

## 한국인 모유 및 어패류 중 PBDEs 잔류 레벨 모니터링

장명수\* · 차수진 · 강윤석 · 박종세

(주)랩프런티어

(2006. 2. 24. 접수, 2006. 4. 17. 승인)

### Monitoring of residue PBDEs level in human milk and fish & shellfish samples collected from Korea

Myungsu Jang\*, Sujin Cha, Younseok Kang and Jongsei Park

Labfrontier Co. Ltd., 4th Floor, Kyeonggi Small Business Center # 906-5, Iui-dong,

Yeongtong-gu, Suwon, Kyonggi-do 443-766, Korea

(Received February 24, 2006; Accepted April 17, 2006)

**요약** : 난연제는 불길의 확산하거나 초기에 발생하는 것을 억제하는 물질을 의미한다. 난연제로 사용하는 이중 브롬계 난연제인 PBDEs는 갑상선 호르몬 붕괴와 내분비계 교란을 유발하는 물질이다. 본 연구에서는 PBDEs의 분석을 위한 적절한 전처리 방법을 제안하였고, 어류와 패류 포함 총 8종과 서울과 제주 모유 각 20개를 대상으로 BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154 및 183의 인체 내 축적 수준을 조사하였다. PBDEs 분석을 위한 전처리 방법으로는 어패류의 경우 알칼리 분해 추출법을 적용하는 것이 적합한 것으로 확인되었다. 다층 실리카겔 컬럼 정제는 50 mL의 헥산을 이용하여 방해물질을 제거한 후, 100 mL의 헥산:디클로로메탄(9:1)로 용출시키는 것이 적합한 것으로 확인되었다. 활성탄 정제 과정은 100 mL의 헥산:디클로로메탄(3:1)으로 용출시키는 것이 적합한 것으로 확인되었다. 어패류를 대상으로 한 실험에서 광어는 습식 중량 기준 890 pg/g이 검출되어, 시료 중 가장 높은 PBDEs 축적 정도를 보였다. 생태는 40 pg/g이 검출되어 시료 중 PBDEs의 축적 정도가 가장 낮은 것으로 나타났다. 모유 시료에서는 서울과 제주 지역에서 지방 중량 기준 2,580 및 3,600 pg/g이 검출되었으며, BDE-153과 183은 모두 검출되지 않았다. 채산과 초산의 경우 3,200 및 3,000 pg/g으로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 본 연구에서 진행한 어패류 및 인체시료에서의 PBDEs 축적 정도를 파악한 결과, 외국에서 보고한 농도에 비해 낮은 수준을 유지하고 있음을 확인할 수 있었다.

**Abstract** : Flame retardants are added to prevent catching fire and to slow down the burning process. PBDEs are known to affect thyroid hormones and hormone disruption. The aim of this study was to propose a manual for determination of PBDEs, and investigate the accumulation of PBDEs(BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154 and 183) in fish&shellfish and human milk samples. Pre-treatment for PBDEs determination, alkali digestion and L-L(Liquid-Liquid) extraction method could be applied to fish and shellfish. When Multi-layer column was used for cleaning up the sample, 50 mL of hexane and 100 mL of hexane:dichloromethane(9:1) solutions were used for pre- and post-elution, respectively. Activated-carbon column was optimized by a 100 mL of

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-244-9163 Fax : +82-(0)31-244-9167

E-mail: mungss@labfrontier.com

hexane:dichloromethane(3:1). The result of fish, highest concentration was detected in flatfish, 890 pg/g(wet weight). The other side, lowest concentration was detected in pollack, 40 pg/g(wet weight). The result of breast milk, PBDEs was detected 2,580 and 3,600 pg/g(lipid weight) from breast milk of Seoul and Juju, respectively. BDE-153 and 183 were not detected in all samples. There was no difference in PBDEs level was not difference between first and second delivery. In this study, we could find that PBDEs level in Korea is lower than other countries.

**Key words :** Polybrominated biphenyl ethers, monitoring, fish&shellfish, breastmilk

## 1. 서 론

난연제는 초기 발화를 방지하고, 불길이 확산되는 것을 방지하기 위해 플라스틱, 합성 고무 제품, 도료, 및 식물 및 전기/전자 제품 등에 첨가되는 물질이다. 이중 브롬계 유기 화합물인 PBDEs는 중합체 물질과 반응하지 않고 혼합이 가능하기 때문에 그 사용이 용이하여 다른 물질에 비해 광범위하게 사용된다.<sup>1</sup>

화학적 구조적으로 서로 다른 209개의 이성질체가 존재하며, 각기 생물학적 독성학적으로 그 영향을 달리 한다.<sup>1</sup> 또한 다른 유기 염소계 물질(PCBs, DDT)처럼 지용성이며 매우 안정적이어서 생물학적으로 난분해성이다.<sup>2</sup> 이러한 PBDEs 성분들은 자연계에 광범위하게 발견되고 있으며, 먹이 사슬 구조에서 높은 계층에 존재할수록 축적 정도가 높아진다.<sup>3</sup>

PBDEs가 처음으로 환경에서 검출된 것은 1970년대이며 그 농도는 점차 증가하는 추세이다. 스웨덴에서는 비스칸강의 물고기에서 1977년까지는 검출되지 않았으나 1981년에 처음으로 Tri에서 hexa-BDE까지 발견되었다. 1987년에는 발틱해역, 남해와 북극해 등 광범위한 지역에서 바다 표범, 바다 오리, 바다 독수리에서 발견되었다.<sup>4</sup> 또한 북극지역에서 1981년 스발바드 제도에서 서식하는 고리무늬 물범을 대상으로 BDE-47, 99 및 100에 대해 모니터링을 수행한 결과, 51 ng/g lipid의 PBDEs가 검출되었다고 보고하였다.<sup>5</sup> 모유 및 혈액 중 PBDEs의 격년 변화에 대한 몇 가지 보고에 의하면 독일의 경우 혈액 중 PBDEs의 레벨이 1985년도 모유에서는 3.1 ng/g lipid의 잔류 농도를 보인 반면, 1999년에는 지방중량 기준 4.71 ng/g으로 그 잔류 농도는 점차적으로 증가하고 있는 것으로 보고하였다.<sup>6</sup> 또한 캐나다인의 모유 중 PBDEs에 대한 조사 결과는 1981년에 채취된 시료와 1992년에 채취된 시료의 분석 결과 모유 내 잔류 농도가 2배 정도 상승한 것으로 보고하였다.<sup>7</sup> 이 보고에서는 PCBs와 같

은 유기 염소계 화합물의 경우 지역차가 없는 것으로 나타났으나, PBDEs의 경우 체내 잔류 농도의 지역차가 확인되고 있음도 보고하고 있다. 또한 모체에 존재하는 PBDEs는 모유와 태반을 통하여 태아에게 전이될 수 있음이 제기되기도 하였다.<sup>8</sup>

PBDEs가 인체에 미치는 영향에 대해서는 독성학적인 관점에서 제한적으로 연구가 진행되고 있는 실정이다. IPCS(International Programme of Chemical Safety)의 조사에 의하면 penta-BDE의 경우 토끼를 대상으로 한 임상실험에서 성장 저하, 설사 유발, 활동력 둔화 및 앞다리 떨림 증상이 발생하였고, 코와 눈 주위에 붉은 얼룩이 생긴다고 보고하였다.<sup>9</sup> 또한 BDE-99를 마우스의 경구에 투입한 실험에서 뇌 해마 구조의 콜린 수용체에 악영향을 끼치며, 이로 인해 근 무력증이나 인슐린 저항성 당뇨병을 유발할 수 있음이 밝혀졌다.<sup>10</sup>

이처럼 자연계에서 광범위하게 존재하고 있으며, 다양한 방향으로 인체에 미치는 영향으로 인하여 EU에서는 특정 유해 물질 사용 제한 지침(RoHS : Restriction of the use of certain Hazardous Substances)을 제정하였다. 주요 내용으로는 전기 전자 제품과 자동차에 PBDEs와 함께 PBB, 중금속을 포함하여 유해 물질이 일정량 이상 함유되지 못하도록 2006년 7월 1일부터 납, 카드뮴, 수은 및 6가 크롬 등 4대 중금속과 PBDEs 및 PBB와 같은 내분비계 교란 물질이 포함된 전기/전자제품의 판매를 금지하는 조치를 행하였다.

이상과 같이 PBDEs를 포함한 브롬계 난연제는 그 환경오염 징후와 오염 경향성이 점차적으로 증가하고 있는 추세에 있으며, 또한 독성적 관점에서도 많은 새로운 연구 결과가 보고되고 있는 물질로서 그 안전성과 환경에 대한 영향에 여러 가지 의문점이 제기되고 있는 물질이다. 따라서 본 연구에서는 브롬계 난연제 가운데 가장 사용량이 많고 조사 연구가 많이

이루어진 PBDEs를 조사 대상 물질로 선정하여 국내에서 유통되는 식품 및 인체 오염 현황에 대해 조사하고 이들 매질에 대한 PBDEs의 표준 분석법을 제안하고자 한다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

한국인에게 있어 어패류 섭취는 단백질 섭취원으로서 중요한 역할을 담당하고 있으며, 전 세계적으로도 일본과 더불어 어패류 섭취량 수준이 가장 높은 나라 중 하나이다. 또한 한국인의 경우 다이옥신을 포함한 유기염소계 화합물의 노출원으로서 어패류 섭취가 중요한 경로로 작용하고 있다.<sup>11</sup> 치환 원자의 종류는 다르지만 할로겐족인 브롬과 염소계 화합물은 생체 축적성 및 잔류성에 있어 유사한 경향성을 보이고 있으므로, 브롬계 화합물의 노출 경로로서 어패류에 대한 오염도의 확인 작업은 중요한 의미를 지니고 있다고 할 수 있다. 따라서 PBDEs의 식품 오염 모니터링 조사에 있어서는 어패류를 주 대상으로 하여 조사를 행하고자 하며, 선정하고자 하는 어종과 패류는 일일 섭취량을 기준으로 한국인이 선호하는 광어, 갈치, 생태, 고등어, 멸치 및 조기 등 어류 6종, 굴 및 바지락 등 패류 2종을 선정하였다. 시료 채취는 대도시 지역인 서울, 인천, 대전, 광주 및 부산의 대형 농수산물 유통 센터를 이용하였다.

PBDEs에 의한 한국인체 오염 레벨의 확인과 우리나라의 환경오염 수준을 파악하기 위하여 지표성을 지닌 시료로서 인체 모유 시료를 채취하여 모니터링 조사를 행하였다. 본 연구에서 조사할 모유 시료의 채취는 사단법인 한국소비생활연구원에서 행하였으며, 대도시 지역인 서울 지역과 청정 지역인 제주 지역 거주 산모를 대상으로 출산 후 30일째의 모유를 각 20개씩 채취하였다. 채취된 시료는 분석 전까지 -20°C 이하에서 냉동 보관하고, 빛에 의한 광분해의 영향을 최소화하기 위하여 갈색 시료 채취병을 사용하였다.

### 2.2. 실험 방법

#### 2.2.1. 대상 이성질체 선정

본 연구에서 대상으로 할 PBDEs의 중요 이성체는 전기/전자 제품의 난연제 원료로서 사용 빈도가 높고 생체 축적성 측면에서 가장 잔류성이 높은 것으로 알려진 tri-BDE부터 hepta-BDE 사이로 선정하였으며, 고분해능가스 크로마토그래피 / 고분해능 질량분석기

Table 1. List of target congeners of PBDEs

Homologue	IUPAC No.	Congener
Tribromodiphenyl Ether (TrBDE)	BDE-28	2,4,4'-TrBDE
Tetrabromodiphenyl Ether (TeBDE)	BDE-47	2,2',4,4'-TeBDE
Pentabromodiphenyl Ether (PeBDE)	BDE-100	2,2',4,4',6-PeBDE
	BDE-99	2,2',4,4',5-PeBDE
Hexabromodiphenyl Ether (HxBDE)	BDE-154	2,2',4,4',5,6'-HxBDE
	BDE-153	2,2',4,4',5,5'-HxBDE
Heptabromodiphenyl Ether (HpBDE)	BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-HpBDE

(HRGC/HRMS)에 의한 동위원소 희석법을 전제로 하여 내부 표준물질이 시판되고 있는 물질을 택하였다. PBDEs 정량을 위한 표준물질은 Wellington Laboratories에서 구입하여 사용하였다. 검량선 작성용 표준 물질로는 BDE-CVS-E를 사용하였으며, 동위원소 표준물질로는 <sup>13</sup>C<sub>12</sub>로 치환된 50 ug/mL의 MBDE를 각 이성체별로 구매하여 50 ng/mL로 희석하여 사용하였다. 회수율 측정을 위한 표준물질로는 MBDE-154를 50 ng/mL로 희석하여 사용하였으며, Table 1에서 3에는 이들 각 이성체의 종류 및 농도를 나타내었다.

#### 2.2.2. 기기 분석 조건 및 정량 방법

PBDEs의 분석은 Agilent 6890 가스 크로마토그래피와 Jeol Mstation 700D High resolution mass spectrometer를 이용하여 EI-SIM법으로 수행하였다. 이때 HRGC에 장착할 컬럼은 DB-5HT (30 m×0.25 mm ID×0.1um)를 사용하였으며, 이동 가스는 He을 1 mL/min으로 흘려주었다. 오븐 온도 조건은 초기 140°C에서 1분간 유지시킨 후, 20°C/min으로 200°C까지 승온시켰다. 이후 10°C/min으로 280°C까지 승온시킨 후, 2분간 유지시켰다. 마지막으로 10°C/min으로 300°C까지 승온시켜 14분간 유지하며, 총 분석 시간은 30분이었다. 주입구는 260°C에서 비분할방식으로 2 uL를 주입시켰다.

PBDEs와 PCDDs의 경우 그 분자 구조 및 화학적 조성이 매우 유사하여 질량 분석에 있어 상호 방해 작용의 가능성이 있으므로 HRMS의 분해능은 12,000 정도의 수준을 유지하였다. PBDEs 각 이성체에 대한 정성 확인을 각 동족체마다 2개의 선택이온의 이온 강도의 비가 99% 신뢰구간에 들어오면 정성 확인된 것으로 간주하였으며, 회수율이 50에서 120% 범위에 포함되는 시료에 대해서 정량을 하였으며 그 범위를

Table 2. List of PBDEs calibration solution (BDE-CVS-E)

Compounds	Concentration (ng/mL)				
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
2,4,4'-TrBDE	1.0	5.0	20	100	400
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,4,4'-TrBDE	100	100	100	100	100
2,2',4,4'-TeBDE	1.0	5.0	20	100	400
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4'-TeBDE	100	100	100	100	100
2,2',4,4',6-PeBDE	1.0	5.0	20	100	400
2,2',4,4',5-PeBDE	1.0	5.0	20	100	400
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4',5-PeBDE	100	100	100	100	100
2,2',4,4',5,6'-HxBDE	2.0	10	40	200	800
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4',5,6'-HxBDE	200	200	200	200	200
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	2.0	10	40	200	800
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4',5,5'-HxBDE	200	200	200	200	200
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE	2.0	10	40	200	800
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3,4,4',5',6-HpBDE	200	200	200	200	200

Table 3. Internal Standards (ISD, MBDE-154)

Compound	CAS No.	Molecular weight	Prepared conc. (ng/mL)
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4',5,6'-HxBDE	-	555.50	50

Table 4. HRMS condition for PBDEs determination

Congener	Mass	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> Labeled Mass	Ion ratio	PFK Lock Mass	
TrBDE	405.8026	417.8429	100	430.9729 (Group 1)	
	407.8006	419.8409	97		
TeBDE	483.7131	495.7533	69		
	485.7111	497.7513	100		
PeBDE	563.6215	575.6618	100		654.9601 (Group 2)
	565.6195	577.6598	97		
HxBDE	641.5320	653.5723	77		
	643.5300	655.5703	100		
HpBDE	721.4405	733.4808	100		
	723.4385	735.4788	97		

벗어나는 시료에 대해서는 데이터의 신뢰성이 없다고 판단하여 재처리하였다. 대상물질이 검출된 경우에는 이에 대응하는 <sup>13</sup>C<sub>12</sub> 치환 표준품(Labelled Compounds Standard: LCS)에 대한 상대반응계수(RR: Relative Response)를 이용한 동위원소 희석법(Isotope Dilution Method)에 따라 정량하였으며, 내부 표준물질(Internal Standard: ISD)로 사용한 <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-BDE-154 및 LCS는 상대반응계수(RRF: Relative Response Factor)를 이용한 내부표준법에 따라 정량하였다. 대상 이성체에 대한 이온 강도의 비는 Table 4와 같다.

2.2.3. 시료의 전처리

어류의 분석 대상 부위는 그 어류의 섭취 형태에 따라 시료 부위를 정하였다. 광어, 조기와 같은 대형 어류의 경우 두부, 뼈 그리고 내장을 제거한 가식부를 취하여 혼합, 분쇄하여 대표성을 띄게 하였으며, 잔멸치와 같은 소형 어류의 경우에는 전체 부위를 포함하여 시료 전체를 분쇄하여 균질화 하였다. 패류의 경우에도 가식부만을 채취, 분쇄하여 분석 시료로 하였다.

어패류는 시료 50 g에 내부표준물질을 첨가하여 에탄올에 전용시킨 100 mL의 1 N 수산화칼륨용액을 가한 후 초음파 추출기에서 약 45°C에서 2시간 동안 알칼리 분해를 행하였다. 알칼리 분해에 대한 회수율 테스트는 알칼리 용액에 대상 이성질체 각 50 ng/mL를

첨가하여 수행하였다. 추출액을 회전증발 농축기로 약 5~10 mL까지 농축하고 농축액을 다른 유리관에 옮긴 다음 질소 농축기로 시료액이 2 mL가 될 때까지 농축하였다. 수동으로 다층 실리카겔 컬럼을 만들어서 정제하였으며 컬럼의 제조 방법은 다음과 같다. 실리카겔용 컬럼에 무수황산나트륨( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 소량을 넣은 다음 헥산에 용해되어 있는 실리카겔 3 g을 컬럼 내에 충전하였다. 그 위에 무수황산나트륨을 소량 넣은 후, 44% 산화 실리카겔을 지방중량 1 g당 10 g의 비율로 충전하였다. 컬럼을 제조한 다음 농축액 2 mL를 가하고 헥산으로 1 mL씩 3회 세정하였다. 이를 적당량의 헥산을 유출시켜 PCBs 및 기타 방해물질을 제거한 후, 헥산:디클로로메탄(9:1)을 이용하여 PBDEs를 용출시켰다. 유출액을 역시 회전증발 농축기로 약 5~10 mL까지 농축하고 농축액을 다시 다른 유리관에 옮긴 다음 질소 농축기로 0.5 mL 이하가 될 때까지 농축하여 활성탄 컬럼에 통과시켜 정제하였다. 활성탄 컬럼은 건식으로 충전하며 무수황산나트륨 소량을 넣은 다음 활성탄 0.5 g과 다시 무수황산나트륨 소량을 가하여 제조한다. 농축액을 조심스럽게 가하고 같은 양의 헥산으로 3회 세정하여 30분간 정치시켜 활성탄 표면에 시료가 흡착될 수 있도록 방치한 후, 헥산:디클로로메탄(3:1)을 이용하여 목적성분을 용출시켰다. 다층 실리카겔 컬럼 정제와 활성탄 컬럼 정제시 요구되는 용출액의 적정량은 회수율 테스트를 통하여 결정하였다. 유출액을 모두 받은 다음에는 회전증발 농축기와 질소 농축기를 사용하여 소량이 될 때까지 농축하였다. 인서트를 넣은 2 mL 바이알에 옮겨 최종적으로 시험액을 완전히 자연건조 시킨 후 회수율 측정용 내부표준물질인 BDE-154(50 ng/mL) 25  $\mu\text{L}$ 를 첨가하여 HRGC/HRMS로 분석하였다.

모유는 시료 50 g에 내부표준물질을 첨가하여 잘 흔들어준 뒤 약 10분간 방치시킨 다음 소량의 옥살산나트륨, 에탄올, 염화 나트륨을 가하여 분해시켰다. 이후 헥산 100 mL로 20분씩 2번 추출한 다음, 세정수 200 mL로 2번에 걸쳐 수세하였으며 추출액을 무수황산나트륨에 통과시켜 수분을 제거하였다. 추출액은 다층 실리카겔 컬럼과 활성탄 컬럼을 이용하여 지방과 같은 불순물과 방해 물질을 제거하였으며, 정제 방법은 어패류 시료의 정제 방법과 동일하게 하였다.

PBDEs는 다이옥신류와 유사하게 강한 지질 용해성인 성향을 지니고 있어 주로 생물체의 지방 조직에 축적된다. 그러므로 본 연구를 진행하는데 있어서 각 시료의 지방 함량을 측정함으로써 유효 지방에 대한

PBDEs 축적 농도를 검토하는 것이 효과적일 것이다. 지방 함량 측정은 다음과 같은 방법을 통해 측정하였다. 시료 5 g을 취하여 무수황산나트륨을 이용하여 수분을 제거하였다. 수분을 완전히 제거한 시료는 400 mL의 디클로로메탄을 이용하여 8~10시간동안 속실텀 추출기를 이용하여 추출하였다. 추출액을 회전 증발농축기를 이용하여 3~5 mL까지 농축한 후, 헥산을 이용하여 20 mL 유리관에 전용시켰다. 전용된 용매를 5 mL까지 농축한 후, 그중 1 mL를 취하여 105°C 오븐에서 4 시간동안 건조시켜 무게 변화를 통해 지방량을 계산하였다. 모유 시료의 지방량 측정은 추출 후 5 mL로 농축된 추출액에서 1 mL를 취하여 행하였다.

### 3. 결 과

#### 3.1 지방 함량 측정 결과

어패류 및 모유의 지방 함량 측정 결과는 Table 5와 같다.

어패류 시료의 경우 중별로 지방 함량의 차이가 크게 없었으나, 각각 다른 종의 차이에 따라 0.28에서 4.29 g까지 차이가 있었다. 모유시료는 0.53에서 3.31 g까지 지방량의 차이가 있었으며 이는 개인적인 식습관과 체질 및 생활 습관의 차이에 의한 것으로 판단된다. 본 실험에서 얻은 지방 함량은 다층 실리카겔 컬럼을 이용한 정제 과정에서 필요한 산화 실리카겔의 양을 결정하는 근거 자료로 활용되었다.

#### 3.2. 전처리 방법에 대한 고찰

알칼리 분해에 의한 회수율 테스트에서 BDE-28, 47, 99, 100, 154, 153 및 183은 회수율이 약 100%로 주입된 대부분의 성분이 검출되었다(Table 6). BDE-100의 경우에도 평균 82%로 다른 성분에 비해 회수

Table 5. Quantity of fat in fish, shellfish and breast milk (Unit : g/50 g)

	Average	SD	Min	Max
Flatfish	0.89	0.23	0.68	1.26
Pollack	0.43	0.07	0.34	0.49
Hairtail	4.02	0.37	3.53	4.46
Croaker	0.84	0.08	0.74	0.97
Mackerel	5.02	0.69	4.29	5.89
Anchovy	2.24	0.34	1.78	2.63
Oyster	0.86	0.06	0.77	0.95
Clam	0.40	0.08	0.28	0.47
Breast milk	1.44	0.54	0.53	3.31

Table 6. Result of recovery test for treatment condition (Unit : %)

	BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183
Alkali digestion	108.15	103.74	82.01	97.69	104.12	100.37	103.68
Activated Carbon column	54.81	72.58	100.61	91.56	93.20	59.73	60.29
Clean-up stage	104.89	95.41	70.88	99.06	83.96	93.96	86.91

Table 7. PBDE concentrations in fish and shellfish collected from Korea (Unit : pg/g wet weight, n=5)

	BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183
Flatfish	42.41	507.90	154.18	95.57	64.16	27.17	ND
Pollack	3.00	22.32	4.33	7.08	1.89	1.63	1.48
Hairtail	12.51	87.65	29.83	18.73	33.65	10.57	0.54
Croaker	62.23	341.57	59.51	54.84	83.28	22.51	0.73
Mackerel	3.78	24.74	9.50	9.50	9.14	3.91	ND
Anchovy	18.03	215.67	9.93	27.44	14.90	7.33	4.84
Oyster	7.63	60.30	6.91	10.46	7.43	2.16	0.98
Clam	9.17	34.38	4.84	14.06	5.97	4.13	1.17

ND : Not Detected

율이 다소 낮은 것으로 나타났으나 시료를 옮기는 과정에서 오차 등의 요인에 의한 것으로 판단된다. 본 실험 결과에 따라 본 연구에서 적용할 알칼리 분해 추출법은 어패류 전처리에 유효한 수단임을 확인할 수 있었다. 또한 헥산:디클로로메탄(3:1)을 이용한 활성탄 컬럼 용리 조건은 모든 이성질체가 용출액 10 mL에서 최소 54% 이상이 회수되었으며, 실제 실험에 적용할 경우 매질에 의한 영향을 고려하여 총 용출액의 양은 40~50 mL가 적절한 것으로 판단된다. 그러나 실제 매질에 대한 적용시 매질의 영향과 용리 속도에 의한 오차를 고려하여 용출액의 양은 충분히 늘려 100 mL로 선택하는 것이 실험상 오차를 줄이는 방법이라 판단된다.

다층 실리카겔 컬럼 및 활성탄 컬럼을 이용한 정제 과정에서의 회수율은 최소 83%이상으로 나타났다. 다층 실리카겔 컬럼에서 헥산을 50 mL까지 용출시키는 동안 대상 이성질체가 검출되지 않았으며, 용출액을 헥산:디클로로메탄(9:1)으로 적용하였을 경우 60 mL까지 대부분의 이성질체가 검출되었다. 따라서 매질에 의한 영향을 고려하여 다층 실리카겔 컬럼에서의 용출액의 양은 헥산 50 mL 및 100 mL의 헥산:디클로로메탄(9:1)로 용출시키는 것이 적합한 것으로 확인되었다.

### 3.2. PBDEs 정량 결과

어종별 PBDEs의 각 이성체 평균치는 Table 7과 같다.

어종별 PBDEs 축적 정도는 별도의 조작과정 없이 주로 낚것으로 섭취하는 광어가 BDE-47과 BDE-99가 습식 중량 기준 각각 507 및 95 pg/g으로 검출되었으며, 전체 PBDEs 농도로 고려했을 경우에도 다른 어종과 비교하여 가장 높은 축적도를 보이고 있었다. 생태는 BDE-28과 47이 각각 3.00 및 22.32 pg/g으로 가장 낮았다. 지방 함량이 다른 어종에 비해 높았던 고등어의 경우 PBDEs의 농도가 지방 함량이 낮은 다른 어종과 비교하여 낮은 농도가 존재하는 것으로 나타났으며, 고등어 다음으로 지방 함량이 높은 갈치의 경우도 상대적으로 낮은 농도가 검출되었다. 패류인 굴과 바지락 모두 BDE-47이 각각 60.3 및 34.38 pg/g으로 어류에 비해 낮게 검출되었다.

각 어종에 대한 지역별, 이성체의 농도 분포는 Fig. 1에 나타내었다.

생산지가 모두 국내산인 광어와 바지락은 BDE-28이 각각 311.65에서 764.12 pg/g 및 24.52에서 53.95 pg/g으로 지역별로 큰 차이가 없었다. 생태는 서울지역에서 유통되는 시료에서 상대적으로 높은 PBDEs가 검출되었으며, 그 농도는 BDE-28이 64.90 pg/g이었으며, 대전은 9.88 pg/g이었다. 부세조기는 같은 일본산임에도 불구하고 최소 11.44 pg/g에서 최대 736 pg/g으로 큰 차이가 있었다. 특이한 사항은 잔멸치의 경우로서 대전 지역에서 채취한 시료에서 PBDEs의 농도가 상대적으로 높게 검출되었으며, 다른 어패류의 경우 BDE-47이 차지하는 비율이 평균 약 50% 정도인 반면 대전 지역 시료의 경우에만 그 비율이 약 80%

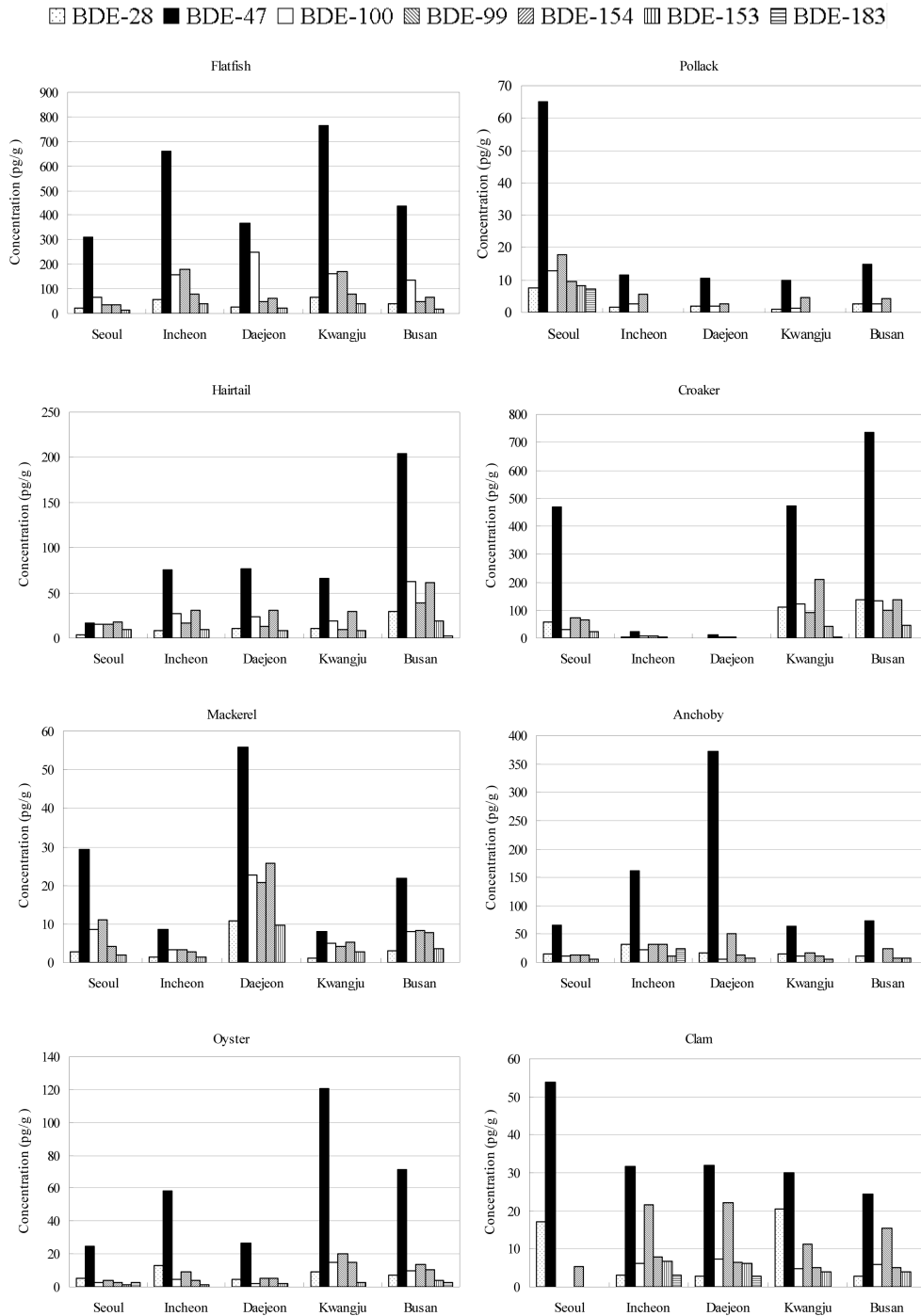


Fig 1. PBDE congener concentration of fish and shellfish samples.

를 차지하는 것으로 나타났다. 갈치의 경우 전반적으로 낮은 농도가 검출되었으나, 원산지가 제주 지역으로 파악된 시료에서만 다른 지역에 비해 약 2배 정도

높은 농도가 검출되었다. 또한 원산지가 중국으로 파악된 시료에서 가장 낮은 농도가 검출되었으며, 원산지가 국산으로 파악된 인천, 대전 및 광주에서 구입된

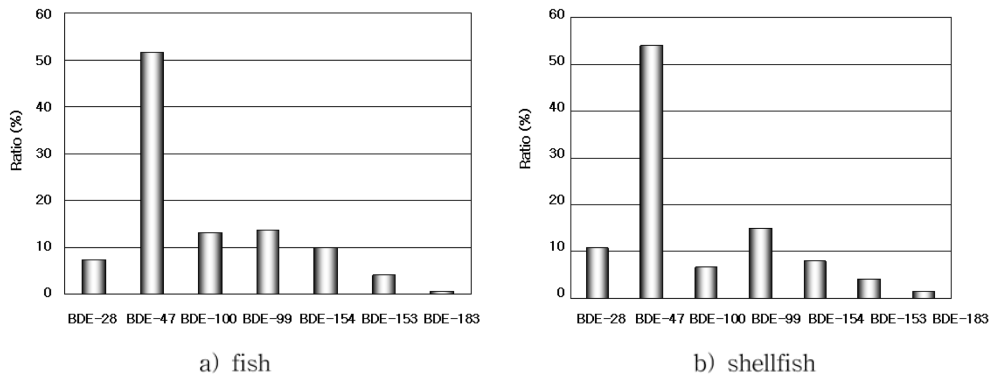


Fig. 2. Comparison of PBDEs congener distribution between fish and shellfish.

Table 8. Level of PBDEs in fish, shellfish and bird sample from various countries.

Specie	Class of sampl	Concentration (ng/g wet weight)	Referenc	Target congener
Fish	Baltic salmon blood	130×630(lipid)	Asplund <i>et al.</i> <sup>12</sup>	47, 99, 100, 153, 154
	Baltic salmon egg	75×150(lipid)	"	"
	Baltic salmon muscle	190×410(lipid)	"	47, 99, 100
	Lake trout(1997, Ontario)	117×600(lipid)	Luross <i>et al.</i> <sup>13</sup>	47, 99, 100
	Lake trout(1998, L. Ontario)	945(lipid)	"	"
	Yellow tail(cultured natural)	1.58×1.72	Ohta <i>et al.</i> <sup>14</sup>	28, 47, 99, 100, 153, 154
	Mackerel(natural)	1.28×1.55	"	"
	Yellow tail(natural)	0.99×1.32	"	"
	Conger eel	169 (ww)	"	"
	Flounder	120 (ww)	Asutsu <i>et al.</i> <sup>15</sup>	"
	Gray Mullet	3,342 (ww)	"	"
	Sea baass	263 (ww)	"	"
	Flatfish	0.89 (4.9 lipid)	This study	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183
	Pollack	0.04 (0.48 lipid)	"	"
	Hairtail	0.19 (2.07 lipid)	"	"
	Croaker	0.63 (11.4 lipid)	"	"
Mackerel	0.06 (0.78 lipid)	"	"	
Anchovy	0.30 (3.41 lipid)	"	"	

lipid : lipid weight

어패류의 농도가 유사하게 나왔다. 굴의 경우도 구입 과정에서 모든 시료의 원산지가 국산으로 파악되었으나, 광주 지역에서 구입된 시료가 상대적으로 높은 농도가 검출되었다.

어류와 패류에 잔류하는 총 PBDEs 농도에 대한 각 이성체의 점유비는 Fig. 2에 나타내었다. 어류와 패류 모두 BDE-47이 대상 이성체에서 차지하는 비율이 50% 이상을 차지하였다. 또한 BDE-28은 어류와 패류에서 각각 7.2 및 10.8%로 큰 차이가 없었다. 그러나 BDE-100의 경우 어류와 패류가 각각 13.1 및 6.6%로 어류에서 BDE-100의 축적 정도가 높은 것을 알 수 있다. 또한 고브롬화 계열인 BDE-183의 경우 어류와

패류에서 각각 0.5 및 15%로 패류에서 고브롬화 계열의 축적 정도가 높은 것으로 나타났다.

현재까지 외국에서 보고된 어류, 패류 및 조류에 대한 분석 결과를 Table 8에 나타내었다. 대상 이성질체의 개수는 다소 차이가 있으나, BDE-47이 공통적으로 포함되어 있으며 이 이성질체가 총 PBDEs에서 기인하는 정도가 50% 이상을 차지한다는 점은 동일하므로 간접적인 비교가 가능하리라 판단된다. 발틱 해역에 서식하는 연어의 경우 혈액과, 알, 조직 내에서 지방 중량 기준 75~630 ng/g까지 검출되었다. 또한 온타리오의 강에 서식하는 송어의 경우 117~600 및 945 ng/g이 검출되었다. 본 연구에서 대상으로 한 시료에서

Table 9. PBDE concentrations in breast milk samples collected from Seoul and Jeju  
(Unit : pg/g lipid weight, n=20)

Location	Congeners	Average	SD	Min	Max
Seoul	BDE-28	113.81	53.87	27.34	240.16
	BDE-47	1,082.32	418.40	479.42	2,009.69
	BDE-100	438.01	210.20	182.92	819.71
	BDE-99	226.61	76.48	104.89	407.70
	BDE-154	ND	ND	ND	ND
	BDE-153	720.63	298.86	202.68	1,301.53
	BDE-183	ND	ND	ND	ND
Jeju	BDE-28	157.88	198.58	0.17	952.52
	BDE-47	1,167.95	948.51	2.07	3,694.15
	BDE-100	404.23	360.21	ND	1,692.20
	BDE-99	349.92	508.87	ND	2,279.95
	BDE-154	ND	ND	ND	ND
	BDE-153	1,209.85	1,070.91	ND	4,904.38
	BDE-183	ND	ND	ND	ND

ND : Not Detected

검출된 PBDEs의 농도는 지방중량 기준 최저 0.48에서 11.4 ng/g로 전반적으로 오염 정도가 낮은 것을 확인할 수 있었다. 국내와 인접한 지역으로 비교 가능한 일본의 경우 고등어가 습식 중량 기준으로 약 1.3~1.6 ng/g이 검출되어, 국내의 PBDEs 축적 정도(0.06 ng/g)가 낮은 것을 알 수 있었다. 또한 국내에서 수요가 상대적으로 적은 방어의 경우에서도 국내 모니터링 대상 어종과 비교하여 높은 농도를 나타내었다. 한 가지 특이한 사항은 일본 방어의 경우 양식 어종에서 자연산과 비교하여 다소 높은 PBDEs 축적 정도를 보였으며, 이는 사료 또는 양식 환경에 의한 차이라고 판단된다.

서울지역과 제주 지역 산모의 30일유에 대한 PBDEs 축적 농도는 Table 9에 나타내었다.

체내 축적성이 높다고 알려진 BDE-47의 경우 서울과 제주 지역 산모에서 각각 1,082 및 1,168 pg/g(지방중량 기준)이 검출되어 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 본 연구에서 PBDEs 노출 경로로 선정한 어패류의 섭취에 있어서 거주지에 의해 독립적으로 존재하지 않기 때문이라 판단된다. 실제로 서울은 물론 타 지역에서 유통되는 갈치의 경우 원산지가 제주 지역인 것이 많았으며, 조기의 경우 모두 일본산이었다. 국내산의 경우도 서울 지역과 제주 지역에서 섭취하는 어패류의 원산지는 동일할 가능성이 있다. 이는 국내의 경우 거주 지역이 다르더라도 식품을 통해 PBDEs를 섭취하는 경로는 서로 독립적으로 존재하지

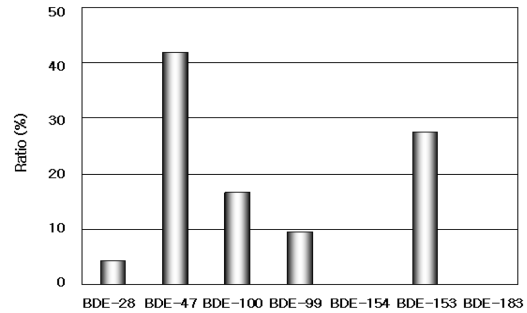


Fig. 3. Comparison of PBDEs congener in breast milk.

Table 10. Comparison of PBDE concentrations in breast milk between first and second delivery  
(Unit : pg/g lipid weight)

Location	Congeners	Average	SD	Min	Max
Second delivery	BDE-28	123.15	70.38	27.34	317.25
	BDE-47	1,189.45	794.40	340.65	3,694.15
	BDE-100	513.20	359.54	105.98	1,692.20
	BDE-99	337.27	481.61	104.89	2,279.95
	BDE-154	ND	0.00	ND	ND
	BDE-153	1,081.68	1,022.25	202.68	4,904.38
	BDE-183	0.00	ND	ND	ND
First delivery	BDE-28	158.41	188.66	54.33	952.52
	BDE-47	1165.98	658.56	441.19	2794.93
	BDE-100	515.66	756.67	ND	3735.80
	BDE-99	262.05	209.00	ND	943.65
	BDE-154	ND	ND	ND	ND
	BDE-153	888.47	542.75	ND	2527.67
	BDE-183	ND	ND	ND	ND

ND : Not Detected

않는다는 것을 입증하는 자료라 할 수 있다.

모유 시료 전체의 각 이성체의 점유비는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2의 어패류 시료와 비교할 때 BDE-47이 차지하는 비율이 다소 낮은 것으로 나타났으며, 주목할 만한 사항은 어패류 시료에서 차지하는 비율이 어류와 패류 각각 9.9 및 8%인 BDE-153이 모유 시료에서는 그 비율이 약 32%정도인 것이 주목할 만한 사항이다. 그러나 PBDEs의 탈 브롬화 현상에 대한 정보가 부족하기 때문에 이에 대한 원인을 규명하기는 현재로서는 불가능한 것으로 판단된다.

모유 시료를 초산과 재산으로 구분하여 Table 10에 나타내었다.

그 결과 국내 산모의 경우 출산 횟수에 따른 PBDEs 축적 정도의 차이를 발견할 수 없었다. 개별 이성체중 가장 높은 비율을 차지하는 BDE-47의 농도

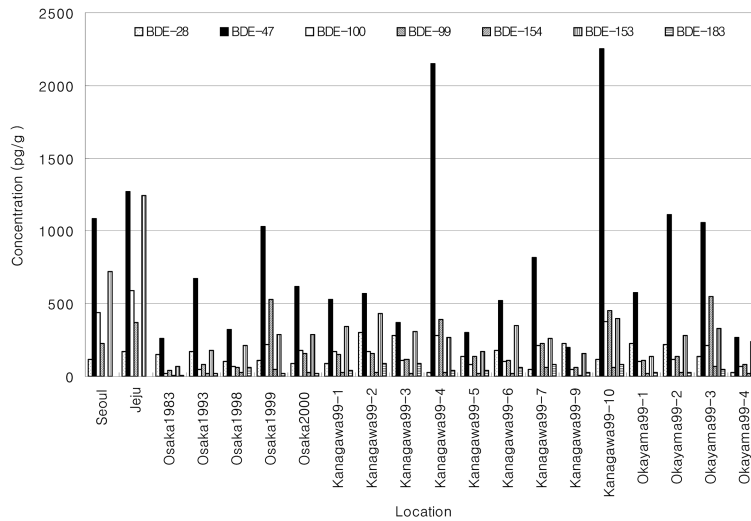


Fig. 4. PBDE congener concentrations comparison in human milk, case of Korea and Japan (Akutsu, 2003).

는 초산의 경우 평균 1,167 pg/g이며, 출산 경험이 이미 있는 재산 산모의 경우 1,190 pg/g이었다. BDE-47 다음으로 높은 비율을 차지하는 BDE-153은 초산과 재산의 경우 평균 농도가 각각 888 및 1,081 pg/g이었으며, 전체적인 농도에서도 초산과 재산의 경우 평균으로 약 3,000 및 3,200 pg/g으로 출산 빈도가 따른 PBDEs 축적 수준에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

우리나라와 인접해 있는 일본의 모유에 대한 분석 결과<sup>16</sup>는 Fig. 4와 같다.

오사카의 경우 1983년의 경우 일본의 다른 지역은 물론 국내 모유를 대상으로 한 시료에 비해 낮은 농도가 검출되었으나, 1999년까지 점차적으로 증가하여 국내 검출 농도와 유사한 결과를 나타내었다. 이는 스웨덴에서 모유 내 PBDEs의 축적 농도가 점차적으로 증가했다는 결과와 유사하다.<sup>17</sup>

1999년 일본 가나가와에서 검출된 PBDEs의 농도는 동일 지역임에도 불구하고 검출 농도가 많은 차이를 보였으며, 이는 본 연구에서 얻어진 결과와 유사하다 (Table 8). 또한 개별 이성체의 분포에서도 BDE-47이 다른 이성체에 비해 전체 농도 중 차지하는 비율이 약 30에서 60%로 국내 모유와 큰 차이가 없었으며, PBDEs 전체 농도에서도 큰 차이가 나지 않음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 식품 및 모유 중 PBDEs를 분석하기

위한 전처리 방법으로는 알칼리 분해와 액-액 추출법의 적용 가능성을 확인할 수 있었다. 또한 분석에 영향을 미치는 불순물을 제거하기 위한 정제 조건은 다층 실리카겔 컬럼 정제의 경우 50 mL의 헥산을 이용하여 방해물질을 제거한 후, 100 mL의 헥산:디클로로메탄(9:1)로 용출시키고, 활성탄 정제 과정은 100 mL의 헥산:디클로로메탄(3:1)으로 용출시키는 것이 적합한 것으로 확인되었다.

식품 중 PBDEs 분석 결과 광어는 습식 중량 기준 890 pg/g이 검출되어 시료 중 가장 높은 PBDEs 축적 정도를 보였으며, 생선은 40 pg/g이 검출되어 어종별 차이가 있는 것으로 나타났다. 모유 중 PBDEs의 농도는 지역 및 출산 빈도에 의한 영향은 없는 것으로 확인되었다. 국외에서 보고된 결과와 비교하여 어패류 및 모유 중 PBDEs 잔류 농도는 아직은 낮은 수준을 유지하고 있었으나, 모유는 인접 지역인 일본의 경우와 비교하였을 경우에는 지역적 차이는 있으나 유사한 결과를 나타내었다. 그러나 국내 식품 및 인체 중 PBDEs 잔류 농도에 대한 연구는 미진한 수준이며, 본 연구 결과가 국내 오염 수준을 대표한다고는 할 수 없다. 따라서 장기적인 조사 기간과 조사 대상 시료수 및 지역을 넓혀서 지속적인 모니터링을 수행해야 할 필요성이 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 식품의약품 안전청(과제번호 : 04132내분

비306)에 의해 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. Christensen, J. H., Glasius, M. m Pecesli, M., Platz, J. and Pritzl, G., *Chemosphere*, **47**(6), 631-638 (2002).
2. Viberg, H., Fredriksson, A. and Eriksson, P., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **192**(2), 95-106 (2003).
3. de Boer, J., Wester, P. G., van der Horst, A. and Leonard, P. E. G., *Environmental Pollution*, **122**(1), 63-74 (2003).
4. Jansson, B., Asplund, L. and Olsson, M., *Chemosphere*, **16**(10-12), 2343-2339 (1987).
5. Sellstrom, U., Kierkegaard, A. and de Wit, C., *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**, 1065-1072 (1998).
6. Kermani, C. S. Helm, D., Herrmann, T. and Pöpke, O., *Organohalogen compounds*, **47**, 49-51 (2000).
7. Ryan, J. J. and Party, B., *Organohalogen Compounds*, **47**, 57-60 (2000).
8. Teija, S., Jaana, K. and Terttu, V., *Organohalogen Compounds*, **47**, 61-64(2000).
9. IPCS, Environmental health criteria no. 162. Brominated diphenyl ethers, WHO, Geneva, 1994.
10. Radek, K., Jana, H., Jan, P. and Tomáš, Č., *Analy. Chim. Acta*, 520(1-2), 237-243(2004).
11. Kang, Y. S., Matsuda, M., Kawano, M., Wakimoto, T. and Min, B. Y., *Chemosphere*, **35**(10), 2107-2117 (1997).
12. Asplund, L., Athanasiadou, M., Sjodin, A., Bergman, A. and Borjeson, H., *Ambio*, **28**(1), 67-76 (1999).
13. Luross, J. M., Alae, M., Sergeant, D. B., Whittle, D. M. and Solomon, K. R. *Organohalogen Compounds*, **47**, 77-80 (2000).
14. Ohata, S., Ishizuka, D., Nishimura, H., Nakao, T., Aozasa, O., Shimidzu, Y., Ochiai, F., Kida, T. and Miyata, H. *Organohalogen Compounds*, **47**, 218-221 (2000).
15. Asutsu, K., Obana, H., Okihashi, M., Kitagawa, M., Nakazawa, H., Matsuki, Y., Makono, T., Oda, H. and Hori, S., *Chemosphere*, **44**(6), 1325-1333 (2001).
16. Martin, M., Paul K. S. L., Bruce J. R., *Marine Pollution Bulletin*, **49**(5-6), 375-382 (2004).