

2017 하계 환경연수프로그램

연구결과 보고서

식품 중 deca-BDE 모니터링 연구

연구실 명 : 환경융합기술연구실

지도교수 : 장윤석

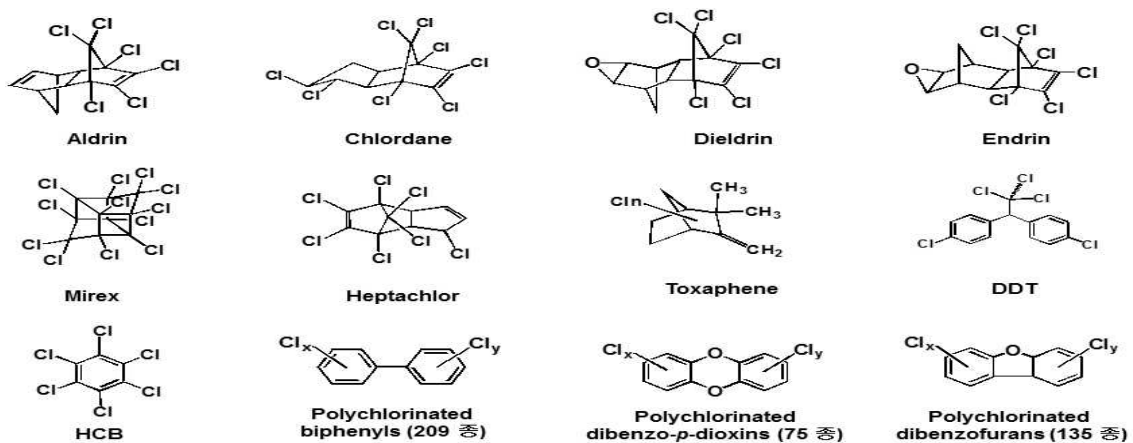
연수자 : 임경민

소속 기관 : 경상대학교

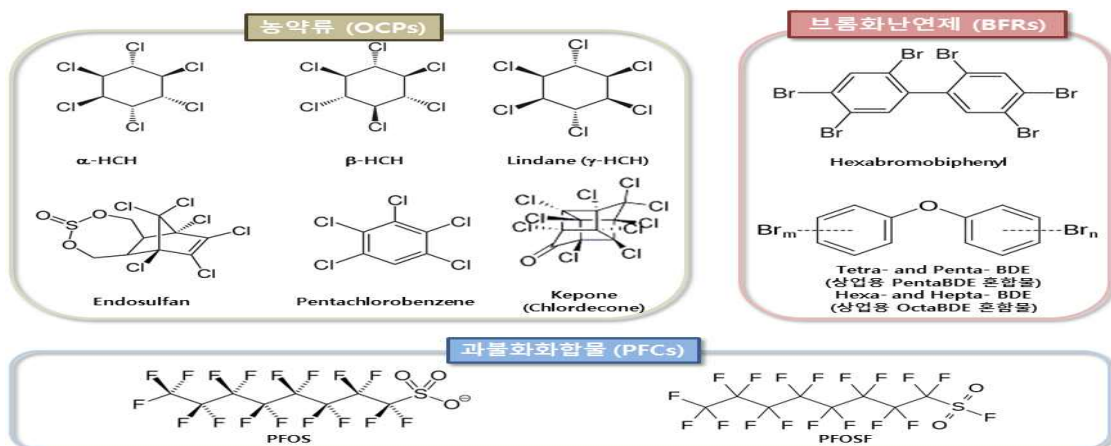
1. 서론

잔류성유기오염물질 (Persistent Organic Pollutants, POPs)로 인한 환경공학 및 인체 노출에 대한 우려가 증가함에 따라 1990년대 초반 UNEP를 중심으로 논의가 시작되었으며, 2001년 다이옥신을 포함한 12종의 물질의 생산 및 사용을 금지, 2009년에는 스톡홀름 협약 이사회를 통해 신규로 물질 9종을 추가로 선정하는 등 국제적 논의가 촉구되었음. 또한, 2009년 이후로도 지속적으로 다양한 유기오염물질이 협약 대상 물질로 검토되고 있음.

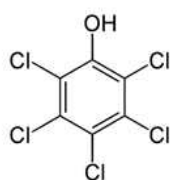
스톡홀름 협약에서 지정한 초기 12종 POPs (Initial 12 POPs)



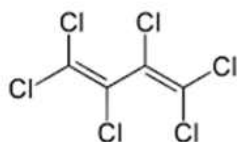
추가 지정한 9종 POPs (9 New POPs)



2011년 이후 추가 지정한 POPs



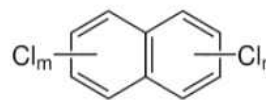
Pentachlorophenol



Hexachlorobutadiene

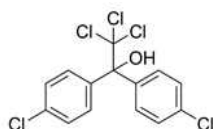


HBCDs

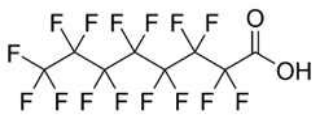


PCNs

등재 대기중인 오염물질 (Proposed POPs)



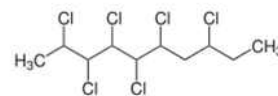
Dicofol



PFOA and its salt



Deca-BDE



SCCP

국내외 규제동향

EU집행위는 2005년 10월 RoHS 규제 절차를 제정하는 마지막 과정으로 Deca-BDE를 예외 조항에 포함시켰었으나, EU의회와 덴마크정부가 이와 같은 결정에 불복하여 항소함. EU사 법재판소에서는 EU RoHS지침 적용대상에 브롬계 난연제인 Deca-BDE를 제외시킨것은 위헌 이라는 판결을 내렸고, 2008년 7월 1일부터는 EU집행위에서 유해물질사용제한지침(RoHS; Restriction of the use of certain Hazardous Substances) 규제적용 예외물질이었던 Deca-BDE(deca-bromodiphenyl ether)를 예외조항에서 철회시키기로 결정함

2012년 8월 영국에서 deca-BDE를 위험물질 등록승인제도(REACH: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) 규정에 의한 고위험성우려물질 (SVHC, Substance of Very High Concern)로 지정해줄 것을 정식으로 요청하였고, 2012년 11월 ECHA(유럽화학물질청) 산하 회원국위원회(MSC, Member State Committee)에서 deca-BDE를 SVHC으로 지정함. 그리고 2012년 12월 REACH 허가후보물질 리스트 (Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation)에 추가됨. 경제성 및 성능면에서 브롬계 난연제를 대체할 수 있는 물질을 찾기 어려워 deca-BDE는 여전히 많이 사용되고 있는 실정.

2. 본론

(1) Deca Bromo Diphenyl Ether



표 90. Deca-BDE의 유통현황(단위: 톤)

물질명	CAS No.	유통량	수입량	제조량	수출량	사용량
Deca-BDE	1163-19-5	1,811	1,938	0	127	1,405

표 91. Deca-BDE의 주요용도

최종제품	사용량(톤)	비율(%)
운송수단 - 카시트 등	753	53.6
섬유제품 - 커튼, 텐트 등	335	23.8
기타용도	135	9.6
건축자재	111	7.9
전기전자제품	67	4.8
전기전자/자동차	3	0.2
합계	1,405	100.0

많은 POPs(persistent organic pollutants)중 등재 대기중인 POPs인 deca-BDE는 대표적인 브롬화계 난연제로써, 벤젠고리 2개 사이에 산소가 치환된 구조를 가지며, 나머지 치환기에 10개의 브롬원자가 치환된 유기물질임. 독성, 장거리 이동성, 생물농축(생물농축계수 5,000 이상), 환경중 반감기는 대기중에서 약 2일, 물에서는 2개월, 토양과 퇴적물에서는 6개월 이상인 것으로 알려져 있는 대표적인 잔류성 유기오염물질임.

또한 플라스틱, 전기·전자회로소자, 텔레비전, 건축자재, 섬유 등의 가연성 물질 또는 재료에 첨가되어 발화를 방지 또는 지연시키는 목적으로 사용되었음. PBDEs의 급성독성은 낮으며 결합된 브롬수에 따라 독성이 달라, deca-BDE는 미국 환경보호청(EPA)에서 발암성을 의심하고 있는 물질임. PBDEs 중에서는 압도적으로 많은 양이 생산, 사용되었음(deca-BDE (99.2%) > octa-BDE (0.7%) > penta-BDE (below 0.1%)).



그림1. deca-BDE,

- Deca-BDE는 대표적인 브롬화계 난연제로써, 벤젠고리 2개 사이에 산소가 치환된 구조

를 가지며, 나머지 치환기에 10개의 브롬원자가 치환된 유기물질임. 독성, 장거리 이동성, 생물농축(생물농축계수 5,000 이상), 환경중 반감기는 대기중에서 약 2일, 물에서는 2개월, 토양과 퇴적물에서는 6개월 이상인 것으로 알려져 있는 대표적인 잔류성 유기오염물질임.

- Deca-BDE는 플라스틱, 전기·전자회로소자, 텔레비전, 건축자재, 섬유 등의 가연성 물질 또는 재료에 첨가되어 발화를 방지 또는 지연시키는 목적으로 사용되었음. PBDEs의 급성독성은 낮으며 결합된 브롬수에 따라 독성이 달라, deca-BDE는 미국 환경보호청(EPA)에서 발암성을 의심하고 있는 물질임. PBDEs 중에서는 압도적으로 많은 양이 생산, 사용되었음(deca-BDE (99.2%) > octa-BDE (0.7%) > penta-BDE (below 0.1%)).

표 1. deca-BDE의 물리화학적 특성 (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2004. “Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers.”)]

Property	Deca-BDE
Chemical Abstracts System (CAS) Numbers	1163-19-5
Physical description (physical state at room temperature)	Off-white powder
Molecular weight (g/mol)	959.22
Water solubility at 25 °C (µg/L)	Less than 1
Boiling point (°C)	Over 320 (decomposes)
Melting point (°C)	290 to 306
Vapor pressure at 25 °C (mm Hg)	3.2×10^{-8}
Octanol-water partition coefficient (log K_{ow})	6.265
Soil organic carbon-water coefficient (log K_{oc})	6.80 (Estimated value)
Henry's Law Constant at 25 °C (atm-m ³ /mol)	1.62×10^{-6} (Estimated value)

- 환경매체들 중에 식품은 직접적으로 인체로 유입되는 최종산물이며, 식품을 섭취함으로써 잔류성유기오염물질이 인체로 유입하기 때문에 밀접한 관련이 있음. 특히, 우리나라의 총 음식 공급량 중에 수산물이 차지하는 비중은 여러 국가와 비교했을 때 상위권을 차지하는 것으로 보고되고 있음(한국농촌경제연구원, 2014)

표 2. deca-BDE의 해외 모니터링 연구사례 및 동향

Matrix	Country/area	Sampling year	n	unit	Deca-BDE	Source
Shrimp	Belgium	2005	3	pg/g ww	<LOD	Voorspoels et al. (2007)
Blue mussels	France, Villerville	1981-2003	13	pg/g dw	2340	Johansson et al. (2006)
Shellfish	Spain	2003-05	8	pg/g ww	7.25	Gomara et al. (2006)
Mussels and oysters	Korea	2004	19	ng/g dw	0.23-14.8	Moon et al. (2007)
Sardines	Belgium	2005	1	pg/g ww	<LOD	Voorspoels et al. (2007)
Mackerel	Belgium	2005	2	pg/g ww	<LOD	Voorspoels et al. (2007)
Trout	Belgium	2005	2	pg/g ww	<LOD	Voorspoels et al. (2007)
Salmon, smoked	Belgium	2005	3	pg/g ww	<LOD	Voorspoels et al. (2007)
Salmon, fresh	Belgium	2005	2	pg/g ww	<LOD	Voorspoels et al. (2007)
Fish	Spain	2003-05	15	pg/g ww	4.6	Gomara et al. (2006)
Fish, mean	Belgium	2005	15	pg/g ww	<LOD	Voorspoels et al. (2007)
Fish	USA	2003-04	24	pg/g ww	10.1	Schechter et al. (2006)
Mussels	Hong kong	2004	14	ng/g dw	21.1-81.3	Liu et al., (2005)
Mussels	Netherlands	2001	5	ng/g dw	4.9	de Boer et al. (2003)

(2) Deca-BDE의 독성발현기전

- 국립환경과학원에서 출판한 『브롬화방염제인 PBDEs 및 TBBPA 환경위해성 평가』 (국립

환경과학원, 2005)에서는 96시간 동안의 deca-BDE의 수컷 송사리 성어의 반수치사 농도 (50% Lethal concentration, LC₅₀)는 82.6 mg/L로, TBBPA보다 약 80배가량 높았음.

- 쥐(rat)의 경우에도 반수 치사량 (Lethal dose, LD50)이 2,000 mg/kg으로 보고된 바 있어, 설치류에 대한 급성독성은 높지 않은 것으로 보임. 하지만 생물농축에 의한 다양한 유해성을 유발할 수 있으므로 급성독성보다는 만성독성의 측면에서 접근해야 함 (국립환경과학원, 2005).
- PBDEs는 하이드록시기(-OH group)로 치환된 metabolites를 형성하여 갑상선호르몬과 유사한 작용을 하는 것으로 밝혀져있으며, 갑상선 호르몬 저해현상을 일으킬 수 있음.
- deca-BDE는 인체에 대한 흡수율이 높지 않아서 발암가능성은 크지 않은 것으로 알려져 있으나, deca-BDE가 환경 중에서 자외선에 의해 분해되어 penta-BDE 또는 octa-BDE가 되었을 때 그 위해성이 증대될 수 있음. 발암 가능성 외에 내분비계 장애도 역시 증대되어, tetra-BDE와 penta-BDE의 경우는 non DL-PCBs 정도의 위해성을 가진 것으로도 평가됨 (Mcdonald, 2002).
- deca-BDE는 그 자체의 독성보다, 환경 중 자연 분해되어 더 독성이 강한 동질체로 변할 수 있다는 점에서, 단순히 낮은 농도로 검출되고 있다고 해서 절대 안심해서는 안되며 한층 더 주의 깊은 모니터링 연구가 필요한 물질임.

(3) 실험방법

분석대상 : 수산물 10종

추출법 : 속슬렛 추출

정제 : 다층 실리카젤 알루미나

기기 : GC / HRMS (Jeol. 800D)

- 수산물 시료 샘플링

- ✓ 분석시료는 국내 다소비 어종을 대상으로 선정함
- ✓ 수산물 구입은 재래시장 및 지역상점을 이용
- ✓ 선택된 식품들은 구매처를 구분하여 분류
- ✓ 분석 전 냉동보관 (-20 °C)

❖ 분석법 확립 (deca-BDE based on EPA1614 method)

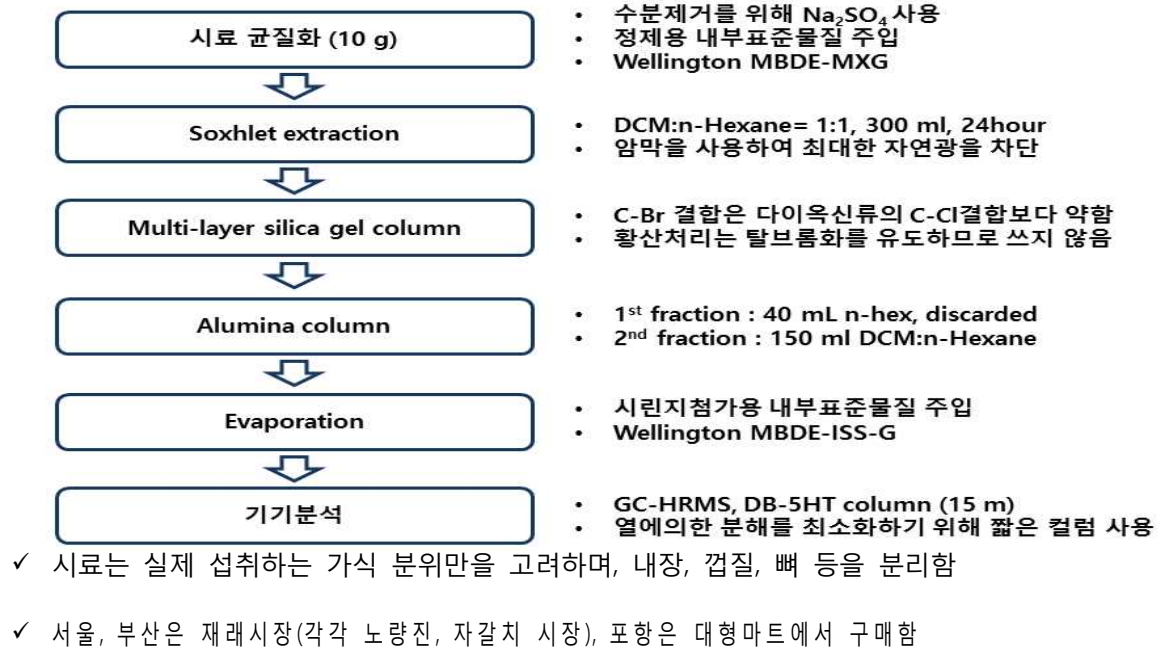


그림 2. 속슬렛 추출기



그림 3. 컬럼정제용 초자류

실리카겔 정제용 컬럼 (ID=1.3 cm, length = 35 cm)은 Pyrex 재질의 초자류를 사용하였다.

- 농축기구

- 회전증발농축기(Hei-Vap HL (HEIDOLPH)): 증류플라스크, 농축수기, 물중탕기, 냉각기 등으로 구성된다. 시료의 농축에 앞서 농축기의 연결부분은 아세톤 및 노말헥산으로 3회 이상 세척하여 교차오염을 예방하였다.
- 질소농축기 (NB-503GB(N-BIOTEK)): 질소가스가 연결될 수 있는 미세관, 바늘 등으로 구성되는데, 시료의 농축에 앞서 농축기의 바늘부분은 아세톤과 헥산으로 3회 이상 세척하여 교차오염 등을 예방하였다.



그림4. 질소농축기 및 회전증발농축기

- 기타

식품분석 전용 초자류를 아래와 같이 다른 분석용 초자류와 분류하여 사용하였으며, 식품분석 전용 후드 안에서 추출, 정제, 농축을 수행하여 교차오염을 최대한 예방하였다.



그림 5. 교차오염 방지를 위한 초자류 관리

- 전처리 방법

① 추출

냉동 보관한 시료를 실온에서 해동한 후 약 10 g을 무수황산나트륨 30 g과 함께 잘 섞어주고 공시료 (Blank)와 대조시료 (QC)에도 동일한 양의 무수황산나트륨을 가하였다. 무수황산나트륨으로 수분을 제거한 시료를 원통여지에 옮긴 후 MBDE-MXG (Labeled Compound Spiking Solution) 5 ul 을 주입하였다. 원통여지를 Soxhlet 장치에 넣고 추출용매 n-헥산: 디클로로메탄 (1:1,v/v) 300 mL를 사용하여 24시간동안 Soxhlet 추출을 (4 cycle/hr) 하였다. 모든 추출조작은 후드 안에서 행하였다.

② 지방함량의 측정

추출이 끝난 시료는 회전감압농축기를 이용하여 30°C 수욕조상에서 농축하였다. 항량이 될 때까지 농축 공정을 반복하고, 시험관에 시료추출액을 옮긴후 질소농축을 추가로 시행하였다. 중량법(gravimetric method)에 따라 지방함량을 계산하였다.

③ 컬럼 정제(다층실리카겔 컬럼, 알루미나 컬럼)

다층실리카겔컬럼은 정제용 유리컬럼에 위에서부터 무수황산나트륨, 중성실리카겔, 44% 산성실리카겔, 중성실리카겔, 30% 염기성실리카겔, 중성실리카겔, 무수황산나트륨의 순서로 충전하였다. 지방함량 측정을 마친 용액을 파스퇴르 피펫으로 컬럼에 부하한 다음, n-헥산 150 mL를 가해 초당 1방울의 속도(5 mL/min)로 용출시켰다. 용출액은 둥근바닥플라스크에 담아 회전감압농축기를 이용하여 30°C 수욕조상에서 농축하였다.

알루미나컬럼은 정제용 유리컬럼에 위에서부터 무수황산나트륨, 알루미나, 무수황산나트륨의 순서로 충전하였다. 농축을 마친 용액을 파스퇴르 피펫으로 컬럼에 부하한 다음, n-헥산 40 mL를 가해 초당 1방울의 속도(5 mL/min)로 용출시킨 후 폐기하였다. 그리고 다시 n-헥산과 디클로로메탄의 1:1 혼합용액 150 mL를 가해 초당 1방울의 속도(5 mL/min)로 용출시켰다. 용출액은 둥근바닥플라스크에 담아 회전감압농축기를 이용하여 30°C 수욕조상에서 농축하였다.