 내용을 요약하면 다음과 같다.

2.1. 시료채취

붕어(crucian carp, *Carassius auratus*)는 2012년 5~6월 중 낙동강, 섬진강, 한강 및 영산강의 총 15개 지점에서 채집하였다. 근육 부분(fillet)을 분리하여 분석 전까지 -20°C에서 냉동 보관하였다. 퇴적토는 붕어를 채집한 곳 부근에서 채취하여, 일주일 이상 자연 건조한 후 100 mesh 표준 체에 통과시키고 세척한 갈색 유리병 및 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 병에 밀폐시켜 -20°C에서 냉동 보관하였다. 시료 채취 지점에 대한 정보는 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다.

2.2. 시약 및 기구

핵산(pesticide residue analysis grade, PRA급), 아세톤(PRA급), 디클로로메탄(PRA급), 메탄올(HPLC급)과 물(HPLC급)은 J.T. Baker(USA)에서 구입하였다. 무수

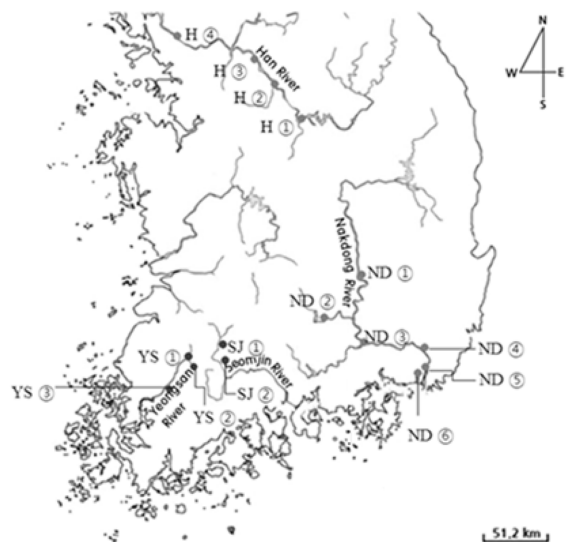


Fig. 1. Sampling sites of sediment and crucian carp along the major rivers.

Table 1. Description of sampling sites

River	Site	
Nakdong River	ND ①	Seokjeok-eup/Gyeongbuk Chilgok
	ND ②	Hapcheon dam/Gyeongnam
	ND ③	Namji-eup/Gyeongnam Changyeong
	ND ④	Sangdong-myeon/Gyeongnam Gimhae
	ND ⑤	Daejeo Sluice/Gyeongnam Gimhae
	ND ⑥	Gangttara-fishing spot/Busan Gangseo
Seomjin River	SJ ①	Geumji-myeon/ Jeonbuk Namwon
	SJ ②	Geumgok bridge/Jeonnam Gokseong
Han River	H ①	Chungwon bridge~Mokhang bridge/Chungbuk Chungjoo
	H ②	Gangcheon-bo/Danhyeon-1 bridge/Gyeonggi Yeosu
	H ③	Ipo-bo/Gyeonggi Yeosu
	H ④	Haengju bridge/Gyeonggi Goyang
Yeongsan River	YS ①	Damyang lake, Jewol bridge~Samji bridge/Jeonnam Damyang
	YS ②	Gwangju lake, Yangji bridge/Gwangju
	YS ③	Naju lake, Singa bridge~Deokrye bridge/Jeonnam Naju

황산소듐(PRA급 및 PCB 분석급, Kanto, Chemical Co.)과 실리카 겔(Wakogel C-200, 75-150 μm , Wako)은 130°C에서 16시간 이상 활성화시킨 후 데시케이터에서 방냉하여 사용하였다. 황산(ACS급)은 Matsunden Chemical Ltd에서 구입하였고 암모늄아세테이트는 1M 100 mL 용액(HPLC급, Wako)을 희석하여 사용하였다. 표준물질은 Wellington Laboratories(Guelph, Ontario, Canada)에서 구입하였다. 정제용 내부표준물질로는 MTBBPA(3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol-A [rings; $^{13}\text{C}_{12}$]), 그리고 시린지 첨가용 표준물질로 $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD를 사용하였다. 초음파 추출기는 고도기연사의 JAC-2010(P), 원심분리기는 한일과학산업의 Union 32R, 외류 믹서는 Wise Laboratory Instruments의 WiseMix VM-10을 사용하였다.

2.3. 분석방법

시료의 추출은 EPA Method 3500C 초음파 추출법을 적용하였고, 추출 용매로는 pH 7의 헥산:아세톤 1:1(v/v)을 사용하였다. 각 시료를 PP 튜브에 넣은 후 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 25 ng을 첨가하였다. 헥산:아세톤 1:1(v/v)의 용매를 넣고 추출한 후, 원심분리하여 분리된 상등액은 삼각플라스크에 모았다. 추출액은 무수황산을 통과시킨 후 회전증발기로 1 mL까지 농축하고, 10 mL의 헥산으로 용매 교환하여 다시 1 mL로 농축하여 정제하였다. 컬럼은 무수황산 2 g, 44% 황산 실리카 겔 5 g, 무수황산 2 g 순서로 충전한 후 헥산 50 mL로 세척하였다. 이후 헥산:디클로로메탄 1:1(v/v) 120 mL로 용리시켜 약 1 mL로 농축하였으며 메탄올로 용매교환 후 기기에 의한

오차를 보정하기 위해 기기 분석 직전에 시린지 표준물을 첨가하였다.

정량분석에는 LC-MS/MS(Agilent, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였고, HPLC는 Agilent 1200, 질량분석기는 Agilent 6410 Triple-Quadrupole, 그리고 HPLC 컬럼은 Agilent ZORBAX Eclipse XDB C18(4.6×50 mm, 1.8 μm)을 사용하였다. 초기 이동상은 10%의 메탄올과 90%의 10 mM 암모늄 아세테이트 수용액으로 하여 5분간 유지하였다. 질량 검출조건과 상세한 기기 조건들은 HBCDs 분석조건과 동일하다.¹⁶⁾ Fig. 2는 전처리 과정을 거치지 않은 TBBPA 표준물에 대한 LC-MS/MS 크로마토그램이고, Fig. 3은 붕어 시료에 TBBPA의 표지 표준물을 첨가한 크로마토그램이다. ^{13}C -TBBPA, $^{13}\text{C}_{12}$ - α - 및 $^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD는 전처리 첫 단계에 첨가하였고 $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD는 기기분석 직전의 마지막 단계에 첨가하였다. 회수율은 두 그림의 피크 면적을 비교하여 구했으며, 이때 $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD의 회수율은 100%로 가정하였다.

2.4. 정도 관리

검정곡선: TBBPA 천연 표준물 50 ppm을 메탄올로 희석하여 1, 5, 20, 50, 100, 200, 500 ppb 농도로 각각 0.5 mL씩 조제하였고, 내부표준물은 고정된 양으로 검량선의 중간농도(CS4, 50 ppb)인 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA를 50 ppb가 되도록 첨가하였다. 검정곡선법은 내부표준법을 사용하였으며 천연 표준물질의 농도는 $^{13}\text{C}_{12}$ -표지 표준물과의 감응비로 계산하였다. 또한 기기분석 시마다 동일 표준물로 새로운 검량선을 작성하여 실제 시료의 농

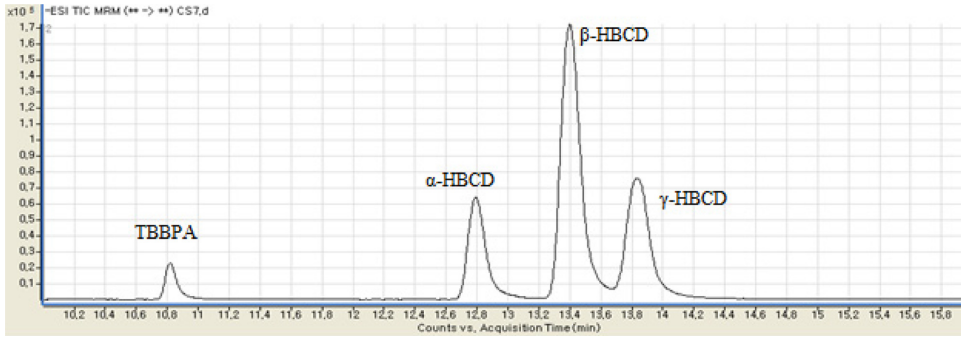


Fig. 2. An LC-MS/MS chromatogram obtained from native standards of TBBPA and HBCDs.

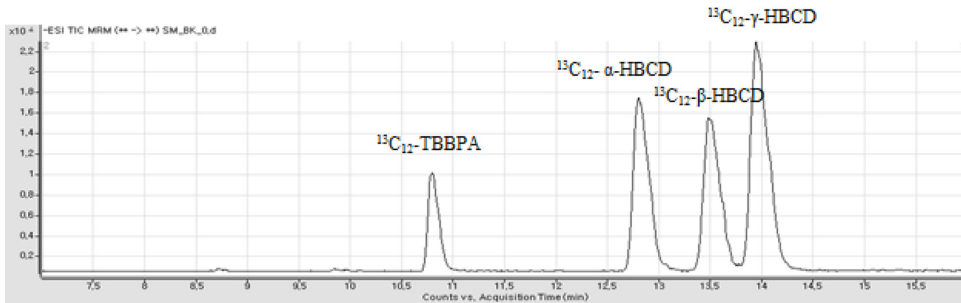


Fig. 3. An LC-MS/MS chromatogram obtained from a carp sample spiked with labeled standards of TBBPA and HBCDs.

도를 계산하였다. 검량선의 결정 계수(R^2)는 0.999 이상의 값을 얻어 직선성을 확인하였으며 신호/잡음 비 2.5 이상으로 하였다.

회수율과 재현성: 첨가할 내부표준물질의 농도는 검량선의 중간 농도(CS4, 50 ppb)로 하였으며, 추출을 시작하기 전 정제용 내부표준물질 $^{13}C_{12}$ -TBBPA 25 ng을 첨가하였고, 기기의 감도 변화로 인한 오차를 보정하기 위해 전처리 후 $^{13}C_{12}$ - γ -HBCD 25 ng을 첨가하였다. 퇴적토에서의 회수율 범위는 67.4~69.6%(평균 68.5%) 그리고 붕어 근육에서의 회수율 범위는 72.0~76.0%(평균 73.9%)로 나타났다.

검출한계(MDL) 및 정량한계(MQL): CS2 농도(5 ppb) 2.5 ng을 7개의 바탕시료에 첨가한 후 실제 실험 과정과 동일한 방법으로 분석하여 표준편차를 구하고 여기에 3.14($p=0.99$)를 곱하여 검출한계를 계산하였다. 모든 결과값은 신호/잡음비를 2.5 이상으로 하였으며, 검출된 농도는 모두 $\pm 30\%$ 범위 내에 들었다. 퇴적토에서의 검출한계는 0.053 ng/g dw(dry weight), 붕어의 근육에서는 0.027 ng/g ww(wet weight)이었다. 정량한계는

표준편차의 10배로 계산하였다. 정량한계는 퇴적토에서 0.17 ng/g dw 그리고 붕어의 근육에서는 0.086 ng/g ww으로 나타났다.

바탕오염 측정: 세 개의 바탕시료에 내부표준물질을 첨가하고 또 다른 바탕시료에는 CS4(50 ppb)에 해당하는 TBBPA 25 ng과 내부표준물질을 첨가하여 실제 시료와 동일한 과정으로 전처리한 후 기기분석하였다. 바탕시료는 모두 검출한계 이하의 값을 나타내었다.

정확도와 정밀도: 정확도와 정밀도는 각각 다섯 개의 25 ng 검정용 표준물(CS4)을 이용하여 계산하였다. 정밀도를 나타내는 CV(coefficient of variation) 값은 1.2%로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

하천 표면 퇴적토 내 총 유기탄소 함량(TOC)은 1.2-3.3% 범위로 나타났고, 평균 2.2%(중앙값 2.3%)이었다. 붕어 근육 내 지질 함량은 US EPA Method 1688을 참고하여 무게분석법으로 측정하였고, 범위는 0.62-5.4%로

Table 2. Average concentrations of TBBPA in the muscle of crucian carp and river sediment

River	Site	Sediment		Muscle/Carp	
		ng/g dw	ng/g lw	ng/g wet wt	ng/g wet wt
	MDL (MQL)	0.053 (0.17)	0.027 (0.086)		
Nakdong	ND ①	0.51	0.46		0.072
	ND ②	0.35	1.4		0.094
	ND ③	0.84	0.24		0.064
	ND ④	0.60	0.77		0.071
	ND ⑤	0.38	0.13		0.063
	ND ⑥	0.41	0.44		0.087
Seomjin	SJ ①	0.47	0.33		0.073
	SJ ②	0.090	1.2		0.071
Han	H ①	1.1	0.45		0.085
	H ②	0.60	0.58		0.066
	H ③	0.78	0.86		0.065
	H ④	0.87	0.64		0.097
Yeongsan	YS ①	0.49	1.3		0.28
	YS ②	0.54	0.33		0.067
	YS ③	0.59	0.71		0.11
TBBPA	Range	0.090-1.1	0.13-1.4		0.063-0.28
	Mean	0.57	0.66		0.091
	Median	0.54	0.58		0.072
	Standard deviation	0.25	0.39		0.054
ΣHBCDs*	Range	0.17-30	1.3-19		
	Mean	5.5	9.2		
	Median	2.6	8.0		

*Sum of α -, β - and γ -HBCDs from the same samples.

나타났고, 평균 1.9%(중앙값 1.8%)이었다.

3.1. 퇴적토에 축적된 TBBPA의 농도

주요 하천 15개 지점에서 채취한 표본 퇴적토에서 측정된 TBBPA의 농도를 Table 2에 정리하였다. 퇴적토에 축적된 TBBPA 농도와 TOC 사이에는 의미 있는 상관관계가 나타나지 않았다 ($R^2=0.0417$). TBBPA는 모든 지점에서 MDL(0.053 ng/g dw) 이상으로 검출되었으며, 농도 범위는 0.090~1.1 ng/g dw(평균 0.58, 중앙값 0.54 ng/g dw)로 나타났다. 이것은 동일 시료에서 측정된 총 HBCDs 농도 0.17-30 ng/g dw(평균 5.5, 중앙값 2.6 ng/g dw)보다¹⁶⁾ 약 10분의 1 정도되는 낮은 값이다(Fig. 4). 우리나라에서 2010년도 기준으로 TBBPA는 HBCDs보다 약 18배 이상 많이 사용되었고,⁹⁾ 아시아 지역에서도 비슷한 비율로 가장 많이 사용된 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾ 그럼에도 불구하고 TBBPA가 총 HBCDs에 비해 훨씬 낮은 농도로 검출된 것은 주로 다음과 같은 이유일 것이다. 우선 TBBPA는 반응형 BFR로서 사용되는 물질에 주로 화학결합을 하고 있고, 일부(10~

20%)만 첨가형 BFR로서 사용된다.^{3,18)} 그러므로 TBBPA가 제품으로부터 환경 중으로 유출될 가능성은 HBCDs와 같은 첨가형 BFR보다 매우 낮다. 다음으로 TBBPA에는 폐놀기가 존재하므로 퇴적토 내 유기물질(humus substances)에 결합될 수 있으며, 이 착물들은 본 연구에서 사용된 추출방식에서는 추출되지 않았을 것이다. 그리고 TBBPA의 미생물에 의한 O-메틸화 연구에 의하면 Kearny Marsh 퇴적토에 축적된 원래 TBBPA의 절반 이상이 호기성 조건에서 TBBPA 단일- 및 디메틸 에테르로 전환되는 것이 관찰되었다.¹⁹⁾ 스웨덴에서 TBBPA를 사용하는 플라스틱 공장 인근의 하천 퇴적토에서 수행한 연구에서도 TBBPA의 디메틸 유도체가 관찰되었다. 이 연구에 의하면 TBBPA는 공장의 하류 지점에서 상류지점보다 10배 높게 나타났는데 디메틸 유도체는 70배 높게 나타났다.²⁰⁾ 이러한 연구결과는 O-메틸화가 퇴적토에서의 TBBPA 거동에 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다. 따라서 퇴적토에서 일어나는 TBBPA의 미생물에 의한 O-메틸화로 인해 낮은 농도로 나타났을 가능성이 있다.¹⁹⁾

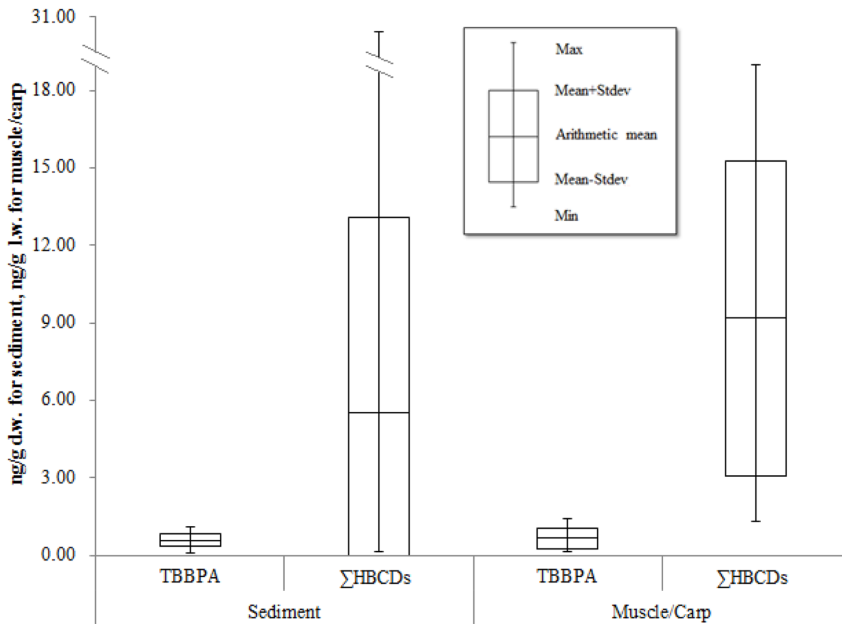


Fig. 4. Comparison of TBBPA and total HBCDs levels in the muscle of crucian carp and river sediment from the major rivers in Korea.

검출된 TBBPA의 농도 범위가 좁고, 평균값(0.57 ng/g dw)과 중앙값(0.54 ng/g dw)도 유사하여 하천별 혹은 지점별로 큰 편차 없이 거의 비슷한 수준으로 검출되었다. 본 연구 결과는 낙동강 유역을 따라 수행한 다른 연구²¹⁾ 결과와 비슷하게 나타났다(핫스팟으로 보이는 하류 NR09 및 NR10 두 지점 제외). 그러나 같은 연구²¹⁾에서 관찰한 산업화된 대도시 유역의 퇴적토에 축적된 농도(범위 2.6-150, 평균 43, 중앙값 16 ng/g dw)보다는 훨씬 낮게 나타났다. 중국 남부 산업지역 퇴적토에서도 TBBPA 농도는 (범위 3.8-230, 평균 36, 중앙값 14 ng/g dw)²⁾ 우리나라 산업지역의 퇴적토와 비슷한 수준으로 검출되었다. Morris 등이 네덜란드의 Western Scheldt에서 채집한 퇴적토에서는 TBBPA 농도 범위는 <0.1-6.9(평균 2.2) ng/g dw로 나타나 본 연구결과보다 다소 높거나 비슷한 수준이었으나, 같은 조사에서 영국의 하천 퇴적토에서 검출된 TBBPA 농도는 지점에 따라 <2.4 ng/g dw부터 9,750 ng/g dw까지 아주 큰 편차를 보이고 있다.²²⁾ 가장 높은 수준인 9,750 ng/g dw의 TBBPA는 영국 Durham 카운티의 Newton Avcliffe 소재 BFR 제조공장 인근의 퇴적토에서 나타난 결과이다. 이러한 결과는 조사지점 부근의 BFR 혹은 플라스틱 제조 공장 등 점 오염원 존재 여부가 TBBPA의 퇴적토에

대한 축적도에 크게 영향을 주기 때문인 것으로 보인다. 점 오염원의 영향에 의한 축적도의 차이는 중국 남부의 Pearl River Delta 7개의 하천 퇴적토에서 측정된 TBBPA의 농도 분포에서도 뚜렷하게 드러난다.²³⁾ 이중 주로 시골의 산업화 정도가 낮은 지역을 흐르는 Xijiang강의 13개 지점에서 채취한 퇴적토에서 TBBPA 농도(범위 <0.025-1.33, 평균 0.510, 중앙값 0.422 ng/g dw)는 본 연구에서 검출된 농도와 거의 비슷한 수준이다. 그러나 세계적인 전자제품 제조 공장 중심지인 Dongguan시를 따라 흐르는 Dongjiang강(n=42), 중국 남부의 거대도시인 Guangzhou시를 따라 흐르는 Zhujiang강(n=19) 그리고 농업 지역이지만 폐전자제품 처리 지역을 흐르는 Dayanhe강(n=12) 등에서 채취한 퇴적토에서는 TBBPA 농도가 각각 <0.025-82.3(평균 15.2), 0.103-127(평균 28.4) 그리고 0.741-304(평균 64.7) ng/g dw으로서 평균 농도가 시골 지역을 흐르는 Xijiang강 퇴적토에서보다 30-130 배 정도 높게 나타났다. Hloušková²⁴⁾ 등이 체코 전역의 하천, 시내 및 연못 31개 지점의 퇴적토에서 TBBPA 농도를 측정할 결과에서 대상 지점 중 정량한계(MQL) 3.0 ng/g dw 이상으로 검출된 곳은 36%이었으며, 검출된 지점에서의 농도(범위 3.18-17.7, 평균 6.91, 중앙값 4.23 ng/g dw)는

본 연구에서 검출된 농도보다는 높지만 플라스틱 제조 공장 혹은 전자산업단지 유역의 퇴적토에서 검출된 농도보다는 훨씬 낮게 나타났다.

본 연구에서 TBBPA 축적도 조사는 붕어를 중심으로 수행되었고, 붕어가 채집된 지점 인근에는 TBBPA의 점 오염원이 없는 지역으로서 대도시 인근 퇴적토 혹은 TBBPA가 원료로 사용될 수 있는 공장 부근의 퇴적토에서 검출된 농도보다 훨씬 낮은 농도로 나타난 것으로 보인다. 그리고 하천 수계별 편차가 아주 적고 조사 대상 하천 유역 모든 지점에서 TBBPA의 점 오염원이 있거나 대도시 유역의 국내외 다른 지점의 퇴적토에 비해 매우 낮은 수준으로 검출되었다.

3.2. 붕어 근육에 축적된 TBBPA의 농도

주요 하천 15개 지점에서 채집한 붕어 중 한 지점 당 3개체씩 선정하고 근육에 축적된 TBBPA 농도를 LC-MS/MS를 사용하여 분석하였다. 붕어 근육에 축적된 TBBPA 농도를 Table 2에 정리하였는데 농도 단위는 지질 함량으로 환산한 지질 중량(lipid weight, lw)으로 나타났다. TBBPA는 15개 전 지점에서 MDL(0.027 ng/g wet wt) 이상으로 검출되었고, 농도 범위는 0.13-1.4 ng/g lw, 평균 농도는 0.66(중앙값 0.58) ng/g lw으로 나타났다. 이것은 동일 시료에서 측정된 총 HBCDs 농도 1.3-19 ng/g lw(평균 9.2, 중앙값 8.0 ng/g lw)보다¹⁶⁾ 평균 14분의 1 정도 되는 낮은 값이다(Fig. 4). 우리나라 TBBPA 사용량이 HBCDs 사용량보다 약 18배 이상 많은 것을 고려하면⁹⁾ TBBPA의 생체 축적도는 HBCDs에 비해 매우 낮은 수준이다. BFR 중 가장 많이 생산되는 TBBPA가²⁵⁾ 생체 내에서 HBCDs보다 훨씬 낮게 검출되는 것은 외국 연구결과에서도 일관되게 나타나는 현상이다.^{13,26,27)} 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 대부분의 TBBPA가 반응형 난연제로 생산되어 제품에 화학적 결합을 하고 있는 상태이므로 환경 중으로 유출되는 정도가 낮은 것이 기본적인 원인일 것이다.²⁸⁾ 이외에도, 페놀 그룹은 글루쿠론산 혹은 황산염을 거쳐서 생물치환과정이 일어나게 하는데,²⁹⁾ TBBPA의 페놀 그룹으로 인한 극성 때문에 생체 내 대사과정에서 제거되어 다른 BFR에 비해 생물축적도가 낮은 것으로 알려져 있다.³⁰⁾ 한편, He 등이 TBBPA와 HBCDs를 대상으로 생물축적도(BAF)를 계산한 결과에 의하면,¹³⁾ TBBPA는 log BAF 값이 2.6-4.6으로 나타났고 HBCDs는 4.8-7.7로 나타나 생체축적도의 차이가 매우 클 것임을 알 수 있다. 인체 지방질(adipose tissue)에서의 BFR의 거

동을 조사한 연구결과에 의하면 TBBPA의 반감기는 3.5 일인데 비해 HBCDs의 반감기는 64.0일로 보고되어 있다.³¹⁾ TBBPA가 주로 반응형 난연제로 제조되고, 다른 BFR들과 비교하여 극성이 높고, BAF 값이 작고, 반감기가 짧은 특성들이 종합되어 생태계에 축적된 농도가 사용량이 훨씬 작은 HBCDs보다 매우 낮은 수준으로 검출되고 있는 것으로 보인다.

본 연구결과에서 나타난 붕어 근육에서 검출된 TBBPA 농도는 네덜란드 Scheldt Basin의 하천에서 채집한 뱀장어에 축적된 TBBPA 농도인 <0.1-1.3(평균 0.3) ng/g lw와 비슷한 수준이다.²²⁾ 영국 전역의 아홉 개의 호수에서 채집한 붕어를 비롯한 민물고기 근육에 축적된 TBBPA 농도는 30개체 대부분 정량한계인 0.29 ng/g lw보다 낮은 수준이었고, 그 중 네 개체의 농도 범위는 0.32-1.7(평균 0.97) ng/g lw로서 본 연구결과보다 다소 높거나 비슷한 수준이다.²⁶⁾ 네덜란드의 Scheldt Basin은 서유럽에서 가장 대규모로 오염된 어귀로 알려져 있다.³²⁾ 이런 지역에서 채집한 물고기에 축적된 TBBPA의 농도가 비교적 청정한 환경인 영국의 호수 지점에서 채집한 물고기와 별 차이가 없는 것은 시료 채집 지점의 일반적인 오염도보다는 TBBPA에 대한 점 오염원의 존재 여부가 물고기 체내 축적도에 영향이 큰 것으로 보인다. 본 연구는 낙동강, 한강, 섬진강 및 영산강 등에서 붕어를 채집하였고, 이들 근육에 축적된 TBBPA 농도가 앞에서 언급한 영국의 호수들에서 채집한 물고기에 축적된 농도와 비교하여 비슷하거나 낮은 수준인 것은 우리나라 주요 하천의 TBBPA에 대한 오염도가 아주 낮은 수준임을 보여주고 있다. 한편, 체코의 주요 하천인 Labe(Elbe)강과 Vltava(Moldau)강의 상-하류 지점에서 채집한 물고기에서는 채집 지점에 따라 물고기 체내에 축적된 TBBPA 농도에 매우 큰 차이를 보이고 있다.²⁷⁾ 대도시 인근 혹은 강의 하류 지점인 Vltava강의 Praha-Podoli 및 Praha-Sedlec 지점과 Labe강의 Ústí nad Labem 및 Diěín 지점에서는 민물고기 근육에 축적된 TBBPA 평균 농도가 각각 117, 12.0, 60.1 및 154 ng/g lw으로 매우 높은 편이고, 농도 범위는 4.99-203 ng/g lw(0.160-6.06 wet wt)으로 최대 농도가 203 ng/g lw에 이른다. 나머지 이들보다 상류에 위치한 4개 지점과 Ústí nad Labem 지점 바로 상류의 지류인 Bilina강의 Trmice 지점에서 채집한 물고기에서는 모두 정량한계(MQL=0.060 ng/g wet wt)보다 낮게 나타났는데 이는 영국의 호수에서 채집한 물고기 체내의 TBBPA 수준과 비슷하다. 이 결과는 동일한 하천을 따라 서식하는 같은

어종이라도 주요 서식지 인근의 점 오염원의 영향이 대단히 크다는 것을 보여준다. 체코의 주요 하천에서 채집한 물고기 체내에 축적된 TBBPA를 조사한 다른 연구에서도 0.14-4.43 ng/g wet wt의 농도 범위를 보여주는데 이 결과는 바로 앞에서 언급한 체코 결과(0.160-6.06 wet wt)와 비슷한 수준으로서 매우 높은 TBBPA 축적도를 보여주고 있다.³³⁾ 중국 남부의 대표적인 전자제품 제조 중심지가 있는 Dongjiang강에서 채집한 붕어(mud carp) 근육에서 검출한 TBBPA 농도는 6.6-66(평균 35.2) ng/g lw으로서 체코의 대도시 인근 혹은 강의 하류 지점과 비슷하거나 약간 낮은 수준을 나타내고 있다.¹³⁾

우리나라 주요 하천에서 채집한 붕어 근육에서 검출된 TBBPA 농도는 네덜란드, 영국 혹은 체코의 점 오염원이 없거나 호수 또는 하천의 상류 지점에서 채집한 물고기 체내에 축적된 TBBPA 농도와 비슷하거나 조금 낮은 수준이며, 점 오염원 혹은 대도시 인근 지점에서 채집한 물고기 체내의 TBBPA 농도보다는 최대 200분의 1 수준으로서 TBBPA 오염 정도가 매우 낮은 것으로 보인다.

3.3. 축적된 TBBPA의 분포 특성

우리나라 4개의 주요 하천 15개 지점 모두 퇴적토와 붕어 근육에서 TBBPA가 검출한계 이상으로 나타났다. 그러나 최대값이 퇴적토와 붕어 근육에서 각각 1.1 ng/g dw 그리고 1.4 ng/g lw으로서 TBBPA 점 오염원이 없는 지역과 같은 매우 낮은 수준으로 나타났다. 비록 최대 농도로 나타난 지점과 최저 농도로 나타난 지점 사이에 10배 정도의 차이는 있지만 최대값이 매우 낮은 수준이기 때문에 큰 의미가 없는 것으로 보인다. 한편, 퇴적토에서의 TBBPA 농도가 0.57 ± 0.25 ng/g dw, COV(coefficient of variation) 값이 0.44이고, 붕어 근육에 축적된 TBBPA 농도가 0.66 ± 0.39 ng/g dw, COV = 0.59로서 하천 수계별 혹은 지점별 TBBPA 농도 사이에도 뚜렷한 편차가 나타나지 않았다. 섬진강에서 특별히 낮은 SJ② 지점을 제외하면 주요 하천별 퇴적토에서의 평균 농도는 0.59 ± 0.17 ng/g dw(COV=0.29)로서 매우 낮은 수준으로 비교적 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 붕어 근육에 축적된 TBBPA 농도도 하천별 평균값이 0.69 ± 0.10 ng/g lw(COV=0.14)로서 매우 낮은 수준으로 퇴적토에서보다 더 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 그리고 각 하천의 상류에서 하류로 이동하여도 각 매질에 축적된 TBBPA 농도가 증가하는 경향은 나타나지 않았다. 모든 지점에서 낮은 수준으로 비교

적 균일한 농도로 분포된 것은 TBBPA에 대한 특별한 점 오염원이 없는 환경에서 나타난 결과로 보인다. 붕어 근육과 인근 퇴적토에 축적된 TBBPA 농도 사이에는 결정계수(R^2) 값이 0.122로서 통계적으로 의미 있는 상관관계가 나타나지 않았다.

한편, 동일 시료에서 검출한 TBBPA 농도와 총 HBCDs 농도¹⁶⁾에 대한 결정계수(R^2)는 퇴적토에서 0.0936 그리고 붕어 근육에서는 0.0469로서 통계적으로 의미 있는 상관관계가 나타나지 않았다. TBBPA는 물에 대한 용해도가 HBCDs보다 훨씬 높기 때문에 수용액 상태로 이동하기가 쉬우며, 반면에 HBCDs는 증기압이 TBBPA보다 약 10^4 배 정도 높으므로 대기 중으로 이동되어 침적되는 경로가 더 중요한 것으로 설명되고 있다.²³⁾ 이 결과는 특별한 점 오염원이 없는 환경에서 두 물질 사이의 오염 경로가 동일하지 않음으로써 퇴적토와 붕어 근육에서의 두 BFR의 농도 사이에 서로 의미 있는 상관관계가 나타나지 않은 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 낙동강, 한강, 섬진강, 그리고 영산강 등 주요 하천에 서식하는 붕어와 붕어 채집 지점 인근의 퇴적토에 축적된 TBBPA 수준을 조사하였다. 붕어 근육과 퇴적토에서 각각 0.13-1.4 ng/g lw(평균 0.66, 중앙값 0.58 ng/g lw) 그리고 0.090~1.1 ng/g dw(평균 0.58, 중앙값 0.54 ng/g dw) 수준의 TBBPA가 검출되었다. 국내의 다른 지점에서 나타난 경향과 마찬가지로 우리나라에서도 매질에 상관 없이 사용량이 훨씬 작은 HBCDs보다 훨씬 낮은 농도로 검출되었다. 최대 농도는 국내외의 TBBPA에 대한 점 오염원이 있거나 대도시 인근의 지점에서 검출된 농도보다는 최대 200분의 1 (Czec의 Vltava 및 Labe강 민물고기) 혹은 9,000분의 1 (영국 Druham 카운티 하천 퇴적토) 정도 낮은 수준으로 검출되어 조사 대상이었던 주요 하천 유역에는 TBBPA의 점 오염원이 없는 것으로 보인다. 같은 지점에서 조사한 HBCDs 농도와의 통계적으로 의미 있는 상관관계가 나타나지 않아 두 물질의 오염 경로가 다른 것으로 보인다. 또한 TBBPA의 붕어 근육과 퇴적토에 축적된 농도 사이에도 의미 있는 상관관계가 나타나지 않았다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하

여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 고병열, 김은선, 박영서, “난연제”, 한국과학기술정보연구원(KISTI), **2002**.
- X. L. Zhang, X. J. Luo, S. J. Chen, J. P. Wu, and B. X. Mai, “Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers, tetrabromobisphenol A, and decabromodiphenylethane in river sediment from an industrialized region of South China”, *Environmental Pollution*, **2009**, 157, 1917-1923.
- M. Alae, P. Arias, A. Sjödin, and Å. Bergman, “An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release”, *Environment International*, **2003**, 29, 683-689.
- S. Harrad, C. A. de Wit, M. A-E. Abdallah, C. Bergh, J. A. Björklund, A. Covaci, P. O. Darnerud, J. de Boer, M. Diamond, S. Huber, P. Leonards, M. Mandalakis, C. Östman, L. S. Haug, C. Thomsen, and T. F. Webster, “Indoor contamination with hexabromocyclododecanes, polybrominated diphenyl ethers, and perfluoroalkyl compounds: an important exposure pathway for people?”, *Environmental Science and Technology*, **2010**, 44, 3221-3231.
- Z. Xie, R. Ebinghaus, R. Lohmann, O. Heemken, A. Caba, and W. Püttmann, “Trace determination of the flame retardant tetrabromobisphenol A in the atmosphere by gas chromatography-mass spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, **2007**, 584, 333-342.
- EU, European Union, “Communication from the Commission on the results of the risk evaluation and risk reduction strategies for the substances: sodium chromate, sodium dichromate and 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropylidenediphenol (tetrabromobisphenol A)”, *Official Journal of the European Union*, **2008**, C152, 11-20.
- A. S. Allard, M. Remberger, and A. H. Neilson, “Bacterial O-methylation of halogen-substituted phenols”, *Applied Environmental Microbiology*, **1987**, 53, 839-845.
- 녹색환경연구소, “브롬화 난연제의 국제적 규제동향과 대응방안 연구”, **2005**, p. 12.
- 환경부, “화학물질유량조사”, **2012**.
- European Union, “Risk Assessment Report TBBPA, Part II-Human Health”, **2006**.
- R. W. Hunziker, S. Gonsior, J. A. MacGregor, D. Desjardins, J. Ariano, and U. Friederich, “Fate and effect of hexabromocyclododecane in the environment”, *Organohalogen Compounds*, **2004**, 66, 2300-2305.
- H. G. Ni, and H. Zeng, “HBCD and TBBPA in particulate phase of indoor air in Shenzhen China”, *Science of Total Environment*, **2013**, 458, 15-19.
- M. J. He, X. J. Luo, L. H. Yu, J. P. Wu, S. J. Chen, and B. X. Mai, “Diastereoisomer and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in an aquatic environment in a highly industrialized area, South China: Vertical profile, phase partition, and bioaccumulation”, *Environmental Pollution*, **2013**, 179, 105-110.
- W. Wang, K. O. Abualhaja, A. G. Asimakopoulos, A. Covaci, B. Gevao, B. Johnson-Restrepo, T. A. Kumosani, G. Malarvannan, T. B. Minh, H. B. Moon, H. Nakata, R. K. Sinha, and K. Kannan, “A comparative assessment of human exposure to tetrabromobisphenol A and eight bisphenols including bisphenol A via indoor dust ingestion in twelve countries”, *Environment International*, **2015**, 83, 183-191.
- C. Thomsen, E. Lundanes, and G. Becher, “Brominated flame retardants in plasma samplers from three different occupational groups in Norway”, *Journal of Environmental Monitoring*, **2001**, 3, 366-370.
- 이수민, 김성욱, 정기호, “Distribution characteristics of hexabromocyclododecanes in crucian carp and sediment from the major rivers”, *Analytical Science & Technology*, **2014**, 27, 321-332.
- C. A. de Wit, “An overview of brominated flame retardants in the environment”, *Chemosphere*, **2002**, 46, 583-624.
- M. A. E. Abdallah, G. Pawar, and S. Harrad, “Evaluation of in vitro vs. in vivo methods for assessment of dermal absorption of organic flame retardants: A review”, *Environment International*, **2015**, 74, 13-22.
- K. W. George and M. M. Haeggblom, “Microbial O-methylation of flame retardant tetrabromobisphenol-A”, *Environmental Science & Technology*, **2008**, 42, 5555-5561.
- U. Sellström, and B. Jansson, “Analysis of tetrabromobisphenol A in a product and environmental samples”, *Chemosphere*, **1995**, 31, 3085-3092.
- I. S. Lee, H. Y. Kim, and J. E. Oh, “Brominated flame retardants in Korean river sediments, including changes in polybrominated diphenyl ether concentrations between 2006 and 2009”, *Chemosphere*, **2015**, 126, 18-24.
- S. Morris, C. R. Allchin, B. N. Zegers, J. J. H. Haftka, J. P. Boon, C. Belpaire, P. E. G. Leonards, S. P. J. Leeuwen, and J. Boer, “Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea

- estuaries and aquatic food webs”, *Environmental Science and Technology*, **2004**, 38, 5497-5504.
23. A. H. Feng, S. J. Chen, M. Y. Chen, M. J. He, X. J. Luo, and B. X. Mai, “Hexabromocyclododecane (HBCD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in riverine and estuarine sediments of the Pearl River Delta in southern China, with emphasis on spatial variability in diastereoisomer- and enantiomer-specific distribution of HBCD”, *Marine Pollution Bulletin*, **2012**, 64, 919-925.
 24. V. Hloušková, D. Lanková, K. Kalachová, P. Hrádková, J. Poustka, J. Hajšlová, and J. Pulkrabová, “Brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in sediments from the Czech aquatic ecosystem”, *Science of the Total Environment*, **2014**, 470, 407-416.
 25. ECB, “European union risk assessment report. 2,20,6,60-Tetrabromo-4,40-isopropylidenediphenol (tetrabromobisphenol-A or TBBP-A). Part II - human health. In: E.C.B. European Commission Directorate-General Joint Research Center, Institute for Health and Consumer Protection (Eds.)”, European Union Risk Assessment Report, **2006**, European Chemicals Bureau, United Kingdom.
 26. S. Harrad, M. A. Abdallah, N. L. Rose, S. D. Turner, and T. A. Davidson, “Current-use brominated flame retardants in water, sediment, and fish from English lakes”, *Environmental Science & Technology*, **2009**, 43, 9077-9083.
 27. V. Svihlikova, D. Lankova, J. Poustka, M. Tomaniova, J. Hajslova, and J. Pulkravova, “Perfluoroalkyl substances (PFASs) and other halogenated compounds in fish from the upper Labe River basin”, *Chemosphere*, **2015**, 129, 170-178.
 28. EFSA. European Food Safety Authority, “Scientific opinion on tetrabromobisphenol A (TBBPA) and its derivatives in food”, *EFSA Journal*, **2011b**, 9(12), 2477.
 29. C. J. van Leeuwen, and J. L. M. Hermens, “Risk assessment of chemicals: An introduction”, **1995**, Kluwer Academic Publishers: The Netherlands, 374 pp.
 30. G. ten Dam, O. Pardo, W. Traag, M. van der Lee, and R. Peters, “Simultaneous extraction and determination of HBCD isomers and TBBPA by ASE and LC-MSMS in fish”, *Journal of Chromatography B*, **2012**, 898, 101-110.
 31. H. J. Geyer, K. W. Schramm, P. O. Darnerud, M. Aune, E. A. Feicht, K. W. Fried, B. Henkelmann, D. Lenoir, P. Schmid, and T. A. McDonald, “Terminal elimination half-lives of the brominated flame retardants TBBPA, HBCD, and lower brominated PBDEs in humans”, *Organohalogen Compounds*, **2004**, 66, 3867-3872.
 32. T. A. Verslycke, A. D. Vethaak, K. Arijs, and C. R. Janssen, “Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands)”, *Environmental Pollution*, **2005**, 136, 19-31.
 33. V. Hloušková, D. Lanková, K. Kalachová, P. Hrádková, J. Poustka, J. Hajšlová, and J. Pulkrabová, “Occurrence of brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in fish from the Czech aquatic ecosystem”, *Science of the Total Environment*, **2013**, 461, 88-98.