

거제-한산만 양식장 밀집해역의 표층퇴적물, 주상퇴적물 및 이매패류 내 브롬화방염제(HBCDDs)의 농도분포

손지영 · 박시현 · 이인석¹⁾ · 최민규[†]

국립수산과학원 기반연구부 어장환경과

¹⁾국립수산과학원 남동해수산연구소

Concentration and Human Risk Assessment of HBCDDs in Surface Sediments, Core Sediments and Oysters from Geojae-Hansan Bay, Korea

Ji-Young Son, Sihyeon Bak, In-Seok Lee¹⁾, and Minkyu Choi[†]

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

¹⁾Southeast Sea Fisheries Research Institute, NIFS, Tongyeong, Republic of Korea

Received January 17, 2020 / Revised February 21, 2020 / Accepted March 1, 2020

Hexabromocyclododecane (HBCDD) concentrations were investigated in surface sediments, core sediments, and oysters collected from densely concentrated oyster farms in the Geojae-Hansan Bay. HBCDD concentrations in surface sediments, core sediments, and oysters were 14.0~97.6 ng/g-dry, 0.46~59.8 ng/g-dry, and 0.53~1.32 ng/g-wet, respectively. The levels of HBCDDs in the inner bay, in an area with a high density of oyster farms, were higher than those in the outer bay. The HBCDD concentrations in the marine sediments in this study were comparable to or higher than those in industrialized and urbanized coastal areas in Korea. The HBCDD concentrations in the core sediment increased from the 5 cm layer (from the late 1990s) to the surface layer. Recent inputs to the bay may be associated with the increased use of HBCDDs in Korean farming activities. Of the HBCDD isomers, γ -HBCDD was dominant in marine sediments because it is a major isomer of commercial technical mixtures and expanded polystyrene buoys. In contrast, the oyster samples were dominated by α -HBCDD due to its higher assimilation efficiency and longer half-life relative to other isomers. A human health risk assessment for HBCDDs via oyster consumption for the Korean population was carried out, and the risk was very low.

Key words: Hexabromocyclododecanes, marine sediment, core sediment, oyster farm

1. 서 론

Hexabromocyclododecanes (HBCDDs)는 전 세계적으로 3번째로 많이 사용한 브롬화방염제(brominated flame retardants)이며, 주로 폴리스티렌(polystyrene, PS) 형태로 건축자재나 산업제품, 예폭시 수지형태로 가전제품과 가구에 첨가하여 사용되었다. 여러 제품에 포함된 상업용 HBCDDs는 3가지 이성질체로 구성되어있고, α -HBCDD, β -HBCDD, γ -HBCDD가 각각 약 10-20%, 5-10%, 80-90%로 구성되어있다.¹⁾ 이러한 상업용

HBCDDs는 2001년에 전세계적으로 17,000톤이 사용된 것으로 추정되고, 그 중 57%가 유럽에서 소비하였고 다음으로 아시아가 23%를 소비한 것으로 추정되었다.^{2,3)} 국내에서 HBCDDs 사용량은 1993년에 530톤이었고, 2010년에는 1,890톤 이었다.⁴⁾

HBCDDs는 잔류성이 높고 3가지 이성질체의 평균 반감기는 대기에서 2.13일, 수질과 토양에서 63일 이상, 퇴적물에서 365일 이상으로 극지방까지 장거리 이동이 가능하다.⁵⁾ 물에 대한 용해도⁶⁾와 $\log K_{ow}$ ⁷⁾는 α -HBCDD (48.8 mg/L, 5.59), β -HBCDD (14.7 mg/L, 5.44), γ -HBCDD

[†]To whom correspondence should be addressed.

(2.1 mg/L, 5.53)으로 α -HBCDD가 가장 친수성이 높다. HBCDDs는 발달신경독성(developmental neurotoxicant)과 효소유도(enzyme inducer)를 일으키는 물질로 독성을 가지며^{8,9)} 먹이사슬을 통해 상위포식자에게 더 큰 영향을 주는 것으로 알려졌다. 이러한 특성들로 인해 2013년 스톡홀름협약에 의해 잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutants: POPs)로 지정되었다.¹⁰⁾ 국내에서 HBCDDs는 잔류성유기오염물질 관리법에 의해 생산·사용·폐기까지 관리되고 있고, 건축자재 방염제용은 2020년까지 일시적으로 허용하고 있다.¹¹⁾

현재, 해양수산분야에서는 건축자재나 산업제품으로 사용된 발포스티로폼(expanded polystyrene, EPS)을 재활용하여 EPS부표를 제조사용하며, EPS부표에는 HBCDDs가 높은 농도로 포함되어 있다.¹²⁾ 양식장에서 쓰이는 EPS부표는 연간 약 200만개 생산되고 있으며, 경남 굴 양식장에서만 연간 약 5,864천개가 사용되고 있다.¹³⁾ HBCDDs는 EPS 알갱이와 혼합 되어 있어서, 양식장에 설치시 해수로 쉽게 용출되어 나오고, 침강물 또는 양식부산물에 부착하여 가라앉으면서 해저퇴적물에 축적된다. 해양환경에 용출된 HBCDDs는 주변 생물에 축적하게 되고, 먹이사슬을 통해 상위포식자 및 포유류까지 생물농축 되어 최종적으로 인간에게 유입될 수 있다. 퇴적물은 HBCDDs의 느린 분해속도로 인해 이러한 물질의 저장소로서 역할을 할 수 있으며, HBCDDs 사용에 따른 해양환경의 오염현황과 오염원 평가에 유용하며, 주상퇴적물의 분석 결과 해석을 통해 HBCDDs의 오염역사에 대한 정보도 제공할 수 있는 특성이 있다.

거제-한산만은 반 폐쇄성 만으로 1960년대부터 주로 굴(Oyster)이나 담치 등 패류양식이 시작되었고, 1972년 수출용 패류생산 지정해역 제 1호(지정면적: 2,050 ha, 수출품종: 굴)로 지정되어 활발한 양식활동이 지속되고 있다.^{14,15)} 전국의 패류양식 생산량은 2018년 기준으로 410,921 ton이며 경상남도도 294,108 ton으로 전국의 72%를 차지하고, 굴 양식의 경우 전국 생산량의 81%를 기여하고 있다.¹⁶⁾

국내 수산환경 및 생물에 대한 HBCDDs의 선행연구는 2005년 진해만 하수처리장 인근 해역 퇴적물 농도 분포 조사,⁴⁾ 2012년-2014년 육류, 어류, 유제품 등을 포함한 식품의 농도분포 및 일일노출량 추적,¹⁷⁾ 2006년과 2009년 낙동강 퇴적물의 농도분포,¹⁸⁾ 2014년 형산강 부근에서 대기, 토양, 퇴적물, 슬러지, 어류에서 농도분포 조사¹⁾ 등이 전부이다. 해양에서 HBCDDs의 주

요 오염원인 양식용 부표를 사용하는 양식장 밀집해역에 대한 모니터링에 관한 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내 최대 굴 양식장이 위치하는 거제-한산만의 HBCDDs의 오염현황 파악을 위해 표층 및 주상퇴적물 내 HBCDDs 농도분포를 조사하였고, 양식생물인 굴에 대한 농도수준을 조사하였고, 굴 섭취에 따른 위해도 평가를 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

본 연구에서는 2013년 5월에 거제-한산만의 굴 양식장을 중심으로 16정점(GH1-GH16), 주상퇴적물 1정점(C1)에서 채취하였고, 9개의 굴 양식장에서 굴을 채취하였다(Fig. 1). 표층퇴적물(-4 cm) 시료는 Van Veen Grab sampler를 이용하여 채취하였고, 주상퇴적물은 잠수부가 아크릴 파이프를 이용하여 30 cm의 깊이로 채취하였다. 채취한 퇴적물 시료는 polyethylene 병에 넣어 실험실로 운반하였고, 주상퇴적물은 표층 20 cm까지는 1 cm 간격으로, 20~30 cm에는 2 cm 간격으로 분할하여 냉동 후 동결 건조하였다. 채취한 굴 시료는 지퍼 백에 넣어 실험실로 운반하였고, 껍각을 제거하고 균질화한 후, 동결 건조하여 분석 전까지 보관하였다.

2.2. 표준물질 및 시약

분석대상물질인 3종 HBCDD (α -HBCDD, β -HBCDD,

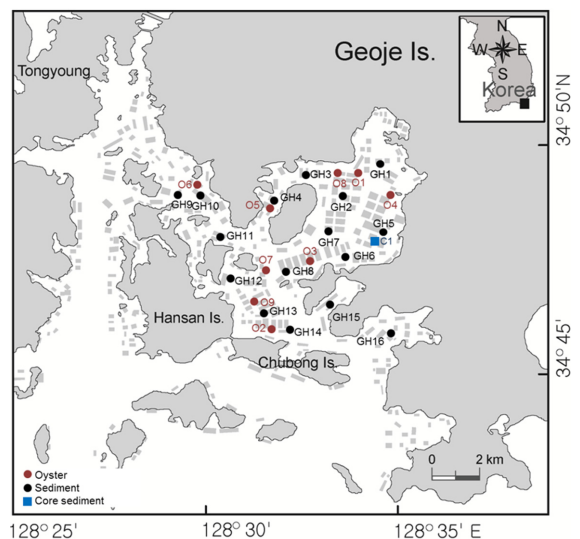


Fig. 1. Location of sampling sites in Geojae-Hansan Bay.

γ -HBCDD), 정제용 표준물질 3종($^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCDD, $^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCDD, $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCDD), 실린지 표준물질 3종(d_{18} - α -HBCDD, d_{18} - β -HBCDD, d_{18} - γ -HBCDD)는 Wellington Laboratories (Guelph, Canada)에서 구입하였다. 전처리 및 기기분석에 사용된 용매인 헥산, 아세트니트릴, 메탄올은 J.T. Baker (HPLC 등급, USA)에서 구매하였고, 디클로로메탄은 Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan)에서 구입하였다. 시료에 첨가되는 분산제(DE; diatomaceous earth, Thermo Scientific)는 450°C에서 4시간 구운 후 데이케이터에 보관하여 사용하였다. 22% 황산 실리카겔은 중성 실리카겔(Silica gel 60, Merck, 230-400 mesh)을 450°C에서 5시간 구워 방냉한 후, 데이케이터에서 보관하고, 98% 황산 용액(Wako pure chemical, Osaka, Japan)을 22%의 중량 비로 실리카겔에 혼합하여 사용하였다.

2.3. 전처리 및 분석방법

2.3.1. HBCDDs 분석

퇴적물과 생물시료는 가속용매추출기(Accelerated solvent extractor, ASE 350, Thermo Scientific, Sunnyvale, CA, USA)를 이용하여 추출하였고, 자세한 방법은 아래와 같다. 가속용매추출기용 추출셀(22 mL)에 퇴적물 시료 5 g 또는 생물 시료 1.5 g을 넣고 DE를 넣어 잘 혼합한 후, 정제용 표준물질인 $^{13}\text{C}_{12}$ -labelled α -HBCDD, β -HBCDD, γ -HBCDD를 200 ng 주입하고 추출셀을 조립하였다. 추출셀은 가속용매추출기에 장착하여 추출하였고, 이때 추출조건은 Table 1에 제시하였다. 추출한 시료는 질소농축기(Turbovap LV, Biotage, Hopkinton, MA, USA)을 이용하여 약 1 mL까지 농축하였다. 퇴적물 추출액은 활성화된 구리를 첨가하여 퇴적물 내 황

Table 1. ASE conditions for the extraction of HBCDDs

Conditions	
Temperature	90°C
Static time	5 min
Extraction cycle	1
Flush volume	60%
Purge time	90 sec
Extraction solvent	Hexane: Dichloromethane (1 : 1)

을 추가로 제거하였다. 추출액의 정제는 22% 황산 실리카겔컬럼(22% 황산 실리카겔 10 g, 무수황산나트륨 1.5 g 구성)을 이용하였으며, 헥산-디클로로메탄(1:1) 200 mL로 용출하였다. 정제한 시료는 질소농축기(Turbo vap II, Biotage, USA; MGS-2200, Eyela, Japan)를 이용하여 0.02 mL까지 농축한 후 메탄올로 치환하여 0.45 μm PTFE 멤브레인필터(whatman, Clifton, NJ)로 필터링한 후 실린지표준물질인 d_{18} -labelled α -HBCDD, β -HBCDD, γ -HBCDD를 200 ng 주입 후 최종 0.5 mL로 만들어 LC/MS/MS (AB SCIEX Qtrap 4500, CA, USA)로 분석하였다. 구체적인 기기조건은 Table 2에 제시하였다.

2.3.2. 정도관리(QA/QC)

시료와 바탕시료에서 정제용 표준물질의 회수율은 $^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCDD $92.0 \pm 15.0\%$, $^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCDD $95.2 \pm 11.5\%$, $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCDD $74.2 \pm 13.1\%$ 을 보였다. 기기검출한계(Instrument detection limit, IDL)는 저농도 표준용액(0.4 ng/mL)을 7회 반복하여 기기분석하였고, 방법 검출한계(Method detection limit, MDL)는 바탕시료에 α -HBCDD, β -HBCDD, γ -HBCDD를 4 ng 주입한 시

Table 2. LC/MS/MS conditions for determination of HBCDDs

Parameter	Conditions						
Column	Waters Acquity BEH C18 column (2.1 \times 100 mm, 1.7 μm)						
Mobile phase	A: 10mM ammonium acetate in Water						
	B: 7:3 (v/v) Methanol:Acetonitrile						
Gradient mode	Time (min)	0	6	13	18	18.1	25
	A (%)	95	20	0	0	95	95
	B (%)	5	80	100	100	5	5
Injection volume	5 μL						
Ionization mode	ESI negative						
Curtain gas	25 psi						
Gas temperature	400°C						
Ion spray voltage	-4500 V						
Collusion gas (CAD)	6						

Table 3. Certified and measured values (ng/g) of Certified Reference Materials of NIST

Compound	SRM 1944 (sediment)		SRM 1947 (fish tissue)	
	Certified values	Measured values	Certified values	Measured values
α -HBCDD	2.2	2.34 \pm 0.01	3.39	3.74 \pm 0.15
β -HBCDD	1.0	0.97 \pm 0.12	-	-
γ -HBCDD	18	18.0 \pm 1.37	-	-

료를 7개를 준비하여 실제 시료와 동일한 전처리 과정을 거친 후 기기분석 하였다. 기기 분석한 농도 값에 표준편차를 구한 뒤, 3을 곱하여 IDL과 MDL의 농도를 구했다. IDL은 α -HBCDD, β -HBCDD, γ -HBCDD는 각각 0.06 ng/mL, 0.08 ng/mL, 0.11 ng/mL이었다. MDL농도는 α -HBCDD, β -HBCDD, γ -HBCDD는 각각 0.10 ng/g, 0.16 ng/g, 0.36 ng/g이었고, MDL 농도 이하의 값은 ND (not detected)로 표기하였다.

HBCDDs 인증표준물질인 NIST (National Institute of Standards and Technology, USA)의 SRM 1944 (해양퇴적물)와 SRM 1947 (어류)을 이용하여 분석법을 검증하였다. 각각 3개의 시료의 측정값을 확인한 결과, 퇴적물은 67.1~97.8%이었고, 생물은 106~116%으로 양호한 수준이었다(Table 3).

2.3.3. 총유기탄소 분석

퇴적물 내 총유기탄소(Total organic carbon: TOC) 분석은 동결건조한 퇴적물 0.5 g을 유리 vial에 넣고 1N HCl 10 mL를 첨가하여 탄산염을 제거하고, 70°C에서 24시간동안 건조시켜 수분과 잔류염소를 제거하였다. 전처리된 시료는 105°C에서 2시간 건조시키고, 상온에서 2시간 방치 후 주석박막으로 3~5 mg의 시료를 CHN 원소분석기(Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA)에 주입 후 분석하였다.

2.4. 주상퇴적물의 퇴적속도 계산

주상퇴적물의 퇴적속도 계산이 필요한 시료 중 동위원소(^{210}Pb 및 ^{226}Ra) 농도는 한국기초과학지원연구원서 우물형 고순도 게르마늄 감마선 검색기(well-type HPGe gamma detector; GCW3523, Canberra Inc, USA)를 이용하여 분석하였다.^{19,20)}

주상퇴적물의 퇴적속도는 퇴적물의 깊이에 따른 excess ^{210}Pb 농도(퇴적물 중 ^{210}Pb 농도에서 ^{226}Ra 의 농도를 뺀 값)를 이용하였으며, 퇴적물로 유입되는 excess ^{210}Pb 의 양과 퇴적입자의 퇴적속도는 항상 일정하고, 퇴적물 중 ^{210}Pb 은 퇴적 후 이동이 없다는 가정하에 다음 식(1)으로 산정되었다.

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

여기서, A는 퇴적층의 각 두께에서 excess ^{210}Pb 농도, A_0 는 표층에서의 excess ^{210}Pb 농도이며, λ 는 ^{210}Pb 의 붕괴상수로 0.0311/yr이고, t는 시간을 의미한다. 퇴적속도(S)는 퇴적물 표층에서부터 각층의 두께(Z)를 시간(t)으로 나누어 산정할 수 있다($S = Z/t$). 식(1)의 $t = Z/S$ 를 대입하면 다음과 같이 정리된다.

$$A = A_0 e^{-\frac{\lambda Z}{S}} \quad (2)$$

식(2)의 양변에 자연로그를 취하고, $\ln A$ 와 깊이 Z와의 회귀 식에서 기울기 $m = -\lambda/S$ 이며, 퇴적속도(S)은 $-\lambda/m$ 로부터 계산할 수 있다.^{19,20)}

2.5. 인체위해도 평가

거제-한산만에 서식하는 패류(굴) 섭취로 인한 HBCDDs의 인체위해도 평가를 위해, 식(3)을 사용하여 1일 인체 노출량(Estimated Dietary Intake; EDI)을 산정하였다.

$$\text{EDI (g/kg bw/day)} = (C_{\text{HBCDDs}} \times \text{IR}) / \text{BW} \quad (3)$$

이때, C_{HBCDDs} 는 굴에서 HBCDDs 농도(ng/g-wet), IR은 굴의 국민섭취량(g-wet/day), BW는 평균체중이다. 굴 섭취를 통한 HBCDDs의 식이노출로부터 인체위해도 평가는 EDI를 Reference dose (RfD)와 비교하는 방법인 MOE 접근법(Margin of exposure; MOE = reference dose/EDI)을 이용하였다.²¹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 표층퇴적물 중 HBCDDs 농도분포

거제-한산만 표층퇴적물 중 HBCDDs의 농도분포와 이성질체 분포를 Fig. 2에 나타내었다. HBCDDs는 거제-한산만의 모든 지점에서 검출되었고, 농도범위는 14.0~97.6 ng/g-dry (평균농도 \pm 표준편차: 50.6 \pm 26.7 ng/

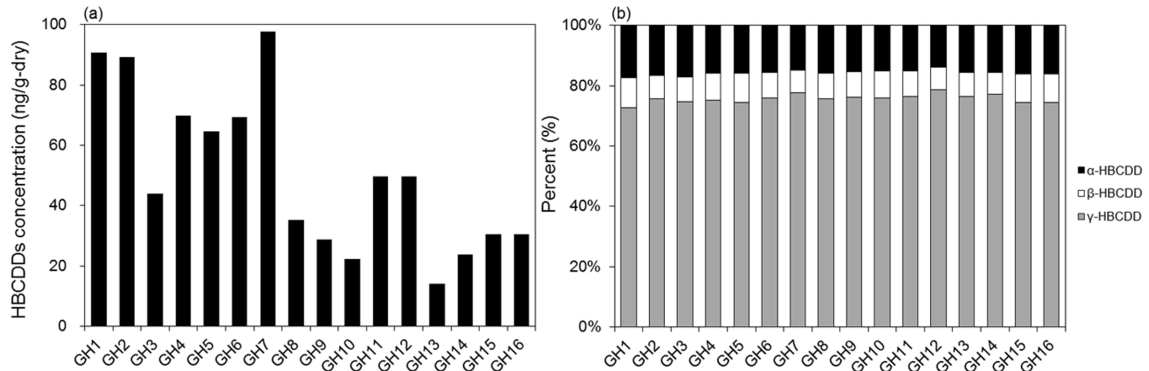


Fig. 2. HBCDD concentrations, and HBCDD diastereoisomer profiles in sediments from Geojae-Hans Bay.

g-dry) 수준이었다. 거제-한산만에서 공간적 농도분포는 내측 굴 양식장의 GH7 (97.6 ng/g-dry) 지점과 GH1 (90.8 ng/g-dry)에서 90 ng/g-dry 이상으로 가장 높은 농도를 보였다. 거제-한산만에서 HBCDDs 농도는 양식장이 밀집해있는 거제만 내측(GH 1-8 평균농도: 70.1 ng/g-dry)이 외측에 위치한 정점(GH 9-16 평균농도: 31.1 ng/g-dry)보다 약 2배 높은 농도를 보였다. Rani et al.²²⁾은 PS로 만들어진 생활용품 중 HBCDDs 잔류수준을 조사하였고, 그 결과 HBCDDs는 EPS에서 가장 높은 농도 (476,643 ± 16,710 ng/g)로 잔류하고, 양식장에서 사용되는 EPS 부표에서 53,500 ± 2,100 ng/g으로 포함하는 것으로 보고하였다. 또한 Al-Odaini et al.⁴⁾의 연구에서 퇴적물 중 HBCDDs 농도는 도시 및 하수처리장 배출구 인근 정점보다 양식장 인근에서 2~7배나 높게 검출되었고, HBCDDs 60-512,000 ng/g 수준으로 함유한 양식장 EPS 부표가 주요오염원임을 밝혔다. 따라서 거제-한산만은 대표적인 반폐쇄적 만이고 내만에 집중적으로 양식이 이루어지기 때문에 내측에 위치한 정점이 더 오염된 것으로 판단된다. 거제-한산만에서 TOC 농도범위는 16.7~26.7 mg/g으로 HBCDDs 농도와 통계적으로 유의한 상관성을 보이지 않았다($p > 0.05$). 일반적으로 소수성 유기오염물질(hydrophobic organic pollutants)은 유기물에 흡수/흡착하는 것으로 알려진다. HBCDDs의 경우, 퇴적물 중 HBCDDs와 TOC간 통계적으로 유의한 상관성을 보이지 않는 연구들이 보고된다.^{1,23,24)} 이것은 퇴적물 내 HBCDDs의 높은 농도가 조사된 정점들이 주변 오염원(local contaminant sources)으로부터의 직접적인 오염 때문인 것으로 판단된다.⁴⁾

거제-한산만 퇴적물의 HBCDDs 농도수준은 국내 주요 공업지역인 진해만(0.09~49.9 ng/g-dry)⁴⁾과 울산만(4.2~59 ng/g-dry)²⁵⁾의 농도보다 높은 수준이었다. 또한 일

본의 Tokyo Bay (0.056~1.2 ng/g-dry),²⁶⁾ 호주의 Brisbane의 하구(1~1.5 ng/g-dry)²⁷⁾보다 크게 높은 농도수준이었다. 그러나 영국의 강(2.4~1680 ng/g-dry)²⁸⁾과 중국의 Mihe River (1.52~6740 ng/g-dry)²⁹⁾보다는 약 1/20~1/80 정도 낮은 농도 수준이었다.

HBCDDs의 이성질체 분포는 γ-HBCDD가 10.8~75.8 ng/g-dry로 전체에서 약 73~79%로 가장 높은 분포를 보였고, 다음으로 α-HBCDD (16%), β-HBCDD (8%)순으로 나타났다(Fig. 2). 국내 주요하천의 퇴적물과 국내 연안 퇴적물의 이성질체 분포와 유사하였다.^{25,30)} 퇴적물에서 이러한 패턴은 HBCDDs의 원제(technical mixture) 중 γ-HBCDD의 높은 기여율(80% 수준)과 양식용 부표의 이성질체 비율(α:β:γ-HBCDD = 19%:11%:70%)과 밀접한 관련성이 있다.^{31,32)} 또한 물에 대한 용해도(α-HBCDD 48.8 μg/L, β-HBCDD 14.7 μg/L, γ-HBCDD 2.1 μg/L)에서 보듯이, γ-HBCDD는 α와 β-HBCDD에 비해 수용성이 낮아 침강입자에 더욱 강하게 흡착되는 것으로 판단된다.

3.2. 주상퇴적물 중 HBCDDs 농도분포

거제-한산만 주상퇴적물 중 HBCDDs 농도는 Fig. 3에 나타내었다. 주상퇴적물 조사를 통해 연도별 농도분포를 추정하였다. 거제-한산만의 평균 퇴적속도(S)는 0.41 cm/yr으로 울릉분지의 퇴적속도(0.3~0.6 cm/yr)²⁰⁾, 진해만의 퇴적속도(0.31-0.48 cm/yr)¹⁹⁾와 유사한 경향을 나타내었다.

주상퇴적물 중 HBCDDs의 농도는 0.46~59.8 ng/g-dry이었고, 1998년(~7 cm)이후로 급격히 증가하여 2013년(표층)까지 증가하는 패턴을 보였다. HBCDDs 국내 사용량인 1993년에 530톤, 2010년에 1890톤으로 증가한 것과 유사한 패턴이었다.⁴⁾ 주상퇴적물에서 TOC의

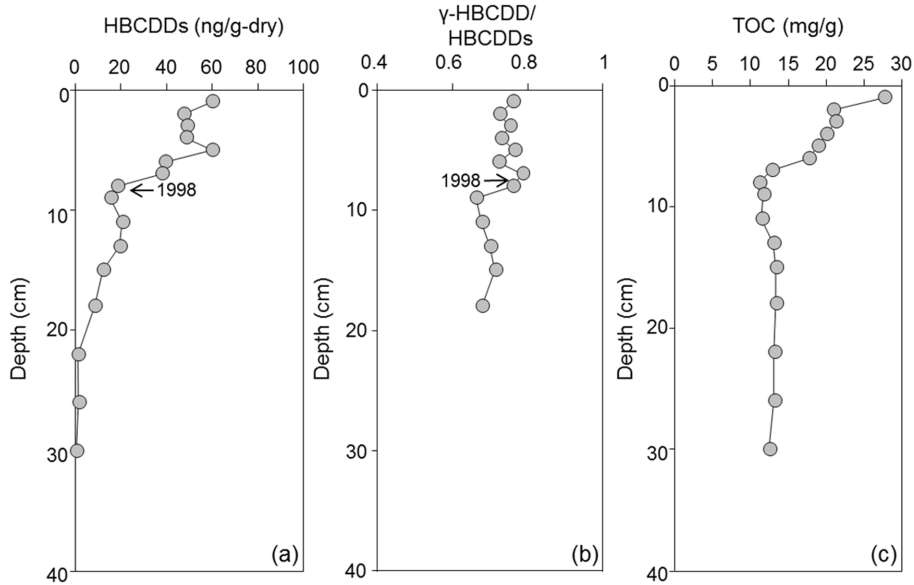


Fig. 3. (a) Concentrations of HBCDDs, (b) HBCDD diastereoisomer profiles, and (c) TOC profiles in the sampling site C1.

수직 농도분포는 2000년(~6 cm)부터 2013년(표층)까지 급격히 증가하는 패턴을 보였으며, 이것은 HBCDDs 수직 농도분포와 잘 일치하였다. 이는 거제-한산만에서 유기물 오염 증가, 양식활동 증가와 연관성이 있는 것으로 판단된다. 경상남도의 양식 굴 생산량은 1990년에 166천톤, 2006년 200천톤 이상으로 20%이상 증가하였다.³³⁾ 따라서 HBCDDs 농도 증가는 1998년 이후 굴 양식활동 증가와 HBCDDs의 사용량의 영향을 받은 것으로 보인다.

주상퇴적물에서 HBCDDs의 이성질체 분포를 살펴본 결과, γ -HBCDD가 표층에서 1995년(~8 cm) 퇴적물까지 $75 \pm 2\%$ 이었고, 1993년(~9 cm)에서 하부까지는 $69 \pm 2\%$ 이었다. 표층보다 하층에서 상대적으로 γ -HBCDD의 낮았고, 이는 혐기성환경에서 β -와 γ -HBCDD는 α -HBCDD보다 빠르게 분해되기 때문으로 판단된다.³⁴⁾

3.3. 굴 중 HBCDDs 농도분포

거제-한산만 굴의 HBCDDs 농도와 이성질체 분포를 Fig. 4에 나타내었다. HBCDDs는 모든 지점 굴에서 검출되었고, HBCDDs의 농도범위는 $0.53 \sim 1.32$ ng/g-wet (평균 \pm 표준편차: 0.90 ± 0.22 ng/g-wet)로 나타났다. 국내에서 보고된 굴 중 HBCDDs 농도는 ND~2.91 ng/g-wet¹⁷⁾으로 본 연구와 유사한 수준이었다. 거제-한산만에서 HBCDDs 농도는 일본의 전 지역에서 채취된 굴과 담치($0.3 \sim 10$ ng/g-wet),³⁵⁾ 영국의 굴과 담치($0.2 \sim 10$

ng/g-wet)³⁶⁾의 1/10 수준이었고, 네덜란드의 담치($0.2 \sim 0.9$ ng/g-wet)³⁷⁾와 유사한 수준이었다. 거제-한산만 굴의 HBCDDs 농도는 유럽연합의 생물잔류농도(EU-EQS-Biota) 167 ng/g-wet의 1~2%로 매우 낮은 수준이었다.³⁸⁾

거제-한산만 굴에서 HBCDDs 이성질체 분포는 퇴적물과 달리 α -HBCDD가 41~61%로 가장 많은 비율을 차지하였고, 다음으로 γ -HBCDD (31~51%), β -HBCDD (5~10%)순으로 나타났다. 대부분의 수산생물에서 α -HBCDD가 우세하며, 이는 α -HBCDD가 다른 이성질체에 비해 높은 동화효율(assimilation efficiency)을 보이고³⁹⁾, α -HBCDD의 반감기가 β 와 γ -HBCDD보다 약 3~4배 길어 분해가 느리기 때문이라고 보고된다.^{40,41)} 또한 zebra fish 등 어류 내에서 γ -HBCDD가 α -HBCDD로 변환된다고 보고되었다.⁴²⁾ 추가로 Barghi et al.¹⁷⁾의 연구에서 식물을 기반으로 한 식품(곡류, 과일, 채소 등)은 상대적으로 γ -HBCDD가 높은 비율을 보였지만 동물을 기반으로 한 식품(육류, 어류, 패류 등)에서는 α -HBCDD가 높은 비율을 보였고, 또한 동물 체내에서 γ -HBCDD가 α -HBCDD로 변환되는 것을 확인하였다. Zhang et al.²¹⁾은 수산생물에서 α -HBCDD가 주요 이성질체이며, 27~97% (78%)로 주로 어류에서 높은 기여율을 보고하였다. 굴은 여과섭식을 하는 생물로서 입자에 흡착된 오염물질에 노출로 인해 체내에 축적하게 된다. 다른 생물에 비해 굴에서 상대적으로 높은 γ -HBCDD는 침강입자에서 γ -HBCDD의 높은 기여율 또

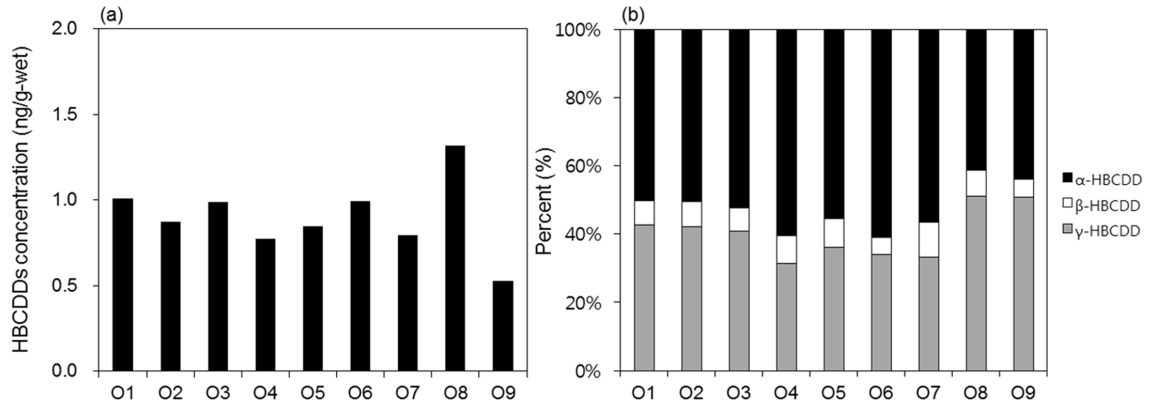


Fig. 4. (a) HBCDD concentrations, and (b) HBCDD diastereoisomer profiles in oyster from Gejae-Hansan Bay.

는 위에 남아 있는 입자로 인한 것으로 판단된다.

3.4. 인체 위해도 평가

국민건강영양조사(2013-2016)⁴³에 따르면, 우리나라 국민의 굴의 일일 섭취량은 평균섭취군 0.9 g/day이며, 고섭취군(high-consumer; 99th Percentile) 23.2 g/day이었고, 남성, 여성, 연령대별 섭취량에 대한 자세한 정보는 체중과 함께 Table 4에 나타내었다. 굴의 HBCDDs 평균농도, 굴 섭취량, 국민의 체중에 근거하여 EDI를 산정한 결과, 일반국민의 EDI는 평균섭취군 0.01 ng/kg bw/day이었고, 고섭취군 0.35 ng/kg/day이었다. 남성과 여성의 평균섭취군 EDI는 각각 0.01 ng/kg bw/day과 0.01 ng/kg bw/day로 남성과 여성간에 차이는 없었지만, 고섭취군 EDI는 남성 0.38 ng/kg bw/day, 여성 0.30 ng/kg bw/day으로 남성이 여성보다 25% 높았다. 연령

Table 4. Oyster intakes of Korean population in 2013-2016

	Body weight (kg)	Intakes (g-wet/day)	
		Mean	99 th
Population	59.1	0.9	23.2
Men	64.9	1.0	27.3
Women	53.9	0.8	18.2
1~2 yr	12.0	0.2	2.8
3~5 yr	17.5	0.2	1.8
6~8 yr	26.3	0.3	5.4
9~11 yr	38.9	0.4	15.2
12~14 yr	53.3	0.3	2.7
15~18 yr	61.3	0.3	3.8
19~29 yr	64.6	0.7	7.8
30~49 yr	66.0	1.1	35.3
50~64 yr	63.7	1.1	37.9
65~74 yr	61.2	0.8	24.8
over 75 yr	56.2	0.5	9.2

대별 EDI를 산정하였고(Fig. 5), 평균섭취군 0.01~0.02 ng/kg bw/day 및 고섭취군 0.09~0.54 ng/kg bw/day의 범위를 보였다. 평균섭취군의 높은 EDI (0.02 ng/kg bw/day)를 보인 연령대는 1~2세, 30~49세, 50~64세이었고, 1~2살은 낮은 체중, 30~64살은 높은 섭취량으로 인해 높은 노출량을 보였다. 고섭취군의 높은 EDI는 50~64세(0.54 ng/kg bw/day), 30~49세(0.48 ng/kg bw/day)에서 나타났다.

국내에서 수산물 섭취를 통한 HBCDDs의 일반국민의 노출량과 비교해 보면, 한국 0.43 ng/kg bw/day¹⁷의 1/40 수준으로 굴 섭취를 통한 HBCDDs 노출량의 기여도는 매우 낮은 것으로 판단된다. 국외와 비교하면, 수산물 섭취를 통한 일반국민에 대한 HBCDDs의 노출량은 중국 0.08 ng/kg bw/day⁴⁴에서 가장 낮았으며, 일본 0.54 ng/kg bw/day³⁵과 스페인 0.49 ng/kg bw/day⁴⁵는 국내와 유사한 수준을 보였다.

HBCDDs의 노출량으로 인한 인체위해도 평가는 MOE 접근법을 사용하여 평가할 수 있다. USNRC (US National Research Council)은 인체에 대한 HBCDDs의 RfD 2×10⁵ ng/kg bw/day를 제안하였고, 최대무독성용량(No observed adverse effect level, NOAEL) 450 mg/kg bw/day와 불확도계수 3000로 산정하였다.⁴⁶ EFSA (European Food Safety Authority)는 BMDL10 (lower confidence limit for the benchmark dose for 10% increased incidence)와 관련하여 chronic RfD 7.9 × 10⁵ ng/kg bw/day를 제안하였고, MOE이 8이상일 때 건강상 문제가 없음을 의미한다고 제안하였다.⁴⁷ USNRC의 RfD로 산정한 MOE는 일반국민의 평균섭취군 1.5 × 10⁷과 고섭취군 5.7 × 10⁵이었고, 고섭취군의 높은 EDI를 보인 50~64세 3.7 × 10⁵, 30~49세 4.2 × 10⁵

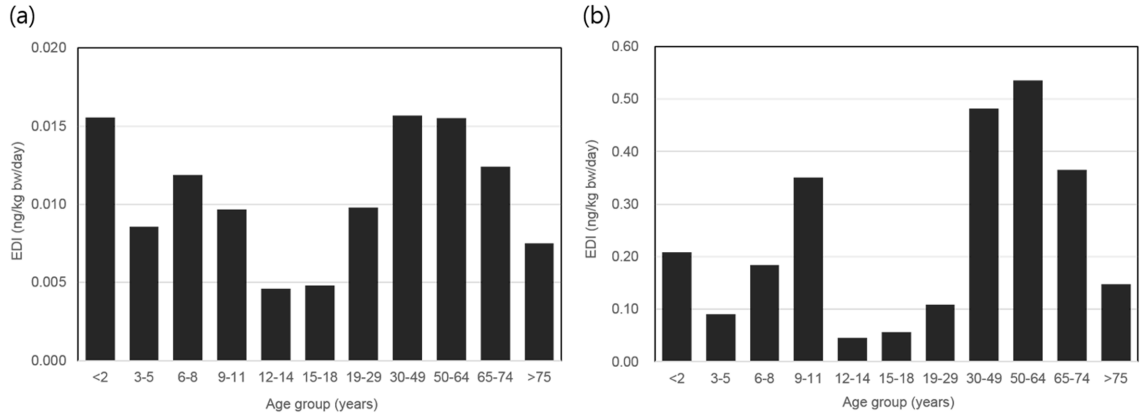


Fig. 5. Estimated dietary intake of HBCDDs through oyster consumption for (a) mean and (b) 99th of eleven age group.

이었다. EFSA의 RfD로 산정한 MOE는 일반국민의 평균섭취군 6.0×10^7 , 고섭취군 2.2×10^6 이었고, 고섭취군의 높은 EDI를 보인 50~64세 1.5×10^6 , 30~49세 1.6×10^6 이었다. MOE는 EFSA에서 제안한 8보다 훨씬 높은 값으로 굴 섭취로 인한 HBCDDs 위해도는 매우 낮은 것으로 판단된다. 수산물 섭취를 통한 HBCDDs의 낮은 위해도는 스페인(MOE $7.2 \times 10^3 \sim 2.7 \times 10^3$), 중국(MOE $4.8 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^5$)에서도 보고된 바 있다.^{21,45)}

4. 결 론

본 연구를 통해, 거제-한산만 퇴적물과 생물의 HBCDDs 농도분포 특성에 대해 살펴보았다. 거제-한산만 표층퇴적물 내 HBCDDs 농도는 양식장이 밀집해있는 내측에서 높은 농도가 조사되었고, 농도수준은 국내 주요 공업지역의 연안보다는 상대적으로 높은 수준이었고, 외국의 공업지역 인근의 강 퇴적물보다는 낮은 농도로 검출되었다. 거제-한산만 퇴적물의 HBCDDs 이성질체 분포는 γ -이성질체가 가장 높은 분포를 보였고, 이는 양식용 부표의 이성질체 분포와 유사하였다. 주상 퇴적물의 HBCDDs 농도는 1998년부터 증가하는 패턴을 보였고, 이는 굴 양식활동의 증가로 인한 양식용 부표와 국내 HBCDDs 사용량 증가의 영향을 받은 것으로 보였다. 따라서, 거제-한산만의 HBCDDs 오염은 오랫동안 지속적으로 이루어진 거제만 내측의 수하식 굴 양식 활동에 사용된 양식용 부표와 밀접한 관련을 확인할 수 있었다. 거제-한산만 생물의 농도수준은 국내 수산생물의 농도와 비슷하였고, 이성질체 분포에서는 α -이성질체의 농도가 상대적으로 우세한 경향을 보였다. 이것은 α -이성질체가 β -와 γ -이성질체보다 낮은 동화

효율과 분해도를 갖기 때문으로 판단되었다. 굴 소비로 인한 HBCDDs의 인체위해도 평가를 MOE 접근법으로 실시하였고, 굴 섭취로 인한 위해도는 평균 섭취군과 고섭취군 모두 매우 낮은 것으로 파악되었다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 국립수산과학원 수산과학연구소업(R2020048)의 지원으로 수행된 연구입니다.

참고문헌

1. H. Jo, M. H. Son, S. H. Seo, and Y. S. Chang, "Matrix-specific distribution and diastereomeric profiles of hexabromocyclododecane (HBCD) in a multimedia environment: air, soil, sludge, sediment, and fish", *Environmental Pollution*, **2017**, 226, 515-522.
2. R. C. Hale, M. J. La Guardia, E. Harvey, M. O. Gaylor, and T. M. Mainor, "Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media", *Chemosphere*, **2006**, 64, 181-186.
3. BSEF (Bromine Science and Environmental Forum), <http://www.bsef.com/>, **2004**.
4. N. A. Al-Odaini, W. J. Shim, G. M. Han, M. Jang, and S. H. Hong, "Enrichment of hexabromocyclododecanes in coastal sediments near aquaculture areas and a wastewater treatment plant in a semi-enclosed bay in South Korea", *Science of the Total Environment*, **2015**, 505, 290-298.
5. Environment Canada and Health Canada, "Screening assessment report on Hexabromocyclododecane", **2011**.
6. C. H. Marvin, G. T. Tomy, J. M. Armitage, J. A. Arnot, L. McCarty, A. Covaci, and V. Palace, "Hexabromo-

- cyclododecane: current understanding of chemistry, environmental fate and toxicology and implications for global management”, *Environmental Science and Technology*, **2011**, 45, 8613-8623.
7. K. U. Goss, H. P. H. Arp, G. Bronner, and C. Niederer, “Partition behavior of hexachlorocyclohexane isomers”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2008**, 53, 750-754.
 8. P. Eriksson, C. Fischer, M. Wallin, E. Jakobsson, and A. Fredriksson, “Impaired behavior, learning and memory, in adult mice neonatally exposed to hexabromocyclododecane (HBCDD)”, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **2006**, 21, 317-322.
 9. S. Germer, A. H. Piersma, L. van der Ven, A. Kamyshnikow, Y. Fery, and H. J. Schmitz, “Subacute effects of the brominated flame retardants hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A on hepatic cytochrome P450 levels in rats”, *Toxicology*, **2006**, 218, 229-236.
 10. UNEP (UN Environment Programme), “Recommendation by the Persistent Organic Pollutants Review Committee to List Hexabromocyclododecane in Annex A to the Stockholm Convention and Draft Text of the Proposed Amendment”, **2012**.
 11. 환경부, “제2차 잔류성유기오염물질 관리 기본계획(안) (2017-2020)”, **2016**.
 12. 환경부, “건축자재 중 브롬화난연제(BFRs) 사용-재활용 실태 조사 연구”, **2015**.
 13. 이종명, 장용창, 홍수연, 이종수, 김경신, 최희정, 홍선욱, “경남 굴 양식장 스티로폼 부자 쓰레기의 발생량 추정과 저감방안”, *해양정책연구*, **2016**, 31, 55-79.
 14. 송기철, 이두석, 심길보, 임치원, 목중수, 변한석, 박영제, 조기재, “충남 태안 패류생산해역에서의 세균학적 위생안정성 평가”, *한국수산과학회지*, **2008**, 41, 155-162.
 15. 최민규, 이인석, 황동운, 김형철, 윤상필, 윤세라, 김청숙, 서인수, “굴양식어장 밀집해역인 진해만과 거제-한산만의 퇴적물 내 유기물 분포특성”, *한국수산과학회지*, **2017**, 50, 777-787.
 16. 국가포털통계, http://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=101&tblId=DT_1EW0005&conn_path=I3, **2018**.
 17. M. Barghi, E. S. Shin, M. H. Son, S. D. Choi, H. Pyo, and Y. S. Chang, “Hexabromocyclododecane (HBCD) in the Korean food basket and estimation of dietary exposure”, *Environmental Pollution*, **2016**, 213, 268-277.
 18. I. S. Lee, H. H. Kang, U. J. 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.
 19. 양한섭, 김성수, 김규범, “진해만 퇴적물의 퇴적속도와 중금속 오염”, *한국환경과학회지*, **1995**, 4, 489-500.
 20. 한정희, 최만식, “동해 남서부 해역에서 210Pb를 이용한 퇴적속도 추정”, *한국해양학회지*, **2007**, 12, 273-279.
 21. Y. Zhang, Y. Lu, P. Wang, and Y. Shi, “Biomagnification of hexabromocyclododecane (HBCD) in a coastal ecosystem near a large producer in China: Human exposure implication through food web transfer”, *Science of the Total Environment*, **2018**, 624, 1213-1220.
 22. M. Rani, W. J. Shim, G. M. Han, M. Jang, Y. K. Song, and S. H. Hong, “Hexabromocyclododecane in polystyrene based consumer products: an evidence of unregulated use”, *Chemosphere*, **2014**, 110, 111-119.
 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. J. Xu, Y. Zhang, C. Guo, Y. He, L. Li, and W. Meng, “Levels and distribution of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane in Taihu lake, China”, *Environmental Toxicology Chemistry*, **2013**, 32, 2249-2255.
 25. K. Ramu, T. Isobe, S. Takahashi, E. Y. Kim, B. Y. Min, S. U. We, and S. Tanabe, “Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediments from coastal waters of Korea”, *Chemosphere*, **2010**, 79, 713-719.
 26. N. H. Minh, T. Isobe, D. Ueno, K. Matsumoto, M. Mine, N. Kajiwara, S. Takahashi, and S. Tanabe, “Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay”, Japan, *Environmental Pollution*, **2007**, 148, 409-417.
 27. A. K. Anim, D. S. Drage, A. Goonetilleke, J. F. Mueller, and G.A. Ayoko, “Distribution of PBDEs, HBCDs and PCBs in the Brisbane River estuary sediment”, *Marine Pollution Bulletin*, **2017**, 120, 165-173.
 28. S. Harrad, M.A. E. 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 and Technology*, **2009**, 43, 9077-9083.
 29. Y. Q. Zhang, Y. L. Lu, P. Wang, Q. F. Li, M. Zhang, and A. C. Johnson, “Transport of Hexabromocyclododecane (HBCD) into the soil, water and sediment from a large producer in China”, *Science of the Total Environment*, **2018**, 610, 94-100.
 30. 김태승, 신선경, 오정근, 박종은, “퇴적물 중 브롬화난연제 농도분포 특성에 관한 연구”, *분석과학회지*, **2012**,

- 25, 242-249.
31. S. H. Hong, M. Jang, M. Rani, G. M. Han, Y. K. Song, and W. J. Shim, "Expanded Polystyrene (EPS) Buoy as a Possible Source of Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the Marine Environment", *Organohalogen compounds*, **2013**, 75, 882-885.
 32. C. H. Marvin, G. T. Tomy, M. Alaei, and G. MacInnis, "Distribution of hexabromocyclododecane in Detroit River suspended sediments", *Chemosphere*, **2006**, 64, 268-275.
 33. MOF (Ministry of Ocean and Fisheries), http://fips.go.kr/jsp/sf/ss/ss_fishery_kind_list.jsp?menuDepth=070103, **2017**.
 34. A. C. Gerecke, W. Giger, P. C. Hartmann, N. V. Heeb, H. E. Kohler, P. Schmid, M. Zennegg, and M. Kohler, "Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge", *Chemosphere*, **2006**, 64, 311-317.
 35. D. Ueno, T. Isobe, K. Ramu, S. Tanabe, M. Mlaei, K. Inoue, T. Someya, T. Miyajima, H. Kodama, and H. Nakata, "Spatial distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in bivalves from Japanese coastal waters", *Chemosphere*, **2010**, 78, 1213-1219.
 36. A. Fernandes, P. Dicks, D. Mortimer, M. Gem, F. Smith, M. Driffield, S. White, and M. Rose, "Brominated and chlorinated dioxins, PCBs and brominated flame retardants in Scottish shellfish: methodology, occurrence and human dietary exposure", *Molecular Nutrition and Food Research*, **2008**, 52, 238-249.
 37. S. P. van Leeuwen and J. de Boer, "Brominated flame retardants in fish and shellfish - levels and contribution of fish consumption to dietary exposure of Dutch citizens to HBCD", *Molecular Nutrition and Food Research*, **2008**, 52, 194-203.
 38. European Commission, "Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council amending directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy", *Journal of the European Union*, **2013**, 226, 1-17.
 39. C. Munsch, P. Marchand, A. Venisseau, B. Veyrand, and Z. Zendong, "Levels and trends of the emerging contaminants HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds) in marine shellfish along French coasts", *Chemosphere*, **2013**, 91, 233-240.
 40. M. A. Abdallah and S. Harrad, "Tetrabromobisphenol-A, hexabromocyclododecane and its degradation products in UK human milk: relationship to external exposure", *Environment International*, **2011**, 37, 443-448.
 41. D. T. Szabo, J. I. Diliberto, H. Hakk, J. K. Huwe, and L.S. Birnbaum, *Toxicological Sciences*, **2011**, 121, 234-244.
 42. S. Esslinger, R. Becker, R. Maul, and I. Nehls, "Hexabromocyclododecane enantiomers: microsomal degradation and patterns of hydroxylated metabolites", *Environmental Science and Technology*, **2011**, 45, 3938-3944.
 43. 보건복지부, "국민건강영양조사(Food and nutrient intakes of Koreans in 2017: Korea national health and nutrition examination survey)", **2017**.
 44. Z. Shi, L. Zhang, Y. Zhao, Z. Sun, X. Zhou, J. Li, and Y. Wu, "Dietary exposure assessment of Chinese population to tetrabromobisphenol-A, hexabromocyclododecane and decabrominated diphenyl ether: results of the 5th Chinese Total Diet Study", *Environmental Pollution*, **2017**, 229, 539-547.
 45. O. Aznar-Alemany, L. Trabalón, S. Jacobs, V. L. Barbosa, M. F. Tejedor, K. Granby, C. Kwadijk, S. C. Cunha, F. Ferrari, G. Vandermeersch, I. Sioen, W. Verbeke, L. Vilavert, J. L. Domingo, E. Eljarrat, and D. Barceló, "Occurrence of halogenated flame retardants in commercial seafood species available in European markets", *Food and Chemical Toxicology*, **2017**, 104, 35-47.
 46. USNRC (US National Research Council), "Toxicological Risks of Selected Flame-Retardant Chemicals", **2000**.
 47. EFSA (European Food Safety Authority), "Scientific opinion on Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) in food", **2011**.