환경분석과 독성보건 제24권 (제2호) 41~50, 2021
Journal of Environmental Analysis, Health and Toxicology
DOI: https://doi.org/10.36278/jeaht.24.2.41

연구논문

전국 연안어장 퇴적물 및 양식생물 중 브롬화난연제 (HBCDDs 및 PBDEs) 분포 및 축적특성

손지영[1] · 성재현[1] · 임동훈[1] · 김상수[1] · 이인석[2] · 최민규[3†]

[1]국립수산과학원 기반연구부 어장환경과
[2]국립수산과학원 남동해수산연구소
[3]국립수산과학원 남해수산연구소 자원환경과

Concentration Distributions and Accumulations of Brominated Retardants(HBCDDs and PBDEs) in Marine Sediments and Biota from Farming Areas of Korean Coasts

Ji-Young Son[1], Jae-Hyun Seong[1], Dong-Hoon Im[1], Sang-Soo Kim[1], In-Seok Lee[2], and Minkyu Choi[3†]

[1]Marine Environment Research Division, National Institute of Fisheries Science(NIFS), Busan, Republic of Korea
[2]Southeast Sea Fisheries Research Institute, NIFS, Tongyeong, Republic of Korea
[3]South Sea Fisheries Research Institute, NIFS, Yeosu, Republic of Korea

Received February 9, 2021 / Revised March 22, 2021 / Accepted March 30, 2021

Marine sediments and biota collected from farming areas of Korean coasts were studied to detect the concentrations of brominated flame retardants(BFRs), hexabromocyclododecane(HBCDD) and polybrominated diphenylethers(PBDEs), and to investigate on their distributions and accumulation patterns. The concentrations of HBCDDs in marine sediments and biota were 15-30 times higher than those of PBDEs. However, the concentrations of HBCDDs in marine sediments were not correlated with those of PBDEs($p > 0.05$), and the ratio of HBCDDs to PBDEs in marine sediments were higher in farming areas. The major isomer of HBCDDs in marine sediments was γ-HBCDD(72% of the total HBCDDs), similar to those in technical mixtures(80%) and in expanded polystyrene buoy(70%) for aquaculture. In marine biota, α-HBCDD constituted the major percentage(53%) to the total HBCDDs detected. The major congeners of PBDEs were 183, 47, 99, and 153 in marine sediments and 47, 49, 99, and 154 in marine biota, associated with commercial penta- and octa-BDE mixtures. In this study, according to estimation of the biota-sediment accumulation factor, PBDEs showed a higher bioaccumulation potential compared to HBCDDs, and BDE-47 showed the highest bioaccumulation potential among BFRs.

Key words: brominated flame retardants, aquaculture, sediments, bivalves, biota-sediment accumulation factor

1. 서 론

브롬화난연제(Brominated flame retardants)는 인화성을 줄여 화재를 지연시키거나 예방을 위해 다양한 제품에 첨가되어 사용된다. 브롬화난연제는 산업시설뿐만 아니라 가정생활용품 등 다양하게 사용되며, 제품으로부터 생산, 사용, 처리, 재활용의 과정을 통해서 환경 중으로 배출되고 있다.[1-3] 대표적인 브롬화난연제는 HBCDDs(Hexabromocyclododecanes)와 PBDEs(Polybrominated diphenyl ethers)가 있다. HBCDDs는 건설용 자재, 가구, 전기/전자제품, 자동차 등에 포함되어 있고, PBDEs는 주로 플라스틱, 전자제품, 가구 등에 포함되어 있다.[4,5] 이들 물질은 물리화학적 특성에 의해 잔류성과 생태계 및 인간독성, 생물농축성이 있는데, HBCDDs는 대표적으로 내분비계 장애와 발달신경독성이 있고, PBDEs는 에스트로겐과 갑상선 호르몬의 방해를 일으

†To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-61-690-8951, E-mail: mkchoi3@korea.kr

키며 남성의 생식력과 난소의 발달을 줄인다고 보고된다.[6,7] 이러한 물리화학적 특성과 인체독성으로 전세계적으로 생산과 사용이 제한되었고, penta-/octa-BDE, α-/β-/γ-HBCDD 및 deca-BDE가 스톡홀름협약에 의해 각각 2009년, 2013년, 2018년에 잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants; POPs)로 등재되었다.

HBCDDs와 PBDEs 등 브롬화난연제는 제품의 생산 및 폐기과정을 통해 환경 중으로 배출되며, 배출된 물질이 하/폐수와 대기침적을 통하여 수계로 유입된 후 최종적으로 해양환경에 이르게 된다. 또한 HBCDDs의 경우, 양식장에서 널리 사용하는 양식용 부표인 expanded polystyrene(EPS) 부표에 다량 포함되어 해양환경의 주요 배출원으로 알려져 있다.[8] 브롬화난연제는 해양환경으로 유입된 후 환경매체간 이동하면서 유기물과 흡착하여 해양퇴적물에 축적되고, 생물농축(bioconcentration) 또는 생물확대(biomagnification)을 통해 먹이사슬이 오염되고 최종적으로 인간까지 영향을 주게 된다.

최근 국내에서 해양환경의 중금속과 유기염소계 POPs를 중심으로 다양한 종류의 유해물질에 대한 실태조사가 수행되고 있지만, 이들에 비해 브롬화난연제에 대한 연구는 드물고, 특히 HBCDDs와 PBDEs를 동시에 조사한 연구는 매우 부족한 실정이다.[9,10] 게다가, 국내 양식어장에서는 브롬화난연제가 포함된 EPS 부표를 다량 사용하고 있지만, 전국 연안어장을 대상으로 퇴적물과 이매패류 등 수산생물에서 브롬화난연제의 농도분포, 축적에 대한 정보는 더욱 부족한 실정이다. 향후 브롬화난연제에 의해 야기될 수 있는 다양한 환경오염문제 등을 사전에 대비하기 위해서는 현시점에서 다양한 환경매체에 대한 조사연구가 필요하고, 퇴적물과 수산생물에서 브롬화난연제의 농도분포, 축적특성을 조사하고, 인체와 해양생태계에 대한 위해성평가를 하는데 매우 유용한 정보를 제공할 것으로 판단된다.

본 연구는 해양퇴적물, 양식생물(패류, 해조류 등)에서 브롬화난연제(HBCDDs, PBDEs)의 농도와 분포를 조사하였고, 양식어장의 양식생물 내 생물축적정도를 평가하기 위해 생물-퇴적물 축적계수를 산정하여 축적특성을 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

퇴적물과 양식생물 시료채취는 해양수산부의 국가 어장환경 통합모니터링 운영지침(2017)[11]에 따라 동·서·남해 연안의 대표적인 양식어장에서 퇴적물 53개 정점(동해안 8개, 서해안 12개, 남해안 33개)과 양식생물 28개 정점(30개체)를 2018년 2~4월에 채취하였다(Fig. 1). 퇴적물 시료는 수산과학조사선을 이용하여 양식어장에서 Van Veen Grab sampler로 표층퇴적물(~4 cm)을 채취하였고, 양식생물 시료는 양식장 내 서식하는 패류(굴, 담치, 가리비, 새꼬막, 바지락)와 피낭류(멍게)와 해조류(김, 미역)를 채취하였다. 채취된 퇴적물 시료는 아이스박스에 아이스팩과 함께 넣어 실험실로 운반된 후, 동결 건조하여 분석 전까지 보관하였다. 생물시료는 가식부를 균질화한 후 동결 건조하여 분석 전까지 보관하였다.

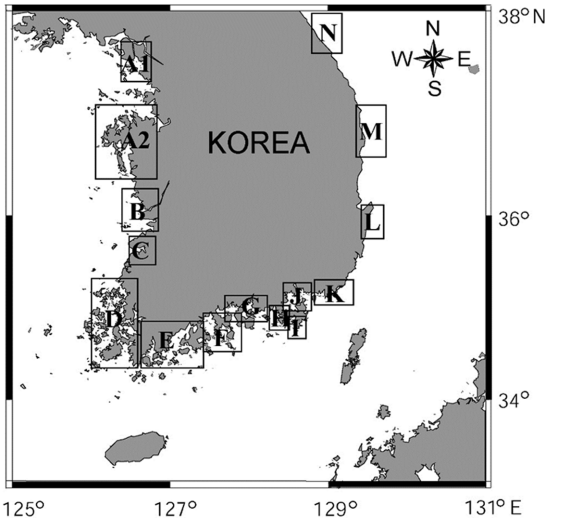

Fig. 1. The sampling locations of marine sediments and biota from farming areas of Korean coasts (A1: Incheon coast, A2: Taean coast, B: Gunsan coast, C: Gomso Bay, D: Hampyeong-Jindo coast, E: Wando-Digryang Bay, F: Yeosu coast, G: Sacheon coast, H: Western Tongyoung coast, I: Eastern Tongyoung coast, J: Jinhae Bay, K: Busan coast, L: Guryungpo-Gampo coast, M: Uljin-Youngdeok coast, and N: Gosung-Sokcho coast).

2.2. 표준물질 및 시약

표준물질은 어장환경에서 검출빈도가 높은 HBCDD 3종(α-, β-, γ-HBCDD), PBDE 19종(BDE-17, -28, -47, -49, -66, -71, -77, -85, -99, -100, -119, -126, -138, -153, -154, -156, -183, -184, -191)을 선정하였고, HBCDDs의 정제용 내부표준물질(α-, β-, γ-$^{13}C_{12}$-HBCDD), 실린지 내부표준물질(α-, β-, γ-d_{18}-HBCDD), PBDEs 정제용 내부표준물질(MBDE-MXE, $^{13}C_{12}$-BDE-28, 47, 99, 153, 154, 183)과 실린지 내부표준물질(BDE-CVA-EISS,

$^{13}C_{12}$-BDE-79, 139, 180, 206)과 함께 Wellington laboratories(Guelph, ON, Canada)에서 구입하였다. 표준물질의 검정곡선 범위는 HBCDDs의 경우 0.4~200 ng/mL, PBDEs는 1~800 pg/mL로 하였다.

HBCDDs 추출에 사용되는 분산제(Diatomaceous Earth, DE; ThermoFisher Scientific. Sunnyvale, CA, USA)는 사용하기 전에 전기회화로에서 450°C에서 4시간 동안 구운 후 사용시까지 데시케이터에 보관하였다. 22% 황산 실리카겔은 중성 실리카겔(Silica gel 60, Merck, 230~400 mesh)을 450°C에서 5시간 구워서 활성화 시킨 후, 데이케이터에서 보관하였고, 98% 황산 용액(Wako pure chemical, Osaka, Japan)을 이용하여 22%의 중량 비로 활성화된 실리카겔에 혼합하여 사용하였다. PBDEs 정제시 사용하는 2% 수산화칼륨 실리카겔, 22% 황산 실리카겔, 44% 황산 실리카겔, 10% 질산은 실리카겔은 GL Science(Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다.

2.3. 전처리 및 기기분석

HBCDDs의 경우, ASE를 이용하여 추출하였고, 상세한 전처리 및 기기 분석조건은 손 등[12]에 제시되어 있다. 동결 건조된 시료는 가속용매추출기(accelerated solvent extractor; ASE350, Thermo Scientific, Sunnyvale, CA, USA)의 추출용 셀(22 mL)에 퇴적물 약 5 g 또는 생물 1.5 g을 넣고, 정제용 내부표준물질(α-, β-, γ-$^{13}C_{12}$-HBCDD 200 pg/uL)을 100 μL 첨가하고 DE를 채운 후, ASE를 장착하여 헥산:디클로로메탄(1:1, v/v)으로 추출하였다. 추출액을 약 1 mL까지 농축하여 22% 황산 실리카겔 컬럼(10 g)으로 정제한 후, 용출액은 질소가스를 이용하여 100~200 μL까지 농축하였고, 내부 표준물질(α-, β-, γ- d_{18}-HBCDD 200 pg/μL) 100 μL를 주입한 뒤 최종부피를 0.5 mL로 만들었고, 액체크로마토그래프/텐덤질량분석기(Liquid chromatograph/triple quadrupole mass spectrometer, Qtrap4500, AB SCIEX, CA, USA)를 사용하여 정량이온과 정성이온을 각 하나씩 선정하고, MRM(multiple reaction monitoring)모드로 분석하였다.

PBDEs의 경우, 동결 건조된 퇴적물 시료는 ASE를 이용하여 추출하였고, 생물시료는 알칼리 분해하여 액-액 추출(liquid-liquid extraction)하였다. 상세한 전처리 및 기기분석 조건은 박 등[13]에 제시되어 있다. 간단하게 살펴보면, 추출액을 약 1 mL까지 농축한 후 정제용 내부표준물질(MBDE-MXE, 20 pg/μL)을 50 μL(퇴적물), 100 μL(생물)를 첨가하여 다층 실리카겔 컬럼(무수황산나트륨 2 g, 10% 질산은 실리카겔 3 g, 실리카겔 0.6 g, 22% 황산 실리카겔 3 g, 44% 황산 실리카겔 4 g, 실리카겔 0.6 g, 2% 수산화칼륨 2 g)에 120 mL 헥산 용매로 세정후, 100 mL 헥산 : 디클로로메탄(9:1, v/v)로 정제하였다. 용출액은 50~100 μL까지 농축한 후 노난(*n*-nonane)으로 용매 전환하였고, 실린지표준물질(BDE-CVA, 200 pg/μL)을 10 μL(퇴적물), 20 μL(생물)을 주입한 뒤 최종 50 μL로 농축하였고, 기체크로마토그래프/고분해능질량분석기(high resolution gas chromatograph / high resolution mass spectrometer, JMS-800D, JEOL, Tokyo, Japan)로 분석하였다.

2.4. 정도관리(QA/QC)

시료와 바탕시료에서 HBCDDs 및 PBDEs 정제용 내부표준물질의 회수율은 각각 65~106%와 25~113%범위로 나타났다. HBCDDs의 경우, 기기검출한계(Instrument detection limit, IDL)는 저농도 표준용액(0.4 ng/mL)을 7번 반복하여 기기분석 하였고, 방법검출한계(Method detection limit, MDL)는 바탕시료에 α-HBCDD, β-HBCDD, γ-HBCDD를 4 ng 주입한 시료를 7개를 준비하여 실제 시료와 동일한 전처리 과정을 거친 후 기기분석 하였다. 기기 분석한 농도 값에 표준편차를 구한 뒤, 3을 곱하여 IDL과 MDL의 농도를 계산하였다. α-HBCDD, β-HBCDD, γ-HBCDD의 IDL농도는 0.06~0.11 ng/mL이었고, MDL농도는 0.10~0.36 ng/g이었고, MDL 농도 이하의 값은 ND(not detected)로 처리하였다. PBDEs의 경우, S/N비 3이상의 값을 검출한계로 정하였고, 3 미만의 값은 ND로 표시하였다.

HBCDDs 인증표준물질인 NIST(National Institute of Standards and Technology, USA)의 SRM 1944(해양퇴적물, α-HBCDD 2.2 ng/g, β-HBCDD 1.0 ng/g, γ-HBCDD 18 ng/g)와 SRM 1947(어류, α-HBCDD 3.39 ng/g) 를 이용하여 분석법을 검증하였다. 측정값을 확인한 결과, 해양퇴적물은 67~98%이었고, 어류는 106~116%으로 양호한 수준이었다. PBDEs인증표준물질 NIST SRM 1944(해양퇴적물)와 SRM 1946(어류)을 사용하여 분석하였고, 분석결과는 각각 92~97% 및 68~98%로 양호한 수준이었다.

2.5. 퇴적물 유기탄소함량 및 생물 지방량 분석

퇴적물 총유기탄소(Total organic carbon: TOC) 분석은 동결건조한 퇴적물 0.5 g을 유리 vial에 넣은 후 1N

HCl 10 mL를 주입하여 탄산염을 제거하고, 70°C에서 24시간동안 가열하면서 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.

생물 지방량 분석은 동결건조된 시료 3.0 g을 정확히 달아서 지방추출장치(Soxtherm, Gerhardt, Germany)에 넣은 후 유기용매 헥산으로 지방을 추출하였고, 추출 전후의 시료의 무게 차이로 산정하였다

2.6. 생물-퇴적물 축적계수

본 연구에서는 생물-퇴적물 축적계수(Biota-sediment accumulation factor; BSAF)를 산정하여 수 생태계에서 HBCDDs와 PBDEs의 생물축적특성를 비교 평가하였다. BSAF는 아래 식을 이용하여 계산할 수 있다.[9,14)]

$$BSAF = \frac{C_{biota} / f_{lipid}}{C_{sediment} / f_{oc}}$$

수식 중 C_{biota}는 생물 내 PBDEs 또는 HBCDDs농도(ng/g-dry), f_{lipid}는 생물 내 지방량(%, dry)이고, $C_{sediemnt}$는 퇴적물 내 PBDEs 또는 HBCDDs 농도(ng/g-dry), f_{oc}는 퇴적물 내 유기탄소함량(%, dry)을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 퇴적물 내 브롬화난연제 농도분포

전국연안 양식어장의 퇴적물에서 브롬화난연제(HBCDDs 및 PBDEs)의 농도분포를 요약하여 Table 1에 나타냈다. 퇴적물 내 Σ_3HBCDD와 Σ_{19}PBDE 농도

Table 1. Summary on concentrations of HBCDDs(ng/g-dry or ng/g-wet) and PBDEs(pg/g-dry or pg/g-wet) in marine sediments and biota from farming areas of Korean coasts

	Marine sediments(ng/g-dry or pg/g-dry)			Farmed biota(ng/g-wet or pg/g-wet)		
	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean
α-HBCDD	ND	10.9	1.95	0.04	0.55	0.29
β-HBCDD	ND	6.08	1.08	ND	0.43	0.13
γ-HBCDD	ND	47.4	9.00	ND	0.51	0.15
Σ_3HBCDD	ND	63.7	12.0	0.23	1.27	0.57
BDE 17	ND	12.4	2.63	ND	ND	-
BDE 28	ND	7.28	1.42	ND	ND	-
BDE 47	1.14	75.7	18.5	ND	41.5	13.6
BDE 49	1.18	57.5	8.80	ND	16.5	7.72
BDE 66	ND	6.69	1.37	ND	3.19	0.10
BDE 71	ND	2.98	0.54	ND	12.5	0.40
BDE 77	ND	0.66	0.09	ND	ND	-
BDE 85	ND	6.39	0.60	ND	ND	-
BDE 99	1.03	126	23.7	ND	18.9	5.26
BDE 100	ND	15.9	4.40	ND	9.76	3.64
BDE 119	ND	ND	-	ND	10.2	0.33
BDE 126	ND	3.84	0.25	ND	ND	-
BDE 138	ND	19.7	0.74	ND	ND	-
BDE 153	ND	479	25.8	ND	8.97	0.70
BDE 154	0.65	40.5	9.67	ND	14.5	5.82
BDE 156	ND	6.82	0.13	ND	ND	-
BDE 183	ND	725	85.6	ND	11.2	1.33
BDE 184	ND	24.0	3.41	ND	3.78	0.12
BDE 191	ND	21.8	0.55	ND	4.72	0.15
Σ_{19}PBDE	4.67	1350	188	1.42	86.5	39.2
TOC(mg/g)	2.22	24.0	9.28			
Lipid(mg/g)				0.27	26.4	12.1

ND: not detected

범위는 각각 불검출~63.7 ng/g-dry(평균: 12.0 ng/g-dry)와 4.67~1350 pg/g-dry(평균: 188 pg/g-dry)이었다. 퇴적물 내 브롬화난연제의 농도를 국내 연구결과와 비교해 보면, HBCDDs의 농도결과는 진해만(0.09~49.9 ng/g-dry),[15] 거제한산만(14.0~97.6 ng/g-dry),[12] 전국연안(0.39~59 ng/g-dry)[16]과 유사한 수준이었고, 낙동강(0.11~19 ng/g-dry)[10]과 금강·낙동강(불검출~7.85 ng/g-dry)[9] 등 육상수계보다 높은 수준을 보였다. 퇴적물 내 PBDEs 농도는 광양만($\sum_{23}$ PBDE 2~2.4 ng/g-dry),[17] 남해안($\sum_{26}$ PBDE 0.16~0.38 ng/g-dry),[19] 전국연안($\sum_{19}$PBDE 0.05~0.9 ng/g-dry)[19]과 유사한 수준을 나타냈고, 낙동강($\sum_{26}$ PBDE 0.16~110 ng/g-dry)[10], 금강·낙동강(∑PBDE 0.66~18.75 ng/g-dry)[9] 보다 낮은 수준을 보였다. 해양퇴적물 중 HBCDDs 농도는 육상수계보다 상대적으로 높은 농도수준을 보였고, 반면 PBDEs의 농도는 해양보다는 육상수계에서 더 높은 수준을 보였다.

전국 양식어장 퇴적물의 총 브롬화난연제 중 HBCDDs와 PBDE의 기여율은 각각 97%와 3% 수준으로, HBCDDs가 주요 성분이었다. 퇴적물 내 이러한 분포결과는 브롬화난연제의 오염원과 관련성이 있으며, HBCDDs는 EPS 부표에 다량 함유되어 있고, 패류양식장뿐만 아니라 해조류양식장에서 양식생물의 지지용 부표로 널리 이용하고 있어서 이들 양식장 주변해역에서 높은 농도수준인 반면, PBDEs는 산업용/생활용 난연제로 주로 사용되고 있으므로, 산업화/도시화된 연안에서 비교적 높은 농도수준을 보인다.[18] 국내 패류양식장 퇴적물에서 HBCDDs(95%)와 PBDEs(5%)가 보고되었고,[18] 반면 산업단지와 조선소 인근 해역의 퇴적물에서 HBCDDs(35%)와 PBDEs(66%)를 보고되었다.[16] 본 연구의 퇴적물을 패류/해조류 양식어장, 일반퇴적물으로 구분하여 HBCDDs/PBDEs 비율을 나타낸 결과, 패류·피낭류 양식어장(173 ± 204)과 해조류양식장(118 ± 112), 양식장 없는 일반퇴적물(8.1 ± 7.8)순으로 나타났다. 따라서 퇴적물의 브롬화난연제 중 HBCDDs의 기여도는 양식장인근으로 갈수록 높아지는 것으로 판단된다.

전국연안의 해역별 HBCDDs 농도결과를 비교하면, 남해안에서 가장 높은 농도수준(18.2 ± 21.5 ng/g-dry, n = 33)이 조사되었고, 동해안(4.06 ± 4.42 ng/g-dry, n = 8)과 서해안(1.10 ± 0.94 ng/g-dry, n = 12)보다 4~18배 높은 수준이었고(Fig. 2), 이것은 남해안에 대규모 양식어장이 발달해 있기 때문으로 판단된다. EPS부표 사용

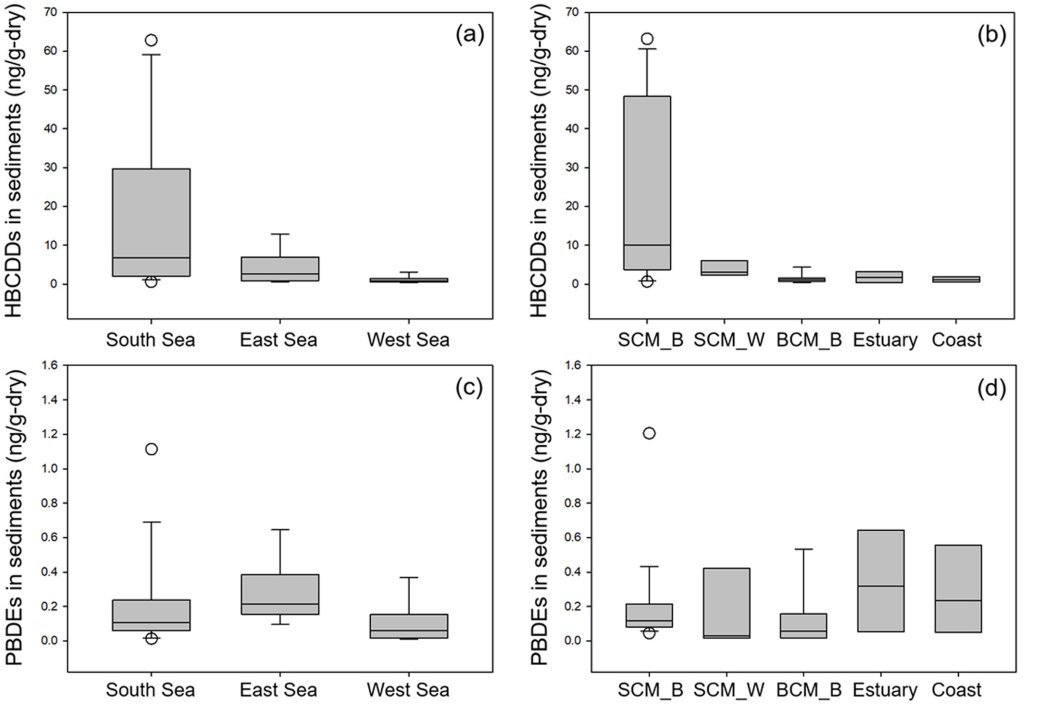

Fig. 2. Concentrations of HBCDDs and PBDEs in marine sediments from West, South, and East Sea, and suspended-culture method (SCM) of bivalves (B), and seaweeds (W), and bottom-culture method of bivalves (BCM_B), estuary, and coast.

또는 비사용 양식어장을 구분하여 HBCDDs농도를 비교해 보면(Fig. 2), EPS 양식장부표를 사용하는 수하식(suspended-culture method)인 패류·피낭류 양식어장(굴, 담치, 가리비, 멍게, 21.2 ± 22.5 ng/g-dry)과 해조류양식어장(김, 미역, 4.45 ± 3.19 ng/g-dry)에서 높은 수준이었고, 반면 EPS부이를 사용하지 않는 바닥식(bottom-culture method) 패류양식어장(바지락, 새꼬막), 양식어장이 없는 하구역과 연안에서 상대적으로 낮은 수준이었다. 또한 수하식 양식어장 중 HBCDDs 농도는 해조류양식장보다 패류양식장에서 약 5배 가량 높았는데, 이것은 연안에서 양식장위치, 양식기간 등 양식특성과 관련성이 있을 것이다. 패류양식은 먹이생물이 풍부하고, 태풍 등 자연재해에 안전한 연안 내측해역이나 폐쇄된 해역에서 연중 실시되는 반면, 해조류양식은 해수교환이 비교적 원활한 외측해역에서 수온이 낮은 10월부터 4월까지 실시되고 있기 때문에 패류양식어장이 해조류양식장보다 HBCDDs 오염에 더 취약 할 수 있다. 반면, PBDEs의 평균농도는 동해안(0.29 ± 0.17 ng/g-dry), 서해안(0.10 ± 0.13 ng/g-dry), 남해안(0.26 ± 0.42 ng/g-dry)에서 HBCDDs만큼 큰 차이는 보이지 않았고, 양식어장별 구분하여 비교시에도 차이를 볼 수 없었다(Fig. 2). 또한 퇴적물 내 HBCDDs와 PBDEs 농도간 상관성은 통계적으로 유의하지 않았다($p > 0.05$). 따라서 국내 연안어장에서 브롬화난연제 HBCDDs와 PBDEs는 발생원, 이동·확산 등이 매우 다른 것으로 판단된다.

3.2. 퇴적물 내 브롬화난연제 이성질체 분포특성

퇴적물 내 HBCDDs의 이성질체의 분포는 γ-HBCDD (72 ± 8%) > α-HBCDD(19 ± 6%) > β-HBCDD(9 ± 2%) 순으로 나타났고(Fig. 3), 국내 강하천 및 연안퇴적물의 분포와 유사하였다.[9,16] 또한 이런 분포는 HBCDDs의 원제(technical mixture, γ-HBCDD 80% 이상)와 양식부표 내 HBCDDs 분포(α-:β-:γ-HBCDD = 19%:11%:70%)와도 매우 유사한 패턴을 보였다.[20,21] 퇴적물에서 γ-HBCDD의 상대적으로 높은 기여율은 오염원의 이성질체 분포뿐만 아니라 HBCDDs의 이성질체의 물리화학적 특성과 연관성이 있는 것으로 보인다. HBCDD 이성질체들은 유사한 물-옥탄올 분배계수(octanol-water partition coefficient; log K_{ow}, 5.44~5.59)를 보이지만, 물에 대한 용해도는 α-HBCDD 48.8 mg/L, β-HBCDD 14.7 mg/L, γ-HBCDD 2.1 mg/L으로 γ-HBCDD는 용해도가 크게 낮아 입자물질 흡착과 퇴적층으로 침강이 용이하기 때문인 것으로 판단된다.[22,23]

퇴적물 내 PBDEs의 이성질체 분포는 BDE-183(37%) > BDE-47, BDE-99(15%) > BDE-153(9%)순으로 나타났고(Fig. 3), 이성질체의 축적특성은 물리화학적 특성과 난연제 제품사용과 관련이 있다. 퇴적물에서는 상대적으로 높게 브롬화된 PBDEs(Hepta-BDEs 40%)가 높은 분포를 보였는데, 이는 높게 브롬화된 PBDEs가 K_{ow} (8.4~10)가 상대적으로 높기 때문이다.[24] 또한 BDE- 183은 상업용인 octa-BDE Mix(DE-79, Bromkal 78-8DE 등)의 주요 이성질체이고, BDE-47과 99는 penta-BDE Mix(DE-71, Bromkal 70-5DE 등)의 주요한 이성질체이다. 상업용 제품인 DE-71와 Bromkal 70-5DE은 BDE-99(45~49%), BDE-47(38~43%), BDE-100(8~13%), BDE-28(0.1~0.2%)로 구성되며, BDE-47/BDE-99 비율은 약 1로 보고된다.[25] 본 연구에서 퇴적물의 BDE-47/BDE-99 비율의 범위는 0.37~2.03(평균 1.16)이었고, 국내의 울산만(0.57~1.52), 진해만(0.41~1.26), 부산만(0.32~0.68), 낙동강·금강(0.4~1.0)과 비교하여 유사하거나 높은 수준이었다.[9,19]

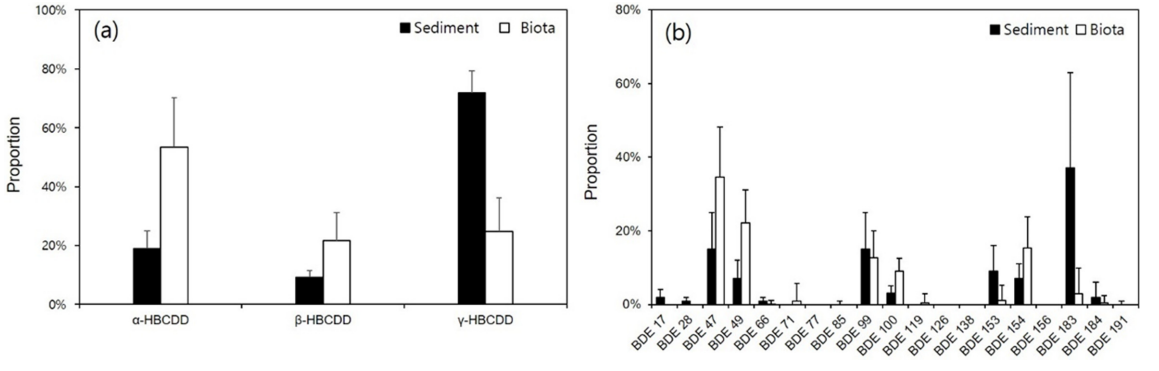

Fig. 3. Percentage of individual congeners to (a) Σ_3HBCDD and (b) Σ_{19}PBDE in marine sediments and biota.

3.3. 양식생물 내 브롬화난연제 농도분포

전국연안 양식장의 양식생물 내 $\sum_3$HBCDD와 $\sum_{19}$PBDE 농도범위는 각각 0.23~1.23 ng/g-wet(평균: 0.57 ng/g-wet)와 1.42~86.5 pg/g-wet(평균: 39.2 pg/g-wet) 이었다. 전국 양식장 생물에 잔류하는 브롬화난연제에 대한 HBCDDs와 PBDEs의 기여율은 각각 94%와 6% 수준으로 HBCDDs가 주요 성분이었고, 생물 내 이러한 분포결과는 양식어장 퇴적물 분포결과와 일치하였다. 본 연구의 패류, 해조류, 피낭류를 수하식·바닥식 양식방식에 따라 구분하여 HBCDDs농도 수준을 나타낸 결과, 퇴적물에서와 같이 수하식 패류·피낭류(0.73 ± 0.31 ng/g-wet)에서 가장 높았고, 입자물질을 섭식하는 바닥식 패류(0.58 ± 0.23 ng/g-wet)가 영양염을 흡수하는 해조류(0.33 ± 0.08 ng/g-wet)보다 높은 수준을 보였다. 생물 내 브롬화난연제의 농도를 국내 연구결과와 비교해보면, HBCDDs의 농도는 국내에서 보고된 이매패류(불검출~2.91 ng/g-wet),[26] 굴과 담치(0.01~1 ng/g-wet)[16]와 거제-한산만 굴(0.53~1.32 ng/g-wet)[12]과 유사한 수준이었다. PBDEs의 경우, 국내에서 보고된 담치($\sum_{14}$PBDE 0.04~9.5 ng/g-wet)[16]와 굴, 담치($\sum_{20}$PBDE 0.38~9.19 ng/g-wet)[19]보다 크게 낮은 수준을 나타냈다.

유럽연합(EU)은 생물에 대한 Environmental Quality Standard(EQS)로 $\sum_3$HBCDD 167 ng/g과 $\sum_6$PBDE (28, 47, 99, 100, 153, 154) 8.5 pg/g을 설정하였고, 또한 야생동물 포식자 보호를 위한 $\sum_6$PBDE의 안전한계치 (Safe limit) 44,400 pg/g가 alternative EQS로 제안되기도 하였다.[27,28] 본 연구에서 $\sum_3$HBCDD 최대값은 1.73 ng/g으로 EU EQS의 1/100 수준이었다. 또한 본 연구에서 $\sum_6$PBDE 농도는 1.4~71.6 pg/g으로 시료의 77%가 EU EQS 8.5 pg/g를 초과하였지만, alternative EQS 44,400 ng/g의 1/600수준을 보였다. 한편, 국외의 다른 연구들도 $\sum_6$PBDE에 대한 EU EQS를 초과하고 있으며, EU EQS가 너무 엄격한 기준치라고 보고되고 있다.[14,29-31]

3.4. 양식생물 내 브롬화난연제 이성질체 분포특성

퇴적물과 달리 양식생물에서는 α-HBCDD(53±15%)가 가장 높은 기여율을 보였고, 다음으로 γ-HBCDD (22 ± 9%), β-HBCDD(25 ± 11%)순으로 나타났다. 양식생물 중 이매패류의 경우, α-:β-:γ- HBCDD = 57:20:23, 해조류는 α-:β-: γ- HBCDD = 42:29:29로 나타났으며, 이는 국내 이전 연구와 유사한 경향을 보였다. 반면, 국내 어류에서 HBCDDs 중 α-HBCDD의 비율이 약 90% 정도를 차지했고, 이매패류는 전체 α-HBCDD가 약 55%를 차지하였다.[26] 양식생물에서 α-HBCDD의 비율이 높은 것은 반감기가 길고 생물축적 잠재성이 높을 뿐만 아니라 β-와 γ-HBCDD에 비해 쉽게 소화가 되지 않고 생체 내에서 다른 이성질체로 변이에 대한 저항성을 가지고 있기 때문이다.[32-34] 해조류도 이매패류와 비슷하게 α-HBCDD가 가장 높은 비율로 분포하였는데, 이는 영양염을 먹이원으로 하는 해조류의 특징과 α-HBCDD의 높은 수용성과 안정성 때문으로 추측된다.[35]

PBDEs의 분포를 조사한 결과, 양식생물에서는 BDE-47(38%) > BDE-49(21%) > BDE-99(14%) > BDE-154 (13%) 순으로 나타났다. BDE-47은 퇴적물과 양식생물 모두에서 높은 함량을 보였는데, 이는 PBDEs 이성질체 중 생물축적잠재성이 가장 높아 생물체내에서 가장 높은 농도로 분포한다고 알려져 있다.[29,36] 게다가 BDE-47은 어류의 소화기관에서 약 90%로 높은 섭취률을 보이고, 입자가 다른 이성질체에 비해 작아 생물에 훨씬 쉽게 축적이 될 수 있다고 알려져 있다.[37] 한편, BDE-183은 생물 내에서 BDE-154 또는 다른 hexa-BDE로 변환할 수 있다고 알려졌다.[38] 이는 BDE-154가 표층 퇴적물에 비해 양식생물에서 더 높은 분포를 나타내는 것을 뒷받침할 수 있고, BDE-183가 탈브롬화로 인해 BDE-154가 생성되었을 가능성이 있다는 것을 설명할 수 있다. [38]

3.5. 생물-퇴적물 축적계수 산정

생물-퇴적물 축적계수(BSAF)는 양식생물의 지방량(lipid)로 표준화한 농도와 유기탄소(organic carbon)로 표준화한 퇴적물 농도의 비율로 산정하였고, 검출한계 이하의 시료에 대해서는 생물-퇴적물 축적계수 산정에서 제외하였다. 또한 HBCDDs와 PBDEs의 검출빈도를 고려하여 BSAFs는 HBCDDs와 PBDEs 그리고 주요 이성질체(α-HBCDD, β-HBCDD, γ-HBCDD, BDE-47)를 제시하였다(Table 2). HBCDDs와 PBDEs에 대한 Log BSAF는 각각 –2.00 ~ –0.06(평균 –0.67) 및 –1.61 ~ 0.24 (평균 –0.27)이었고, PBDEs는 HBCDDs에 비해 높은 생물농축정도를 보였다. 게다가 BDE-47은 –1.34~0.89 (평균 0.30)으로 HBCDD 이성질체(–1.01 ~ –0.24)에 비해 크게 높은 값을 보였다. 이는 이전의 국내외 굴과 담치에 대한 연구와 유사한 패턴이었으며, 일본의 굴과 담치양식장에서 Log BSAF는 HBCDDs –2.0 ~ –0.55와 PCBs –0.42 ~ 0.79, 국내의 굴과 담치양식장에서 HBCDDs –1.4 ~ –1.7와 BDE-47 1.1~1.5로 HBCDDs가 PCBs와

Table 2. Averages and ranges of Log(BSAF) of PBDEs and HBCDDs in this study

	$\sum_{19}$PBDE	BDE-47	$\sum_{3}$HBCDD	α-HBCDD	β-HBCDD	γ-HBCDD
Oysters, mussels	−0.23 (−1.44 ~ 0.09)	0.34 (−0.44 ~ 0.82)	−1.16 (−2.00 ~ −0.27)	−0.67 (−1.37 ~ 0.11)	−1.08 (−2.05 ~ −0.30)	−1.43 (−2.58 ~ −0.44)
Seaweeds	−0.02 (−0.52 ~ 0.24)	0.68 (0.29 ~ 0.89)	−0.16 (−0.41 ~ −0.06)	0.14 (−0.08 ~ 0.33)	0.30 (0.08 ~ 0.45)	−0.53 (−0.85 ~ −0.38)
Total biota	−0.27 (−1.61 ~ 0.24)	0.30 (−1.34 ~ 0.89)	−0.67 (−2.00 ~ −0.06)	−0.31 (−1.37 ~ 0.33)	−0.24 (−2.05 ~ 0.45)	−1.01 (−2.58 ~ −0.38)

BDE-47에 비해 낮은 생물축적성이 보고된 바 있다.[9,14]

HBCDDs의 이성질체에 대한 평균 Log BSAF는 β-HBCDD가 −0.24로 가장 높은 값을 나타내었으며, 그 다음으로 α-HBCDD −0.31, γ-HBCDD −1.01 순으로 나타났다. β-HBCDD의 경우에는 해조류인 김과 미역에서 Log BSAF는 0.30으로 다소 높은 축적성을 보였다. 해조류를 제외한 양식생물에서는 α-HBCDD(−0.52) > β-HBCDD(−0.56) > γ-HBCDD(−1.26) 순으로 나타났고, 생물모니터링에 주로 이용되는 굴과 담치에서는 α-HBCDD(−0.67) > β-HBCDD(−1.08) > γ-HBCDD(−1.43) 순이었다. α-HBCDD는 HBCDDs의 다른 이성질체에 비해 대부분의 양식생물에서 높은 생물축적성을 가지는 것으로 판단된다.

4. 결 론

전국 양식어장 해양퇴적물과 양식생물에서 브롬화난연제 중 HBCDDs는 PBDEs에 비해 15~30배 높은 수준이었고, 퇴적물에서 HBCDDs/PBDEs 비율은 양식어장에 가까워질수록 높은 경향이었다. HBCDDs는 패류 양식장뿐만 아니라 해조류양식장에서 양식생물의 지지용 EPS부표로 널리 이용하고 있어서 이들 양식장 주변 해역에서 상대적으로 높은 반면, PBDEs는 산업용/생활용 난연제로 산업화/도시화된 연안에서 비교적 높은 농도수준을 보인다. 또한 퇴적물 중 HBCDDs와 PBDEs 간의 상관성은 통계적으로 유의하지 않았다. 퇴적물 내 HBCDDs의 이성질체 중 γ-HBCDD가 주요 이성질체이었고, HBCDDs의 원제(γ-HBCDD 80% 이상)와 양식부표 내 HBCDDs 분포(γ-HBCDD 70%)와도 매우 유사한 패턴을 보였다. 양식생물에서는 퇴적물과 달리 α-HBCDD가 가장 높은 기여율을 보였고, 양식생물 중 α-HBCDD의 기여율은 이매패류 57%, 해조류 42%로 나타났으며, 이는 국내 이전 연구와 유사한 경향을 보였다. α-HBCDD는 다른 이성질체에 비해 반감기가 길고 생물축적 잠재성이 높을 뿐만 아니라 쉽게 소화가 되지 않고 생체 내에서 다른 이성질체로 변이에 대한 저항성을 가지고 있기 때문이다. PBDEs의 주요 이성질체는 퇴적물에서 183, 47, 99, 153 그리고 양식생물에서 47, 49, 99, 154으로 상업용 penta-BDE 및 octa-BDE의 주요성분이었다. HBCDDs와 PBDEs에 대한 Log BSAF 산정결과, PBDEs는 HBCDDs에 비해 높은 생물농축정도를 보였고, 굴과 담치에서는 α-HBCDD가 HBCDD의 다른 이성질체에 비해 높은 생물축적성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 국립수산과학원 수산과학연구사업(R2020048)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. S. Tanabe, K. Ramu, T. Isobe, and S. Takahashi, “Brominated flame retardants in the environment of Asia-Pacific: an overview of spatial and temporal trends”, *Journal of Environmental Monitoring*, **2008**, 10, 188-197.
2. C. A. de Wit, D. Herzke, and K. Vorkamp, “Brominated flame retardants in the Arctic environment-trends and new candidates. Levels, trends and effects of legacy and new persistent organic pollutants in the Arctic: an AMAP assessment”, *Science of the Total Environment*, **2010**, 408, 2885-2918.
3. 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.
4. A. M. C. M. Pijnenburg, J. W. Everts, J. de Boer, and J. P. Boon, “Polybrominated biphenyl and diphenyl ether flame retardants: analysis, toxicity and environmental occurrence”, *Review of Environmental Contamination and Toxicology*, **1995**, 141, 1-26.
5. M. Alaee, P. Arias, A. Sjodin, and A. 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.

6. 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.
7. S. Germer, A. H Piersma, L. van der Ven, A. Kamyschnikow, 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.
8. 환경부, "건축자재 중 브롬화난연제(BFRs) 사용·재활용 실태 조사 연구", **2015**.
9. 김태승, 신선경, 오정근, 박종은, "퇴적물 중 브롬화난연제 농도분포 특성에 관한 연구", *분석과학회지*, **2012**, 25, 242-249.
10. 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.
11. 해양수산부, "어장환경 통합모니터링 운영지침", **2017**.
12. 손지영, 박시현, 이인석, 최민규, "굴양식어장 밀집해역인 거제-한산만의 퇴적물 및 이매패류 내 브롬화방염제(HBCDDs)의 농도분포 및 오염연대기 조사", *환경분석과 독성보건*, **2020**, 23, 9-18
13. 박시현, 이인석, 최민규, 김정배, "전국 주요 양식장 퇴적물과 양식생물 내 PBDEs와 대사체 분포" *한국환경분석학회지*, **2017**, 20, 145-155.
14. Y. Mukai, A. Goto, Y. Tashiro, S. Tanabe, and T. Kunisue, "Coastal biomonitoring survey on persistent organic pollutants using oysters(*Saccostrea mordax*) from Okinawa, Japan: Geographical distribution and polystyrene foam as a potential source of hexabromocyclododecanes", *Science of the Total Environment*, **2020**, 739, 140049.
15. 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.
16. 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.
17. Y. H. Kim, H. S. Kim, H. G. Choi, H. S. Cho, and H. B, Moon, "Contamination and Bioaccumulation of Polybrominated Diphenyl Ethers(PBDEs) in Gwangyang Bay, Korea", *Toxicology and Environmental Health Sciences*, **2012**, 4, 42-49.
18. S. Y. Gu, K. I. Ekpeghere, H. Y. Kim, I. S. Lee, D. H. Kim, G. Choo, and J. E. Oh, "Brominated flame retardants in marine environment focused on aquaculture area: Occurrence, source and bioaccumulation", *Science of the Total Environment*, **2017**, 601-602, 1182-1191.
19. H. B. Moon, K. Kannan, S. J. Lee, and M. Choi, "Polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters", *Chemosphere*, **2007**, 66, 243-251.
20. 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.
21. C. H. Marvin, G. T. Tomy, M. Alaee, and G. MacInnis, "Distribution of hexabromocyclododecane in Detroit River suspended sediments", *Chemosphere*, **2006**, 64, 268-275.
22. 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.
23. 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.
24. P. O. Darnerud, M. Aune, L. Larsson, S. Lignell, T. Mutshatshi, J. Okonkwo, B. Botha, and N. Agyei, "Levels of brominated flame retardants and other pesistent organic pollutants in breast milk samples from Limpopo Province, South Africa", *Science of the Total Environment*, **2011**, 409, 4048-4053.
25. A. Sjödin, E. Jakobsson, A. Kierkegaard, G. Marsk, and U. Sellström, "Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE", *Journal of Chromatography A*, **1998**, 822, 83-89.
26. 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.
27. EC. European Commission, **2011**. PBDE EQS dossier 2011.(online)

28. EC, Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013, amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Official Journal of the European Union*, **2013**, L 226-24, 8.
29. D. Ueno, T. Isoben, K. Ramu, S. Tanabe, M. Alaee, C. Marvin, 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**, 1213-1219.
30. N. Casatta, G. Mascolo, C. Roscioli, and L. Viganó, "Tracing endocrine disrupting chemicals in a coastal lagoon (Sacca di Goro, Italy): Sediment contamination and bioaccumulation in Manila clams", *Science of the Total Environment*, **2015**, 511, 214-222.
31. Ò. Aznar-Alemany, Y. Aminot, J. Vilà-Cano, M. Köck-Schulmeyer, J. W. Readman, A. Marques, L. Godinho, E. Botteon, F. Ferrari, V. Boti, T. Albanis, E. Eljarrat, and D. Barceló, "Halogenated and oranophosphorus flame retardants in European aquaculture samples", *Science of the Total Environment*, **2018**, 612, 492-500.
32. A. C. Gerecke, P. C. Hartmann, N. V. Heeb, H. P. E. Kohler, W. Giger, P. Schmid, M. Zennegg, and M. Kohler, "Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether", *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 1078-1083.
33. K. Janák, A. Covaci, S. Voorspoels, and G. Becher, "Hexabromocyclododecane in marine species from the western Scheldt estuary: diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation", *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 1987-1994.
34. S. Morris, C. R. Allchin, B. N. Zegers, J. J. H. Haftka, J. P. Boon, C. Belpaire, P. E. G. Leonards, S. P. J. van Leeuwen, and J. de 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.
35. J. K. Oh, K. Kotani, S. Managaki, and S. Masunaga, "Levels and distribution of hexabromocyclododecane and its lower brominated derivative in Japanese riverine environment", *Chemosphere*, **2014**, 109, 157-163.
36. J. H. Peng, C. W. Huang, Y. M. Weng, and H. K. Yak, "Determination of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) in fish samples from rivers and estuaries in Taiwan", *Chemosphere*, **2007**, 66, 1990-1997.
37. S. Burreau, and D. Broman, "Uptake of PBDEs in pike(*Esox Lucius*) from food", Organohalogen compounds, **1998**, 39, 39-42.
38. 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.