

## 전국 주요 양식장 퇴적물과 양식생물 내 PBDEs와 대사체 분포

박시현 · 이인석<sup>†</sup> · 최민규 · 김정배

국립수산과학원 어장환경과

### Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers and their Metabolites in the Sediment and Organisms Collected from Korean Coastal Aquaculture Farms

Sihyeon Bak, In-Seok Lee<sup>†</sup>, Minkyu Choi, and Jeong-Bae Kim

Marine Environment Research Division, National Institute of Fisheries Science (NIFS), Busan 46083, Korea

Received August 23, 2017/Revised September 15, 2017/Accepted September 20, 2017

In this work, the concentrations of several polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and methoxylated BDEs (MeO-BDEs) in the sediment and organisms collected from aquaculture farms along the Korean coasts were evaluated in order to study their occurrence and distribution. The concentrations of the PBDE and MeO-BDE congeners were measured by using a high-resolution gas chromatograph coupled to a mass spectrometer based on selected ion monitoring. It was found that the concentrations of the PBDEs and MeO-BDEs in the sediment and organisms from the southern coasts were higher than those found in samples from the western and eastern coasts ( $p < 0.05$ ). Similar results were obtained for the persistent organic pollutants (POPs) such as polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), and dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs), indicating a similar contamination source or environmental behavior of these compounds. Relatively higher concentrations of PBDEs and MeO-BDEs were found in bivalves and urochordates as compared to those determined in seaweed, which could be related to their lipid contents. Deca-BDE and tetra-MeO-BDE were the predominant homologues of PBDE and MeO-BDE groups present in both the sediment and the organisms, respectively. Meanwhile, the concentration of MeO-BDEs appeared to be higher than that of PBDEs, which might be attributed to both the natural formation of MeO-BDEs in the marine ecosystem and the transformation of PBDEs to MeO-BDEs.

**Key words:** PBDEs, MeO-BDEs, Metabolite, Brominated flame retardant, Aquaculture

## 1. 서 론

브롬계난연제(Brominated flame retardants, BFRs)인 폴리브롬화디페닐에테르(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)는 penta-, octa-, deca-BDE의 제품형태로 생산되어 화재 발생시 지연을 위한 첨가제로서 전기전자제품, 플라스틱, 섬유 등에 널리 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 물리 화학적 특성상 쉽게 분해되지 않고 지속성이 강해 환경 중 널리 분포하고 있으며, 생물농축성 또한 높다<sup>2,3)</sup>. PBDEs는 생태계 및 인간의 건강에 독성(생식 및

성장 장애, 신경독성, 돌연변이, 간독성, 갑상선 장애, 발암 등)을 일으킨다고 보고되며<sup>2,3)</sup>, 이에 유럽연합에서는 penta-, octa-BDE를 함유한 제품의 생산 및 사용을 금지하였다. 2017년 현재 deca-BDE도 POPs로 지정되어 관리 및 규제대상이 되었으나, 규제되기 전 생산 및 사용된 난연제로 인한 오염에 대한 조사가 필요하며<sup>4)</sup>, PBDEs에 대해 해수, 퇴적물, 생물 및 인간 체내의 잔류농도와 위해성 연구가 진행되고 있다<sup>2,5,6)</sup>. 또한, 최근 PBDEs의 대사산물인 Hydroxylated BDEs(HO-BDE) 및 Methoxylated BDEs(MeO-BDE)의 경우, 모체인

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

PBDEs보다 더 높은 생물축적과 잠재적 독성을 가진다고 보고되고 있으나, 다양한 매체 및 생물에 대한 연구는 부족한 실정이며<sup>7,8)</sup>, 국내 연구의 경우 더욱 미비하다. 따라서, PBDEs의 위해성에 대한 명확한 원인 규명을 위해서는 브롬계 난연제 물질뿐 아니라 변환 산물에 대한 연구도 함께 병행되어야 한다고 판단된다. 이에 본 연구는 전국 주요 양식 어장 퇴적물과 생물 내 PBDEs와 MeO-BDEs의 잔류수준 및 경향성을 파악하여 향후 국내 연안 어장의 PBDEs 및 대사체 조사에 대한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 조사 정점 및 시료 채취

국내 연안 주요 양식 어장 내 퇴적물과 양식생물에 잔류하는 PBDEs와 MeO-BDEs의 농도와 분포특성을 파악하고자, 2015년 조사해역 내 어장 인근에서 퇴적물 54정점, 29개 정점의 어장에서 양식생물 32개체 해조류(미역, 다시마, 김), 패류(참굴, 담치, 꼬막, 바지락, 새조개, 가리비) 및 피낭류(우렁챙이)를 채취했다. 서해(한강 하구-곰소만), 남서해(함평 연안-섬진강 하구), 남해(진주만-거제도 남안), 남동해(진해만-부산 연안) 및 동해(구룡

포 연안-강원도 고성 연안)가 조사대상 어장이다. 퇴적물 시료는 van Veen grab sampler를 이용하여 표층(깊이 2 cm)을 채취하였으며, 생물 시료의 경우, 해조류는 개체별 5 kg 이상, 패류 및 피낭류의 경우 개체별 30개 이상을 채취해 가식부만 분리하여 사용하였다. 채취한 퇴적물과 생물 시료는 즉시 실험실로 운반 후 -20°C에서 분석 전까지 냉동 보관하였다.

### 2.2. 시료전처리 및 기기분석

본 연구의 PBDEs분석은 선행연구<sup>9)</sup> 방법을 참고하고 일부 수정하여 적용하였다. PBDEs 분석 후, 시료를 다시 유도체화하여 MeO-BDEs를 분석하였으며 그 전처리 방법과 분석방법은 Fig. 1에 나타내었다. 생물 시료의 경우 균질화한 가식부를 알칼리 분해하여 액-액 추출하였으며, 퇴적물은 동결건조 후 Dionex-ASE 350 system (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)을 활용하여 추출하였다. 농축 후, PBDEs 정제용 내부표준물질(MBDE-MXE, Wellington laboratories, Guelph, ON, Canada)을 퇴적물 시료와 생물 시료에 50 µL (20 pg/µL), 100 µL (20 pg/µL)를 각각 주입 후 다층 실리카겔 칼럼으로 정제하였으며, 용출액은 농축한 후 실리지 첨가용 내부표준물질(BDE-CVA-EISS, Wellington

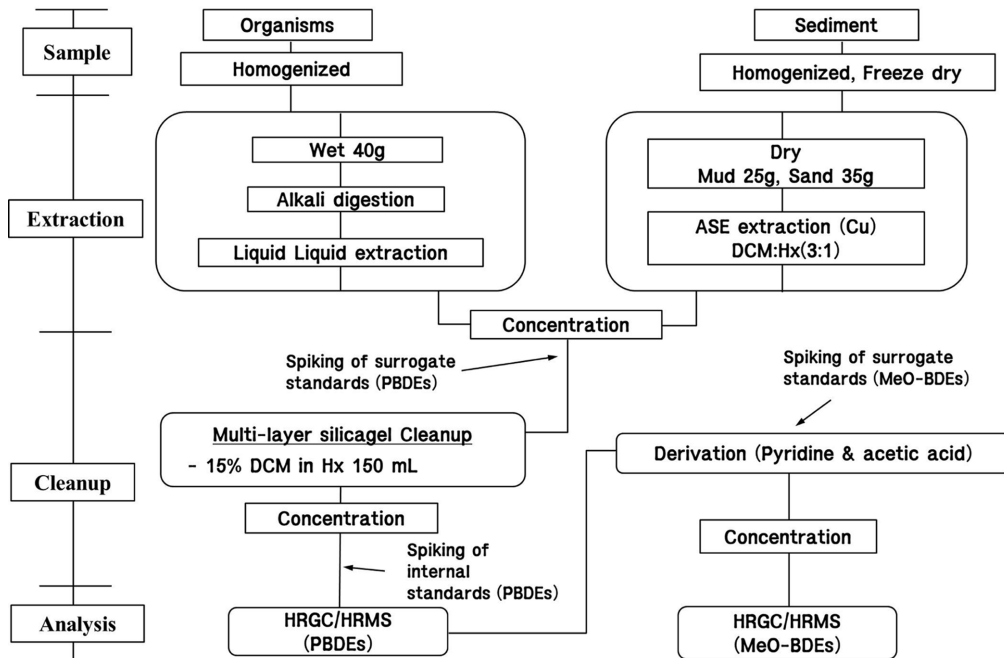


Fig. 1. Analytical procedures of PBDEs and MeO-BDEs for sediments and organisms in this study.

laboratories)을 퇴적물과 생물 시료에 각각 10 µL (200 pg/µL)과 20 µL (200 pg/µL)를 주입한 후 기기분석하였다. PBDEs 분석이 끝난 시료에 대사체 분석을 위한 내부표준물질(M6HBDE47+M6PHBDE100, Wellington laboratories)을 퇴적물 및 생물 시료에 100 µL (500 pg/µL)로 동일하게 주입 후 Pyridine(Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA)과 Acetic anhydride(Daejung, Korea)으로 유도체화시킨 후 기기분석하였다.

기기분석은 HRGC/HRMS(High resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry, JMS-800D, JEOL, Tokyo, Japan)를 사용하였으며, 전자충격 이온화법으로 분해능 10,000 이상(10% valley 기준)의 고분해능에서 분석했다. 대상물질에 따른 기기분석조건을 Table 1에 나타내었으며, 분석 후 JEOL Diok 4.0 (JEOL) 소프트웨어를 이용하여 정량하였다.

**2.3. 정도관리**

PBDEs 24종, MeO-BDEs 8종이 분석 대상 물질이며, 정량 시 동족체마다 2개의 선택 이온을 사용하여 내부표준법으로 정량하였다. 또한, 선택 이온의 피크(peak)와 체류시간이 크로마토그램 상의 것과 같으며, 선택 이온과 동위체의 면적 비가 ±15% 이내의 오차범위를 가지는 것으로 하였다. 검출한계는 S/N 비 3 이상으로 하였으며, S/N 비가 3 미만의 값은 ND(불검출)로 표시하였다. 용매나 초차로부터 방해물질 및 오염을 확인하기 위해 10개 시료마다 1개씩 바탕 시료(blank sample)를 동

시 분석하였다. PBDEs 내부표준물질의 평균 회수율은 25~57%의 범위로 나타나 USEA Method 1614에서 제시한 25~150% (tri~hepta-BDEs), 20~200% (deca-BDE)를 만족하였다. 반면, MeO-BDEs의 경우 실제시료에서 내부표준물질의 회수율을 확인하지는 않았으나, 분석법 정립 시 실제시료에 대한 표준물질 첨가실험(n=3)에서 70~100% 범위의 안정적인 회수율을 확인하였다.

또한 시료 추출과정에서 내부표준물질을 주입하지는 않았지만, 추출과정 중 대상물질의 손실과 분석과정 전체의 정확성을 설명하기 위해 인증표준물질(CRM) 및 표준참조물질(SRM) 분석을 별도로 수행하였다. 퇴적물 시료에 대해서는 WMS-01(Wellington laboratories), SRM1944(NIST, Gaithersburg, MD, USA)를 생물 시료에 대해서는 WMF-01(Wellington laboratories)을 사용하여 분석하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

**2.4. 통계분석**

해역별 PBDEs와 MeO-BDEs 농도분포의 정규성(Normality)과 등분산성(Homogeneity of variance)을 평가하기 위해 Shapiro-Wilk test와 Bartlett test를 수행하였다<sup>10</sup>. 해역, 매체, 대상물질의 유의한 농도차이는 Mann-Whitney U test를 적용하여 평가하였다. 통계적 유의성은 유의계수(p) 0.05 이하로 하였으며, 통계분석을 수행하기 위해 SPSS 14.0K (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하였다.

**Table 1.** Instrumental conditions of HRGC/HRMS for PBDEs and MeO-BDEs

Item	Condition		
	Mono- to hepta- BDEs	Octa- to deca- BDEs	MeO-BDEs
Capillary column	DB-5MS, 15 m × 0.25 mm × 0.10 µm		ZB-5HT, 15 m × 0.25 mm × 0.10 µm
Carrier gas	He (99.9999%) at 1.0 mL/min		
Front inlet temperature	310°C	280°C	250°C
Injection	Splitless		
Oven program	Run time: 27 min 110°C (5 min) - 40°C/min - 200°C (5 min) - 10°C/min - 320°C (2.75 min)	Run time: 15 min 100°C (1 min) - 25°C/min - 320°C (5 min)	Run time: 16 min 110°C (1 min) - 20°C/min - 220°C (1 min) - 12°C/min - 310°C (1 min)
Interface temperature	300°C	270°C	270°C
Ion source temperature	300°C	270°C	250°C
Ion source voltage	30~38 eV		
Ionizing current	500~600 µA		
Accel. voltage	10 kV		
Ionization	EI positive		
Detection	Selected ion monitoring		
Mass resolution	> 10,000		

**Table 2.** The certified/standard reference concentrations in WMS-01 and NIST 1944 and the analysis results using our analytical method of this study (n=3)

	Congener	Certified/standard value (pg/g)	Analysis result (n=3, pg/g)	Accuracy (%)
WMS-01	PBDE 28	3,124 ± 290	2,980 ± 320	95.4
	PBDE 47	12,320 ± 24,800	11,500 ± 2,600	93.3
	PBDE 99	37,500 ± 4,220	35,100 ± 2,910	93.6
	PBDE 100	35,870 ± 14,500	33,200 ± 7,200	92.6
	PBDE 153	17,040 ± 8,000	15,800 ± 4,100	92.7
	PBDE 154	1,970 ± 2,880	1,970 ± 360	97.0
	PBDE 183	532 ± 400	510 ± 120	95.9
SRM 1944	PBDE 47	1,720 ± 280	1,580 ± 90	91.9
	PBDE 99	1,980 ± 260	1,870 ± 110	94.4
	PBDE 100	447 ± 27	423 ± 15	94.6
	PBDE 153	6,440 ± 370	6,110 ± 250	94.9
	PBDE 154	1,060 ± 80	981 ± 30	92.5
	PBDE 183	31,800 ± 100	30,200 ± 70	95.0
	PBDE 206	6,200 ± 1,000	5,810 ± 320	93.7
	PBDE 209	93,500 ± 4,400	90,200 ± 2,900	96.5

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PBDEs 잔류농도

전국 주요 어장에서 채취한 퇴적물과 양식생물 PBDEs의 이성질체 잔류농도를 Table 3과 4에 나타내었다. 퇴적물에서 검출된 총 PBDEs 농도 범위는 동해 2,200~22,000 pg/g dw(평균 8,300 pg/g dw), 남동해 120~24,000 pg/g dw(평균 10,800 pg/g dw), 남해 2,300~25,000 pg/g dw(평균 8,200 pg/g dw), 남서해 86~29,000 pg/g dw(평균 4,500 pg/g dw) 및 서해 308~10,200 pg/g dw(평균 3,600 pg/g dw)으로 검출되어 조사해역 중 서해, 남서해에 비해 동해, 남동해 및 남해의 농도가 상대적으로 높았으며, 그중 남동해의 평균값이 가장 높았다( $p < 0.05$ ). 모든 해역의 퇴적물에서 BDE209의 평균농도가 3,600~10,800 pg/g dw로 이성질체 중 가장 높았다(Table 3). 이는 퇴적물 PBDEs 잔류농도에 대한 기존의 연구와 유사한 결과로 사용량이 많은 BDE209가 퇴적물에 고농도로 잔류하고 있다는 것을 보여준다<sup>9,11</sup>).

양식생물 내 총 PBDEs 농도 범위는 동해 52~670 pg/g ww(평균 270 pg/g ww), 남동해 20~1,200 pg/g ww(평균 370 pg/g ww), 남해 87~1,500 pg/g ww(평균 530 pg/g ww), 남서해 3.5~500 pg/g ww(평균 160 pg/g ww) 및 서해 44~110 pg/g ww(평균 73 pg/g ww)로 나타나 조사해역 중 동해, 남동해, 남해 및 남서해에 비해 서해가 상대적으로 농도가 낮았다. 퇴적

물과 마찬가지로 모든 해역의 양식생물에서 BDE209가 20~280 pg/g ww로 전체 PBDEs 이성질체 중 가장 높았으며, BDE47의 평균농도가 7.7~40 pg/g ww로 나타나 고분자 BDE 다음으로 높은 값을 보였다(Table 4). 일반적으로 해양 생물 내 PBDEs 잔류농도 조사에선 수층에 함유량이 많은 BDE47의 농도가 가장 높게 나타나지만<sup>5,12</sup>, 이미패류 및 기타생물에서 BDE209의 농도가 가장 높게 나오기도 한다<sup>13,14</sup>. 생물 시료에서 DBE 209가 높게 나오는 이유는 해감을 했음에도 생물 내장에 입자가 존재하였거나<sup>9</sup>, 패류를 비롯한 여과 습식을 하는 해양생물의 경우, 먹이를 섭취하는 과정 중 부유물 및 퇴적물에 흡착된 오염물질을 섭취함으로써 BDE209의 농도가 높게 나타날 수가 있다<sup>15</sup>).

해역별 PBDEs 잔류농도 분석결과 퇴적물과 양식생물 모두 서해, 남서해에 비해 남해, 남동해 및 동해에서 채취한 시료가 높게 나타났으며(Fig. 2), 그중 진해, 통영, 부산 연안인 남동해의 오염도가 가장 높게 측정되어( $p < 0.05$ ) 기존 환경유래오염물질(다이옥신류, 피씨비류 등)과 유사하게 산업시설, 해양 방류구와 같은 오염원의 영향을 받는 것으로 판단된다<sup>11,16</sup>).

#### 3.2. MeO-BDEs 잔류농도

퇴적물과 양식생물의 대사체 이성질체의 잔류농도를 Table 3와 4에 나타내었다. 해역별 퇴적물의 총 MeO-BDEs 농도 범위는 동해 13~220 pg/g dw(평균 84 pg/g dw), 남동해 71~650 pg/g dw(평균 230 pg/g dw), 남

**Table 3.** Concentrations of PBDE and MeO-BDE congeners (pg/g dw) in sediments from aquaculture farms along the Korean coasts

Sampling station		East coast (n=6)		South East coast (n=15)		South coast (n=8)		South West coast (n=15)		West coast (n=10)	
		Coast of Guryongpo to Gosung in Gangwondo		Jinhae bay to Coast of Busan		Jinju Bay to South coast of Geoje		Coast of Hampyeong to Estuary of Seomjin river		Estuary of Han river to Gomso Bay	
PBDEs	Congener	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
Tri	BDE 17	2.8-10.3	5.9	ND*-19	4.6	0.7-3.2	1.5	ND-4.2	0.6	ND-14	3.2
	BDE 28	1.3-6.1	3.7	ND-6.2	2.6	0.6-3.6	2.3	ND-1.6	0.3	ND-3.6	1.2
Tetra	BDE 47	17-70.6	39	ND-140	31	6.3-26	18	1.3-16	4.0	1.1-34	11.9
	BDE 49	8.6-35	20	ND-67	14	2.7-11	6.4	0.2-15	2.6	ND-34	8.9
	BED 66	0.7-5.0	2.7	ND-23	2.8	0.2-1.6	1.0	ND-2.0	0.3	ND-2.6	1.0
	BED 71	ND	ND	ND-7.4	1.0	ND-11	2.1	ND-1.2	0.2	ND-0.4	0.0**
	BED 77	ND-0.9	0.2	ND-1.1	0.3	ND-0.2	0.0	ND-0.4	0.1	ND-0.2	0.0
Penta	BED 85	0.4-5.5	1.7	ND-13	2.4	ND-2.7	0.8	ND-1.7	0.2	ND-1.9	0.8
	BED 99	18-83	40	ND-210	49	1.4-45	13	0.6-15	4.2	ND-32	12.2
	BDE 100	6.1-15	16	ND-26	7.2	0.5-4.3	2.8	ND-5.8	0.8	ND-7.8	2.0
	BDE 119	1.8-7.5	5.2	ND-12	2.7	0.6-2.7	1.4	ND-8.8	1.2	ND-3.4	1.0
Hexa	BDE 126	ND	ND	ND-1.2	0.3	ND	ND	ND-1.5	0.2	ND	ND
	BDE 138	ND-9.5	1.9	ND-18	3.9	ND-1.6	0.4	ND-27	2.1	ND	ND
	BDE 153	7.1-42	18	ND-120	23	1.8-55	12	0.6-540	42	ND-8.1	2.6
	BDE 154	5.5-25	16	ND-67	17.0	2.0-13	6.9	ND-110	9.9	ND-6.7	2.3
Hepta	BDE 156	ND-4.9	2.0	ND-20	3.5	ND-2.4	1.4	ND-12	1.2	ND-1.1	0.3
	BDE 183	7.0-170	66	ND-620	120	18-59	34	2.9-8,600	620	ND-14	6.2
	BDE 184	1.1-18	6.7	ND-20.2	5.5	2.9-16	6.4	ND-62	6.8	ND-4.4	1.7
Octa	BDE 191	0.9-20	6.5	ND-30	10.1	2.7-12	5.9	ND-27	5.6	ND-6.4	1.9
	BDE 196	10-56	28	ND-390	80.5	12-180	62	ND-2,200	160	ND-104	20.5
Nona	BDE 197	4.9-87	39	ND-370	84	11-67	29	ND-3,400	250	ND-63	16
	BDE 206	120-1,300	520	23-3,400	1,005	190-1,300	670	ND-870	210	ND-760	330
Deca	BDE 207	70-800	340	43-2,700	804	120-660	340	16-2,800	340	34-520	208
	BDE 209	1,600-20,000	7,200	48-25,000	8,500	2,000-22,000	7,000	61-10,000	2,900	220-8,700	3,000
Total PBDEs		2,200-22,000	8,300	120-24,000	10,800	2,300-25,000	8,200	86-29,000	4,500	308-10,200	3,600
MeO-BDEs	Congener	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
Tetra	2'-MBDE68	ND-39	12	7.8-98	50	40-130	74	ND-33	13	ND-21	3.8
	6-MBDE47	13-130	51	8.1-530	170	220-620	420	7.0-160	78	ND-130	35
	5-MBDE47	ND	ND	ND-20.7	2.3	ND-73	18	ND	ND	ND	ND
	4'-MBDE49	ND	ND	ND-20	1.9	ND-30	5.0	ND	ND	ND	ND
Penta	5'-MBDE100	ND	ND	ND-37	4.9	ND-47	15	ND	ND	ND	ND
	4'-MBDE103	ND	ND	ND-26	3.9	ND-150	25	ND	ND	ND	ND
	5'-MBDE99	ND-83	14	ND-38	2.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4'-MBDE101	ND-46	7.6	ND-30	2.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total MeO-BDEs		13-220	84	71-650	230	210-1,030	560	7.0-190	91	ND-150	38

\*ND: not detected. \*\*Values are expressed as two significant digits.

해 210~1,030 pg/g dw(평균 560 pg/g dw), 남서해 7.0~190 pg/g dw(평균 91 pg/g dw) 및 서해 불검출~

150 pg/g dw(평균 38 pg/g dw)로 나타나 조사해역 중 동해, 남서해 및 서해보다 남동해와 남해의 농도가 상대

**Table 4.** Concentrations of PBDE and MeO-BDE congeners (pg/g ww) in organisms from aquaculture farms along the Korean coasts

		<i>East coast</i> (n=3)		<i>South East coast</i> (n=11)		<i>South coast</i> (n=6)		<i>South West coast</i> (n=8)		<i>West coast</i> (n=4)	
Organisms species		<i>H. roretzi</i> <sup>a</sup> <i>P. yessoensis</i> <sup>b</sup>		<i>C. gigas</i> <sup>c</sup> <i>L. japonica</i> <sup>j</sup> <i>M. edulis</i> <sup>d</sup> <i>U. pinnatifida</i> <sup>h</sup>		<i>C. gigas</i> <sup>c</sup> <i>H. roretzi</i> <sup>a</sup>		<i>A. broughtonii</i> <sup>e</sup> <i>A. granosa</i> <sup>f</sup> <i>C. gigas</i> <sup>c</sup> <i>M. edulis</i> <sup>d</sup> <i>P. tenera</i> <sup>i</sup> <i>U. pinnatifida</i> <sup>h</sup>		<i>T. philippinarum</i> <sup>g</sup>	
PBDEs	Congener	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
Tri	BDE 17	ND*	ND	ND-16	5.5	4.0-8.7	6.3	ND-6.8	1.4	1.8-5.3	3.6
	BDE 28	ND-0.6	0.2	ND-14	4.8	3.3-7.5	5.3	ND-8.1	1.5	ND-2.3	1.0
Tetra	BDE 47	4.9-15	8.7	ND-106	36	31-64	40	ND-28	7.7	12-30	17
	BDE 49	5.0-7.6	6.5	ND-33	15	17-24	20	ND-14	4.1	10.2-24	15.2
	BED 66	ND	ND	ND-13	1.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	BED 71	ND-0.8	0.4	ND-5.7	2.7	1.6-4.9	2.7	ND-2.1	0.3	ND-0.9	0.4
	BED 77	ND	ND	ND-0.9	0.2	ND-1.3	0.4	ND-0.5	0.1	ND	ND
Penta	BED 85	ND-3.4	1.1	ND-37	12	2.0-24	10	ND-14	6.9	ND-2.5	0.6
	BED 99	ND-1.2	0.8	ND-2.7	0.3	ND-5.3	2.1	ND-1.1	0.1	1.0-1.7	1.3
	BDE 100	ND-1.1	0.4	ND-4.1	0.7	ND-2.5	1.0	ND	ND	ND	ND
	BDE 119	4.8-11	7.8	ND-90	21	4.0-49	17	ND-11	2.0	3.9-7.7	5.1
Hexa	BDE 126	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	BDE 138	ND	ND	ND-1.3	0.1	ND-2.5	0.4	ND-1.3	0.2	ND	ND
	BDE 153	4.3-7.7	5.9	ND-14	4.0	ND-20	4.2	ND-4.8	1.0	ND-2.1	1.4
	BDE 154	6.4-13	9.7	ND-17	8.8	6.8-23	12.6	ND-14	2.6	1.7-8.1	4.7
Hepta	BDE 156	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	BDE 183	1.8-20	11	ND-24	7.8	ND-50.3	10.0	ND-12	3.9	ND-6.0	3.0
	BDE 184	ND-5.1	1.9	ND-5.6	0.8	ND-9.7	2.0	ND-2.6	0.6	ND	ND
Octa	BDE 191	ND-4.5	1.5	ND-6.8	1.1	ND-12	2.7	ND-6.3	1.7	ND-1.6	0.4
	BDE 196	ND	ND	ND-30	5.9	ND-697	11	ND	ND	ND	ND
Nona	BDE 197	ND	ND	ND	ND	ND-57	9.6	ND	ND	ND	ND
	BDE 206	ND	ND	ND	ND	ND-130	22	ND	ND	ND	ND
Deca	BDE 207	ND-687	22.7	ND-140	40	ND-250	69	ND	ND	ND	ND
Total PBDEs		52-670	270	20-1,200	370	87-1,500	530	3.5-500	160	44-110	73
MeO-BDEs	Congener	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
Tetra	2'-MBDE68	96-500	240	3.1-880	220	101-1,600	509	ND-1,400	440	30-540	200
	6-MBDE47	580-2,900	1400	6.8-1,800	620	107-4,080	1,500	17-5,800	1,600	80-580	270
	5-MBDE47	8.1-58	26	ND-130	29	ND-140	30	ND-250	64	ND-20	6.5
	4'-MBDE49	3.7-24	11	ND-87	18	ND-84	20	ND-170	39	ND-11	3.8
Penta	5'-MBDE100	ND-29	9.7	ND-28	5.1	ND-27	11	ND-68	20	ND-55	16
	4'-MBDE103	ND-101	34	ND-26	2.4	ND-70	23	ND-98	27	ND-43	14
	5'-MBDE99	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4'-MBDE101	ND	ND	ND	ND	ND-26	4.3	ND	ND	ND-79	19.8
Total MeO-BDEs		700-3,600	1,700	11-3,000	890	270-6,600	2,100	18-7,400	2,200	110-1,300	530

\*ND: not detected. \*\*Values are expressed as two significant digits.

Urochordata: <sup>a</sup>*Halocynthia roretzi*; Bivalve: <sup>b</sup>*Patinopecten yessoensis*, <sup>c</sup>*Crassostrea gigas*, <sup>d</sup>*Mytilus edulis*, <sup>e</sup>*Anadara broughtonii*, <sup>f</sup>*Anadara granosa*, <sup>g</sup>*Tapes philippinarum*; Seaweed: <sup>h</sup>*Undaria pinnatifida*, <sup>i</sup>*Pyropia tenera*, <sup>j</sup>*Laminaria japonica*.

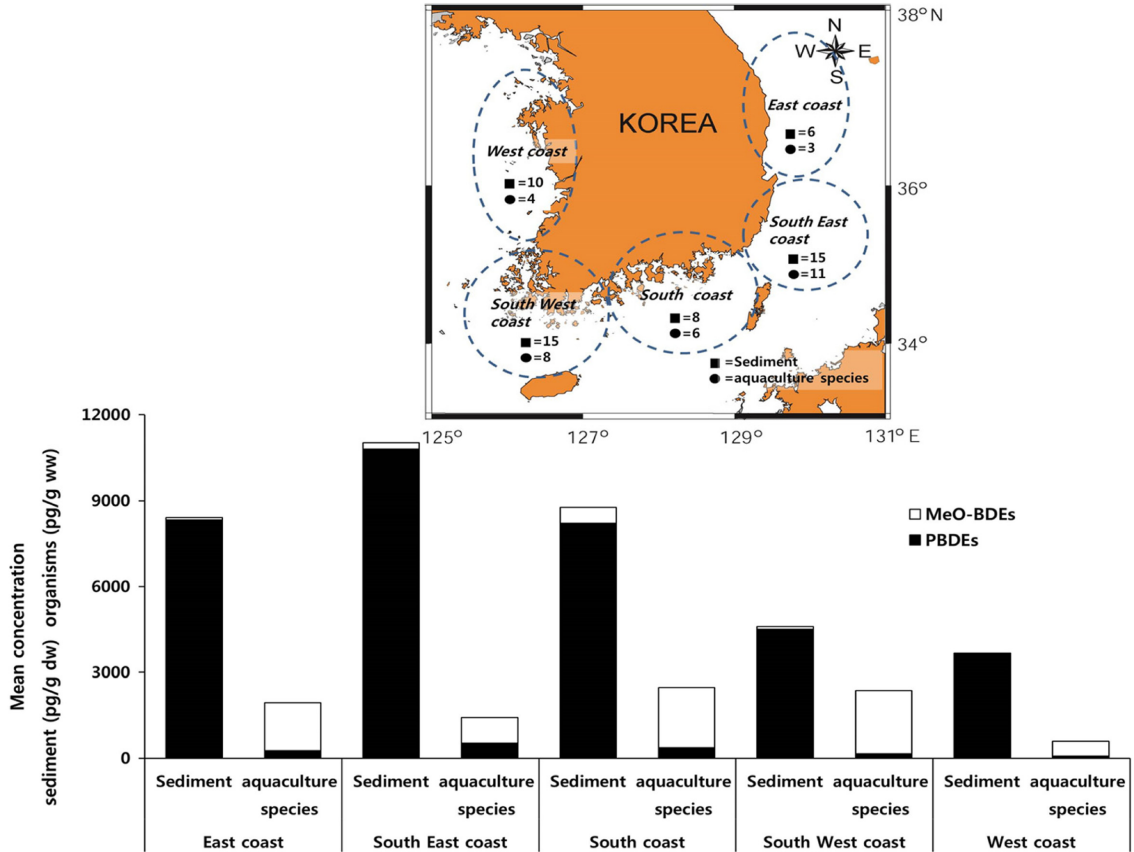


Fig. 2. Sampling sites and mean concentrations of PBDEs and MeO-BDEs in sediments and organisms collected from aquaculture farms along the Korean coasts.

적으로 높았으며, 그중 남해의 평균값이 가장 높았다( $p < 0.05$ )(Table 3). 반면 생물에서 검출된 대사체의 농도 범위는 동해 700~3,600 pg/g ww(평균 1,700 pg/g ww), 남동해 11~3000 pg/g ww(평균 890 pg/g ww), 남해 270~6,600 pg/g ww(평균 2,100 pg/g ww), 남서해 18~7,400 pg/g ww(평균 2,200 pg/g ww) 및 서해 110~1,300 pg/g ww(평균 530 pg/g ww)으로 나타나 조사해역 중 남동해, 서해보다 동해, 남해 및 남서해의 농도가 상대적으로 높았다( $p < 0.05$ )(Table 4).

MeO-BDEs 이성질체 측정 결과, 퇴적물과 생물 모두 6-MBDE47과 2'-MBDE68이 높았으며, 퇴적물은 6-MBDE47의 평균농도가 35~420 pg/g dw, 2'-MBDE68의 경우 3.8~74 pg/g dw로 각각 나타났다. 양식생물의 경우 6-MBDE47의 농도 범위가 270~1,600 pg/g ww, 2'-MBDE68은 200~509 pg/g ww의 값을 보였다. 국외 선행연구에서 퇴적물 내 대사체 농도가 불검출이었으나

<sup>17)</sup>, 본 연구에서는 모든 해역에서 MeO-BDEs가 검출되었다. 아패류 및 포유류를 대상으로 한 선행연구에서 6-MBDE47과 2'-MBDE68이 모두 높게 나타나 이 두 이성질체가 대사체의 주요 연구 대상임을 확인할 수 있었으며<sup>17,18)</sup>, 퇴적물과 양식생물 모두 MeO-BDEs가 서해를 제외한 모든 해역에서 높게 나타나 PBDEs와 유사한 결과를 보여 이것은 대사체의 거동 및 축적과 PBDEs의 관련성을 나타낸다고 판단된다(Fig. 2).

### 3.3. 퇴적물과 양식생물 비교

조사해역 양식장 퇴적물과 양식생물의 대상물질별 총 잔류량을 비교한 결과, 퇴적물의 총PBDEs 값(평균 7,070 pg/g dw)이 생물(평균 300 pg/g ww)에 비해 높게 나타난 반면, 총 MeO-BDEs의 경우 양식생물(평균 1,500 pg/g ww)이 퇴적물(평균 190 pg/g dw)보다 높은 값을 보였다( $p < 0.05$ ). 각 이성질체의 농도 비교에서도

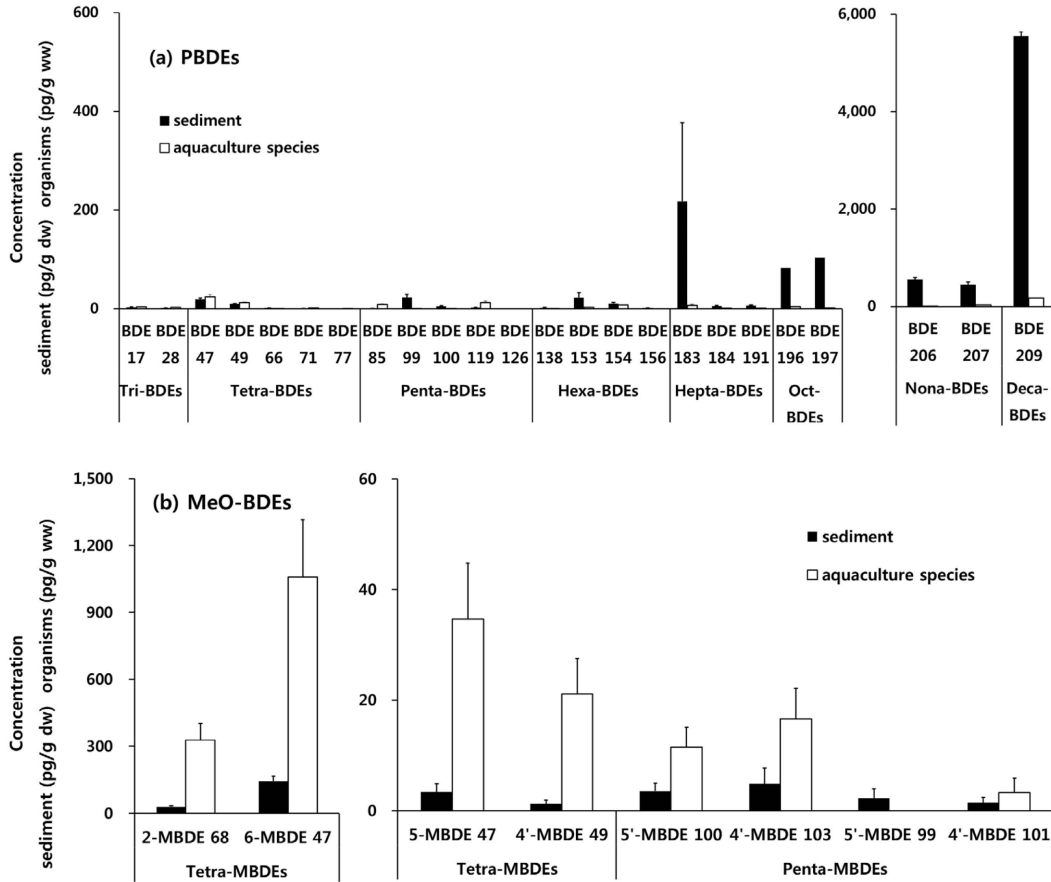


Fig. 3. Concentrations of (a)PBDE and (b)MeO-BDE congeners in sediments and aquaculture species from coastal aquaculture farms. (The error bars show the standard deviations).

PBDEs의 경우, BDE47과 49 등 소수의 저분자를 제외한 모든 이성질체 값이 양식생물보다 퇴적물이 높았으며, 특히 BDE209가 가장 큰 농도 차이를 보였다(Fig. 3). 반면, MeO-BDEs 비교에선 5'-MBDE99를 제외한 모든 이성질체가 퇴적물보다 생물에서 높은 값을 나타내었다(Fig. 3). 이것은 오염물질에 대한 환경 매체별 특이성을 나타내는 결과이며 PBDEs 흡착률은 생물과 비교하면 퇴적물에 더 높고, MeO-BDEs는 퇴적물보다 생물체에 축적률이 높다는 것을 보여준다.

환경 내 분포하고 있는 PBDEs 중 Deca-DBE가 90% 이상을 차지하고 있으며, 고분자인 화합물의 특성에 의해 생물에 비해 퇴적물에 흡착률이 높아 퇴적물의 총 PBDEs의 값이 생물보다 높게 나타나게 된다<sup>9,11</sup>. 반면, 퇴적물과 비교하여 생물 MeO-BDEs 농도가 높게 나오는 이유는 대사체의 자연 발생 이외에도 생물 내에

서 변환 및 생성이 된다는 것을 나타낸다고 추정된다. 대사체의 생물체 내 발생은 크게 Debromination, Hydroxylation 및 Methoxylation 세 가지로 분류할 수 있으며, 이 세 가지 기작은 서로 상호작용하여 대사체를 생성한다<sup>19,20</sup>. BDE209가 생물에 축적되면 생체 내에서 분해되어 Debromination되고 BDE47, 28, 154, 99 등이 생성된다<sup>19,21</sup>. 이 저 브로민화 물질들은 Hydroxylation되거나 Methoxylation되어 OH-BDEs 또는 MeO-BDEs로 변환되고 이 대사체들은 서로 상호전환하며 생물체 내에 축적된다<sup>17,19,20</sup>. 따라서 이와 같은 생체 내 대사체 생성 작용들에 의해 퇴적물보다 생물 내에서 MeO-BDEs의 값이 높게 측정되었다고 판단된다.

한편, 대상물질의 조성비를 알아본 결과 PBDEs의 경우, 퇴적물에서 BDE 209, 206, 207이 각각 78.5%, 7.9%, 6.29%로 총 PBDEs 농도의 90% 이상을 차지하

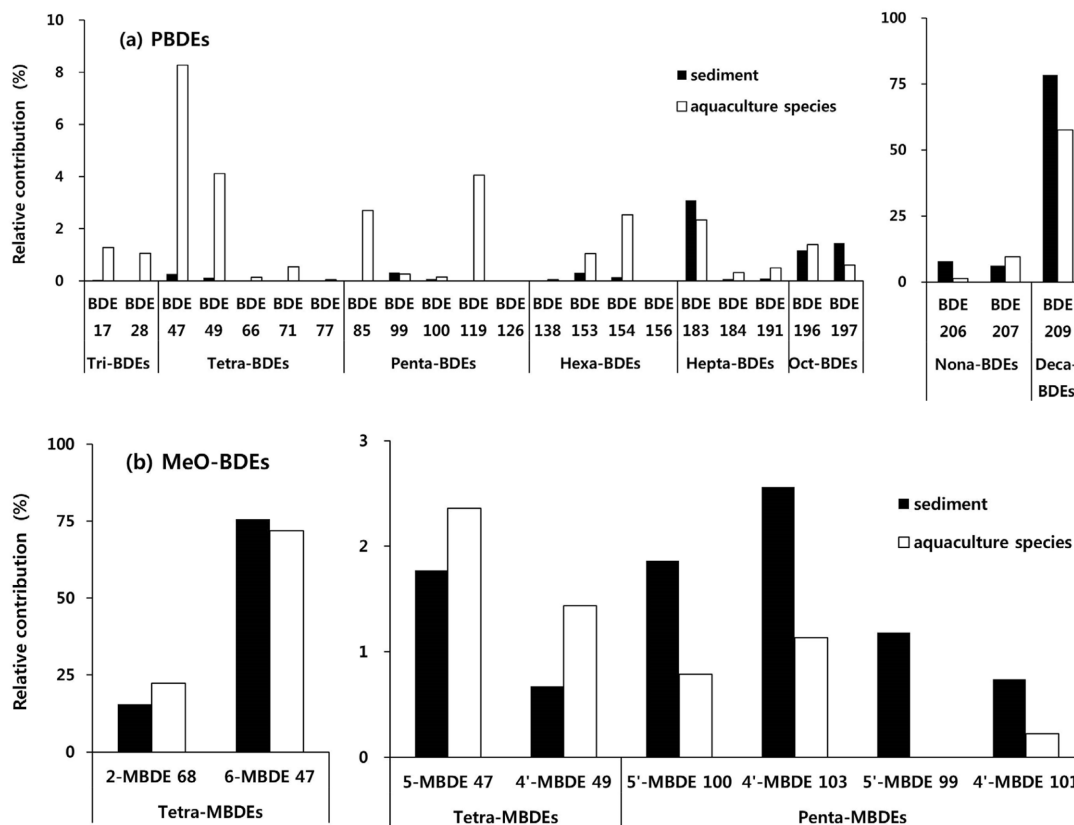


Fig. 4. Relative contribution of (a)PBDEs and (b)MeO-BDE congeners in sediments and aquaculture species from coastal aquaculture farms along the Korean coasts.

Table 5. Comparisons of Lipid, PBDEs and MeO-BDEs concentration in aquaculture species

Species	n	Lipid (g/g dw)		PBDEs (pg/g ww)		MeO-BDEs (pg/g ww)	
		Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Seaweed	6	1.06	0.33	80	70	30	20
Bivalve	22	7.9	0.68	310	370	1,900	2,100
Urochordata	4	6.7	1.0	590	660	1,500	1,800

SD: Standard deviation

며 Deca-, Nona-BDE가 주요 화합물로 나타났으며, 어장 생물에서는 BDE 209, 207, 47이 각각 57.6%, 9.6%, 8.3%로 나타났다(Fig. 4). 퇴적물과 양식생물 모두 고-브롬화 PBDEs 화합물(Deca-, Nona-BDE)이 다른 이성질체에 비해 높은 분포도를 보였으며, 이 결과는 퇴적물과 이미패류를 대상으로 한 PBDEs 연구 결과와 유사하게 나타났다<sup>9,11,22</sup>.

대사체의 분포도 분석 결과 퇴적물과 생물 모두 6-MBDE47이 70% 이상, 2'-MBDE68이 15% 이상의 기

여도를 보였으며, 퇴적물과 생물 간의 조성비 차이는 보이지 않았다.

### 3.4. 양식생물의 종별 비교

본 연구에 사용된 양식생물은 해조류, 패류 및 피낭류이며 PBDEs 분석결과 각각 평균농도가 80 pg/g ww, 306 pg/g ww, 590 pg/g ww이었으며, MeO-BDEs의 경우, 평균 28 pg/g ww, 1,900 pg/g ww, 1,500 pg/g ww로 각각 나타났다(Table 5). 두 대상물질 모두 해조류보

다 패류와 피낭류에서 높은 농도였으며, 특히 대사체의 경우 그 차이가 더욱 큰 것을 확인할 수 있었다. 선행연구에서 먹이사슬의 상위 포식자로 올라갈수록 지방량이 높아져 오염물질의 잔류량 또한 높아지는 것으로 나타났으며<sup>17,21,22</sup>, 본 연구에서도 지방량과 대상물질 농도가 비례하는 결과를 보였다. PBDEs의 동족체 분포패턴을 확인하였을 때, 세 양식생물 모두 Deca-BDE가 70% 이상의 가장 높은 기여율을 보였으며, MeO-BDEs의 이성질체 분포는 양식생물 모두 Tetra-MBDE인 2'-MBDE 68과 6-MBDE47이 높은 기여율을 나타내어 선행연구와 유사한 결과를 보였다<sup>17,18</sup>.

#### 4. 결 론

본 연구는 전국 주요 양식 어장에서 채취한 퇴적물과 생물 내 PBDEs와 그 변환 산물의 일종인 MeO-BDEs의 잔류수준과 분포패턴을 조사하여 해역 및 생물 종별로 비교하였다. 연구 결과, 두 대상물질 모두 조사해역 중 남해 및 남동해의 오염도가 서해, 남서해 및 동해와 비교하여 상대적으로 높게 나타나 두 대상물질 모두 산업시설을 비롯한 다양한 오염배출원의 영향을 받는 것으로 판단되며, PBDEs와 MeO-BDEs가 해역별 유사한 결과를 보여 대사체의 거동 및 축적과 PBDEs와의 관련성을 나타낸다고 보인다. 양식생물별 비교에서 해조류보다 지방함량이 높은 패류 및 피낭류의 값이 높게 나타나 대상물질들이 지방에 축적률이 더 높다는 사실을 확인할 수 있었다. PBDEs 동족체는 퇴적물과 생물 모두 고분자 Deca-BDE가 우세했으며, 대사체 이성질체는 Tetra-MBDE가 퇴적물, 양식생물 모두에서 높게 나타나 선행연구와 유사한 결과를 보였다. 한편, MeO-BDEs가 퇴적물보다 양식생물에서 상대적으로 높게 나타나 대사체의 자연생성 이외에도 생물체 내 PBDEs 변환작용과 대사체 간의 상호전환 영향도 있을 것으로 판단되며 향후, PBDEs의 위해성에 대한 명확한 연구를 위해서는 브롬계 난연제 물질뿐 아니라 변환 산물에 대한 연구도 함께 병행되어야 한다고 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2017년도 국립수산과학원 수산과학연구소 사업(R2017054)의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. World Health Organization (WHO), "Brominated diphenyl ethers. In: Environmental health criteria", **1994**, vol. 162, WHO Publishing, Geneva, Switzerland.
2. L. G. Costa, R. de Leat, S. Tagliaferri, and C. Pellacani, "A mechanistic view of polybrominated diphenyl ether (PBDE) developmental neurotoxicity", *Toxicology Letters*, **2014**, 230, 282-294.
3. P. O. Darnerud, G. S. Eriksen, T. Jóhannesson, P. B. Larsen, and M. Viluksela, "Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology", *Environmental Health Perspectives*, **2001**, 109, 49-68.
4. H-B. Moon, K. Kannan, M. Choi, and H-G. Choi, "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine sediment from industrialized bays of Korea", *Marine Pollution Bulletin*, **2007**, 54, 1402-1412.
5. J. H. Christensen, M. Glasius, M. Pecseli, J. Platz, and G. Pritzl, "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland", *Chemosphere*, **2002**, 47, 631-638.
6. S. D. Shaw and K. Kannan, "Polybrominated diphenyl ethers in marine ecosystems of the American continents: foresight from current knowledge", *Reviews Environmental Health*, **2009**, 24, 157-229.
7. M. Athanasiadou, S. N. Cuadra, G. Marsh, A. Bergman, and K. Jakobsson, "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and bioaccumulative hydroxylated PBDE metabolites in young humans from Managua, Nicaragua", *Environmental Health Perspectives*, **2008**, 116, 400-408.
8. S. Lacorte, and M. G. Ikonou, "Occurrence and congener specific profiles of polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated and methoxylated derivatives in breast milk from Catalonia", *Chemosphere*, **2009**, 74, 412-420.
9. H-B. Moon, K. Kannan, S. J. Lee, M. Choi, "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korea coastal waters", *Chemosphere*, **2007**, 66, 243-251.
10. 전유영, 황동운, 이인석, 최민규, 김숙양, 이석모, "한반도 동해안 미크로레 체내 미량금속 잔류특성", *한국해양안전학회*, **2012**, 18, 505-513.
11. E. Eljarrat, A de la Cal, D. Larrazabal, B. Fabrellas, A. R. Fernandez-Alba, F. Borrull, R. M. Marce, and D. Barcelo, "Occurrence of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in coastal sediments from Spain", *Environmental Pollution*, **2005**, 136, 493-501.
12. Y. Liu, G. Zheng, H. Yu, M. Martin, B. J. Richardson,

- M.H.W. Lam, and P.K.S. Lam, "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and mussel tissues from Hong Kong marine waters", *Marine Pollution Bulletin*, **2005**, 50, 1173-1184.
13. J. de Boer, P. G. Wester, A van der Horst, and P. E. G. Leonards, "Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherland", *Environmental Pollution*, **2003**, 122, 63-74.
  14. Z. Wang, X. Ma, Z. Lin, G. Na, and Z. Yao, "Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (*Mytilus edulis*) of the Bo Sea, China", *Chemosphere*, **2009**, 74, 896-901.
  15. K. Booi, B. N. Zegers, and J. P. Boon, "Level of some polybrominated diphenyl ether (PBDEs) flame retardants along the Dutch coast as derived from their accumulation in SPMDs and blue mussels (*Mytilus edulis*)", *Chemosphere*, **2002**, 46, 683-688.
  16. F. Samara, C. W Tsai, and D. S Aga, "Determination of potential sources of PCBs and PBDEs in sediments of the Niagara River", *Environmental Pollution*, **2006**, 139, 489-497.
  17. B. C. Kelly, G. I. Michael, D. B. Joel, and A. P. C. G. Frank, "Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in a Canadian Arctic marine food web", *Environmental Science and Technology*, **2008**, 42, 7069-7077.
  18. L. Weijjs, S. Losada, K. Das, L. Roosens, P.J. Reijnders, J. F. Santos, H. Neels, R. Blust, and A. Covaci, "Biomagnification of naturally-produced methoxylated polybrominated diphenyl ethers (MeO-PBDEs) in harbour seals and harbour porpoises from the Southern North Sea", *Environment International*, **2009**, 35, 893-899.
  19. C. Feng, Y. Xu, Q. Luo, J. Zha, and Z. Wang, "Debrominated and methoxylated polybrominated diphenyl ether metabolites in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) after exposure to decabromodiphenyl ether", *Journal of Environmental Sciences (China)*, **2010**, 22, 1425-1434.
  20. S. B. Wiseman, Y. Wan, H. Chang, X. Zhang, M. Hecker, P. D. Jones, and J. P. Giesy, "Polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated/methoxylated analogs: Environmental sources, metabolic relationships, and relative toxicities", *Marine Pollution Bulletin*, **2011**, 63, 179-188.
  21. B. Zheng, X. Zhao, X. Ni, Y. Ben, R. Guo, and L. An, "Bioaccumulation characteristics of polybrominated diphenyl ethers in the marine food web of Bohai Bay", *Chemosphere*, **2016**, 150, 424-430.
  22. B. C. Kelly, M. G. Ikononou, J. D. Blair, and F. A. Gobas, "Bioaccumulation behaviour of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a Canadian Arctic marine food web", *Science Total Environment*, **2008**, 401, 60-72.