

낙지(*Octopus minor*)에서의 브롬계화합물(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)의 잔류농도와 조성특성

이효진¹ · 김기범^{1,†} · Heather Stapleton²
¹국립경상대학교 해양환경공학과, 해양산업연구소
²Nicholas School of Environment, Duke University

Concentration of Polybrominated Diphenyl Ethers and Their Composition in *Octopus minor* Collected from Seosan Intertidal Zone

Hyo Jin Lee¹, Gi Beum Kim^{1,†} and Heather Stapleton²

¹Department of Marine Environmental Engineering, Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea

²Nicholas School of Environment, Duke University, Durham, NC27708

요 약

충남 서산군 조간대에서 채집되어진 저서성 두족류 낙지(*Octopus minor*)에서 브롬계화합물(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)을 측정하였다. 낙지 외투장과 내장에서의 PBDEs 농도 범위는 각각 29.6~109.3 ng/g lipid wt(평균 53.7 ng/g lipid wt), 11.5~89.0 ng/g lipid wt(평균 48.0 ng/g lipid wt)로 나타났다. 낙지 내장에서의 PBDEs 농도는 살오징어 간에서의 농도에 비해 약 2.5배 가량 낮게 나타났으며, 퇴적물 및 이매패류 시료와 PBDEs 농도를 비교한 결과 낙지에서 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. PBDEs의 조성비를 보면 낙지 외투장에서는 BDE 206, 203/200이 각각 72.3%, 11.8%로 총 PBDEs 농도의 80%이상을 차지하여 nona-, octa-BDE가 외투장에서 PBDEs의 주요 화합물로 나타났으며, 낙지 내장 시료에서는 BDE 206, 47이 각각 49%, 18.3%로 상대적으로 높은 조성비를 나타내었다.

Abstract – Octopus(*Octopus minor*), benthic cephalopod, were collected from intertidal zone in Seosan, Choongnam and analyzed for polybrominated diphenyl ethers(PBDEs). PBDEs concentrations ranged from 29 to 109 ng/g lipid wt(mean; 54 ng/g) in mantle and from 12 to 89 ng/g lipid wt(mean; 48 ng/g) in internal organ. PBDEs concentrations in octopus internal organ were lower about two times than that in common squid collected in Yellow Sea, indicating Seosan is relatively less contaminated with PBDEs. Major congener was BDE 206, occupying 72% and 49% of total PBDE concentration in mantle and in internal organ, respectively, which is very different from PBDE composition in common squid with major congeners of BDE 47 and 99. From PBDE composition, octopus seemed to concentrate higher brominated BDE rather than lower brominated BDE. This PBDE composition in octopus may be affected by sediment with extremely high contribution of deca-BDE to total PBDE concentration.

Keywords: Polybrominated diphenyl ethers(PBDEs)(브롬계 화합물), Octopus(*Octopus minor*)(낙지), sediment, Composition(조성비)

1. 서 론

Polybrominated diphenyl ethers(PBDEs)는 실내장식제품, 직물 및 전기전자제품의 제조시 화재예방을 위한 첨가제로서 광범위하

게 사용되어 왔다(WHO[1994]). PBDEs는 Penta-, Octa-, Deca-BDEs의 제품 형태로 전세계적으로 67,440톤이 생산되었으며, 그 중 37%는 아시아에서 소비되고 있다(Tanabe[2004]; BSEF[2006]). 이러한 PBDEs는 이 화합물들이 첨가되어진 제품의 생산, 사용 및 폐기처분과정 등의 다양한 경로를 통하여 환경으로 유입되며, 높은 잔류성으로 인해 환경 중에 널리 분포하는 것으로 알려져 있다

[†]Corresponding author: kgb@gnu.ac.kr

(Covaci *et al.*[2003]). 또한 PBDEs는 대표적 환경오염물질인 유기 염소계 화합물과 유사한 물리화학적 성질을 가지며, 몇몇 연구에 의하면 갑상선 호르몬 장애, 신경반응 결핍을 일으키며, 발암 가능성이 제기되기도 하였다(McDonald[2002]; Staskal *et al.*[2005]). 이러한 독성으로 인해 식품 뿐만 아니라 해양퇴적물, 해양생물, 해수 등 다양한 매질에서 잔류농도에 대한 연구가 이루어졌다(Darnerud *et al.* [2001]; Mariana *et al.*[2008]; Tanabe[2008]; Shi *et al.*[2009]).

해외에서는 브롬계 화합물의 모니터링을 통해 해수, 퇴적물 및 다양한 해양생물에서의 오염 현황과 인간 건강에 미치는 영향 등에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다(Weisbord *et al.*[2001]; Bayari *et al.*[2001]; Stefanelli *et al.*[2004]; Corsolini, *et al.*[2005]). 그럼에도 불구하고 국내에서는 해양생물에 있어서 브롬계 화합물의 잔류농도에 대한 연구가 드물며 최근에서야 서서히 이루어지고 있다(Moon *et al.*[2007]). 한편, 우리나라 외해에서 채집된 살오징어에서는 PBDEs가 몇몇 유기염소계 화합물 농도와 유사한 수준으로 검출되기도 하였으며(Kim and Stapleton[2010]), 중금속의 경우 상당히 높은 농도로 검출되어 일부 중금속의 경우에는 조금만 과량 섭취하면 국제보건기구(WHO)가 정한 일주허용섭취한계(Provisional Tolerable Weekly Intake, PTWI)를 넘어서는 것으로 나타났다(Kim *et al.*[2008]). 살오징어의 경우 간을 포함한 내장기관을 직접 섭취하지 않으므로 섭취에 따른 인체위해성 문제는 미비할 것으로 판단되나, 저서성 두족류인 낙지(*Octopus minor*)는 내장기관까지 섭취하므로써 낙지 내의 지속성 오염물질에 대한 잔류농도조사 및 안정성 평가는 필수적이다. 본 연구 대상인 낙지는 저서성 두족류의 하나로서 짧은 수명(1년)을 가지며 주로 게나 새우, 조개류 등을 섭이하는 것으로 알려져 있으며, 우리나라 서해와 남해 연안의 갯벌에 널리 분포하는 특징을 가지고 있다(장과 김[2003]; 김[2004]). 따라서 본 연구에서는 낙지섭식에 의한 인체 위해성에 대한 연구를 수행하기 이전에 우리나라 연안에 서식하는 낙지를 이용하여 우선적으로 브롬계 화합물의 잔류농도를 측정하고, 그 조성 비율 특성을 살펴보고자 하였다. 또한 본 연구는 아직까지 우리나라에서 많은 연구가 되어있지 않은 PBDEs 잔류농도에 대한 과학적 자료를 제시하고 국내외에서 최초로 저서성 두족류인 낙지에서 PBDEs 분석이 시도되었다는데 큰 의의가 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취

저서성 두족류 낙지(*Octopus minor*, n=20)는 2008년 11월 충남 서산에서 채집하여 즉시 냉동 보관하였다. 실험실로 옮긴 후 두장 길이와 조직 무게를 측정하였으며, 내장과 외부장으로 분류하여 동결건조하였다. 모든 시료는 분석 전까지 알루미늄 호일로 싸서 냉동보관하였다.

2.2 분석방법

총 29 PBDEs(BDE 30, 17, 25, 28/33, 75, 49, 71, 47, 66, 100,

119, 99, 116, 85/155, 154, 153, 138, 156, 183, 191, 181, 190, 203/200, 205, 206, 209)분석은 Stapleton *et al.*[2006]의 실험방법을 일부 변경하여 수행하였다. 시료는 해당하여 약 3-5 g을 취한 후 막자사발에서 분말화시켰다. 이 시료에 내부표준물질 4-fluoro-2,3,4,6-tetrabromodiphenylether(FBDE 69)와 ¹³C-BDE 209를 50 ng 주입한 후 가속용매추출기(accelerated solvent extractor, ASE300, DIONEX, Sunnyvale, CA, USA)를 이용하여 염화메틸렌(dichloromethane)으로 추출하였다. 추출액은 TurboVap(Cliper Life Science, Hopkinton, MA, USA)를 이용하여 1 mL로 농축한 후 젤 침투크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)를 이용하여 남아있는 지방을 제거하였다. 그 다음 증류수를 이용하여 2.5% 비활성화시킨 플로리실 8 g을 이용하여 불순물을 제거하였다. 기기분석 직전 FBDE 69와 ¹³C-BDE 209의 회수율을 측정하기 위해 최종 추출액에 GC 내부표준물질인 chlorinated diphenyl ether(CDE)141을 50 ng 주입하였다. 모든 추출액은 GC/ECNI-MS(electron capture negative ionization mode)를 이용하여 정량·정성분석을 수행하였다. 추출액은 tri-부터 deca-BDE 까지 29개의 PBDEs 화합물과 내부표준물질을 이용하여 5개의 농도에 대해 검정곡선을 작성한 후 정량화하였다. 각 PBDEs 화합물을 분리시키기 위해 DB-5MS(15 m×0.25 mm i.d. ×0.25 μm film thickness; J&W Scientific) 컬럼을 사용하였다. PBDEs 분석을 위한 GC/ECNI-MS의 조건을 Table 1에 나타내었다. 도입부 온도는 GC 컬럼으로 시료가 잘 전달될 수 있게 80°C로 0.3분간 유지 후 275°C까지 분당 600°C로 급격히 증가시켰다. 컬럼의 온도 프로그램은 80°C로 1분간 유지시킨 후 분당 18°C로 250°C까지 온도를 상승시켰다. 그 다음 분당 1.5°C씩 260°C까지 온도를 상승시킨 후 마지막으로 분당 25°C씩 300°C로 상승시킨 후 20분간 유지시켰다. Transfer line 온도는 300°C, 이온 소스(ion source) 온도는 200°C로 유지시켰다. 분석대상 물질들은 GC/ECNI-MS를 이용하여 전하량에 대한 질량비(m/z)가 79, 81인 것을 모니터링하여 정량화하였다. 단 BDE 209와 ¹³C-BDE 209는 전하량에 대한 질량비(m/z)가 486.6과 484.6 그리고 496.6과 494.6인 것을 이용하여 각각 정량화하였다. 바탕시료는 추출 세트마다 한 개씩 동시에 분석하였으며, 검출한계(limits of detection, LOD)는 바탕시료에서 검출한 값들의 표준편차에 3배한 값으로 정의하였다. 검출한계의 범위는 0.1 ng(BDE 100, 85/115, 153)과 1.1 ng(BDE 47)사이로 나타났다. 시료에 첨가되어진 FBDE 69의 회수율은 평균 68 ± 0.15%이다. 하지만, 다른 내부표준물질인 ¹³C-BDE 209의 경우

Table 1. Operating conditions of GC-MS

Instrument: GC/ECNI-MS(electron capture negative ionization mode)
Column: DB-5MS(15 m × 0.25 mm × 0.25 μm film)
Temperature Program :
80 °C [18 °C/min, 1min]→250 °C
250 °C [1.5 °C/min] → 260 °C
260 °C [25 °C/min] → 300 °C [20 min]
Injector temp.: 275 °C
Transfer line temp.: 300 °C
Ion source temp.: 200 °C

회수율이 40% 미만으로 매우 낮아 결과를 신뢰할 수 없어 BDE 209의 값은 모든 토의에서 제외되었다. 또한 바탕시료(n=6)에 첨가된 37개 PBDEs 회수율은 81~101%로 나타났다. 단 BDE 206은 42%였다. 모든 화합물의 농도계산은 지방 무게로 환산하였으며, 지방함량은 무게분석(gravimetric analysis)법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 PBDEs 잔류농도 현황

충남 서산에서 채집한 저서성 두족류 낙지에서 검출된 PBDEs의 농도를 Table 1에 나타내었다. 총29종 분석대상 PBDEs 중 낙지 외투장(mantle)에서는 15개 PBDEs(BDE 30, 25, 28/33, 75, 71, 47, 66, 100, 119, 116, 85/155, 154, 153, 138, 183, 191, 190, 203/200, 205, 206)가, 내장에서는 23개 PBDEs(BDE 30, 25, 28/33, 75, 71, 47, 66, 100, 119, 116, 85/155, 154, 153, 138, 183, 191, 190, 203/200, 205, 206)가 검출한계 이상의 값으로 검출되었다. 외투장과 내장(internal organ)에서의 총 PBDEs 농도범위는 각각 29.6~109.6 ng/g lipid wt(평균 53.7 ng/g lipid wt), 11.5~89.0 ng/g lipid wt(평균 48.0 ng/g lipid wt)로 나타났으며, 조직 간의 PBDEs 농도는 차이가 없는 것으로 나타났다. 하지만 PBDEs 농도를 건중량으로 환산하면 지방함량이 2배 높은 내장(5.2 ng/g dry wt)이 외투장(2.1 ng/dry wt)에 비해 높은 농도를 나타내었다. PBDEs의 옥탄올-물 분배계수(logK_{ow})는 4.28~9.9로 상대적으로 높은 값을 가지며(Li *et al.*[2008]), 높은 K_{ow}값을 가지는 것은 친지성(lipophilicity)을 의미

므로, 높은 지방함량 값을 가지는 내장에서 높은 PBDEs 잔류농도를 보인 것으로 판단된다. 낙지 외투장에서는 nona-BDE가 평균 35.9 ng/g lipid wt로 가장 높은 농도를 나타내었으며, hexa-BDE가 평균 2.1 ng/g lipid wt로 가장 낮은 농도를 나타내었다. 내장시료에서는 tetra-BDE가 평균 34.4 ng/g lipid wt로 가장 높은 농도를 나타내었으며, octa-BDE가 평균 3.2 ng/g lipid wt로 가장 낮은 농도를 나타내었다(Table 1).

한편 낙지 내장에서는 BDE 47의 농도가 다른 PBDEs 화합물에 비해 상대적으로 높은 농도를 나타내었으나, 외투장에서는 검출되지 않았다. 일반적으로 이제껏 조사되어진 해양생물에서 BDE 47의 농도는 다른 PBDEs 화합물보다 높게 나타난다. 이는 해수 중에 BDE 47이 가장 높게 존재하므로써 이러한 해수에서의 조성비가 해양생물에 반영된 것이다(Liu *et al.*, 2005, Oros *et al.*, 2005). 퇴적물의 경우 해수에 녹아 있는 화합물들이 흡착되어 가라앉은 화합물(K_{ow}가 높은 고도로 브롬화된 화합물)의 농도가 높고, BDE 47과 같이 저브롬화된 화합물은 덜 흡착되어 퇴적물에서 농도가 낮게 나타나게 된다. 이는 국내 연안의 퇴적물 내 PBDEs 조성비율에서도 뚜렷이 나타난다(Moon *et al.*, 2007). 또한 낙지 내장에 비해 외투장에서 BDE 47이 검출이 되지 않은 것은 내장에 비해 외투장에서의 지방함량이 낮아 같은 건식중량으로 분석했을 때 크로마토그램상에서 피크의 검출값이 분석검출한계 이하로 나왔기 때문으로 생각되어진다.

Table 2. Concentration of each PBDE congener in octopus(Unit, ng/g lipid wt)

PBDEs		Mantle(n=20)			Internal organ(n=19)		
Number of Bromine	Congener	n*	Range	Mean	n*	Range	Mean
Tri	BDE 30	3	2.5-4.0	3.3	11	1.1-2.7	1.6
	BDE 25	0	n.d.	n.d.	1	6.0	6.0
	BDE 28/33	0	n.d.	n.d.	1	2.6	2.6
Tetra	BDE 75	2	10.7	10.7	5	3.1-5.0	3.8
	BDE 71	1	8.3	8.3	2	6.4-7.2	6.8
	BDE 47	0	n.d.	n.d.	11	11.6-28.3	18.2
	BDE 66	5	3.4-5.8	4.4	10	2.1-13.7	5.6
Penta	BDE 100	2	1.9-2.9	2.4	14	0.7-6.7	1.8
	BDE 119	0	n.d.	n.d.	5	1.7-2.3	2.1
	BDE 116	6	5.4-30.0	16.1	1	4.7	4.7
	BDE 85/155	2	2.9-4.7	3.8	10	1.2-3.5	2.2
Hexa	BDE 154	0	n.d.	n.d.	6	0.9-2.3	1.5
	BDE 153	1	2.1	2.1	6	0.9-3.6	2.0
	BDE 138	0	n.d.	n.d.	4	0.8-18.0	5.4
Hepta	BDE 183	2	5.3-6.8	6.0	2	3.2-4.1	3.6
	BDE 191	2	1.7-2.5	2.1	9	0.7-2.1	1.1
	BDE 181	1	22.3	22.3	0	n.d.	n.d.
	BDE 190	0	n.d.	n.d.	1	1.7	1.7
Octa	BDE 203/200	18	2.5-13.1	6.9	9	1.1-3.0	1.7
	BDE 205	0	n.d.	n.d.	3	1.0-2.3	1.5
Nona	BDE 206	20	24.8-49.9	35.9	18	5.1-52.4	22.9
Total PBDEs			29.6-109.6	53.7		11.5-89.0	48.0

*"n" means the number of samples detected for each BDE congener

Table 3. Comparison of PBDE concentrations in this study with concentrations reported from other studies

Media	Location	n ^a	ΣPBDE ^b	Unit	Reference
Seawater	Hong Kong	8	nd ^c -94.8	pg/l	Wurl <i>et al.</i> [2006]
Sediment	Korean coasts	20	0.3-493.9	ng/g dry weight	Moon <i>et al.</i> [2007]
	Osaka Bay, Japan	6	8.0-352	ng/g dry weight	Ohta <i>et al.</i> [2002]
	Pearl river delta, China	9	0.4-7435.7	ng/g dry weight	Mai <i>et al.</i> [2005]
Bivalves	Korean coasts	20	0.8-33.6 ^d	ng/g dry weight	Moon <i>et al.</i> [2007]
	Hong Kong	21	21.1-95.6	ng/g dry weight	Liu <i>et al.</i> [2005]
	San Francisco Bay, USA	3	9-106 ^e	ng/g dry weight	Oros <i>et al.</i> [2005]
Squid	Western Atlantic ocean	12	0.6-16.8 ^f	ng/g dry weight	Unger <i>et al.</i> [2008]
	Korean coast	10	21-211	ng/g dry weight	Kim and Stapleton.[2010]
Octopus	Seosan, Korean coast	23	1.1-11.7	ng/g dry weight	This study

^an: number of PBDE congeners analyzed in sample
^bΣPBDE: the sum of all target PBDE congeners except for BDE 209
^cnd: not detected
^dthe range of PBDE concentrations in 2 species of bivalves
^ethe range of PBDE concentrations in 3 species of bivalves
^fthe range of PBDE concentrations in 9 species of squid

3.2 PBDEs 농도비교

낙지 내장에서 검출된 PBDEs 농도와 본 연구지역에 인접한 해에서 채집된 살오징어 간에서의 PBDEs 농도를 비교한 결과, 살오징어 간(평균 118 ng/g lipid wt)에 비해 낙지 내장(평균 48 ng/g lipid wt)에서의 PBDEs 농도가 약 2.5배 가량 낮게 나타났다(Kim and Stapleton[2010])(Table 3). 브롬계 화합물의 오염기원이 대부분 육상이라고 추측되기 때문에 낙지가 살오징어에 비해 높은 농도를 보일 것으로 예상하였으나, 분석결과는 반대로 나타났다. 따라서 연안에서 서식하는 낙지에서의 잔류농도가 살오징어에 비해 더 낮게 나타난 것은 첫째, 먹이습성의 차이를 예로 들 수 있다. 오징어의 경우 주로 어류를 섭이하지만(김과 강[1998]), 낙지는 게, 새우와 같은 갑각류와 이매패류를 섭이한다(장과 김[2003]; 김[2004]). 그러므로 상대적으로 영양단계가 높은 어류를 섭식하는 오징어에서 낙지보다 높은 PBDEs 농도를 보였으리라 예상된다. 둘째, 살오징어의 경우 넓은 해역을 유영하여 폭 넓은 지역에서 유입되는 PBDEs를 농축하지만, 낙지의 경우 제한된 지역에서 서식하기 때문에 상대적으로 낮은 PBDEs 농도를 나타낸 것으로 생각되어진다. 또한 기존조사에 의하면 본 연구지역 인근의 해양퇴적물 내 PBDEs 잔류농도 수준은 2.72±1.21 ng/g dry wt로 PBDEs 농도가 가장 높게 나타난 부산(494 ng/g dry weight)지역에 비해 상대적으로 오염이 적은 것으로 나타났다(Moon *et al.*[2007]). 위의 두가지 원인으로 인해 낙지가 오징어에 비해 상대적으로 낮은 PBDEs 농도를 나타낸 것으로 판단되어진다.

낙지에서의 PBDEs 농도와 우리나라 연안 퇴적물과 이매패류에서 검출된 PBDEs 농도를 비교하였을 때, 낙지의 외투장(평균 2.11 ng/g dry wt)과 내장(평균 5.23 ng/g dry wt)에서 검출된 PBDEs 농도는 우리나라 연안 퇴적물(평균 27.3 ng/g dry wt)과 이매패류(17.03 ng/g dry wt)보다 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다(Table 3). 일반적으로 퇴적물의 경우 전체 PBDEs 농도의 90%이상을 BDE 209가 차지한다(Moon *et al.*[2007]; Mai *et al.*[2005]; deBoor *et al.*[2003]; Eljarrat *et al.*[2005]).

본 연구에서는 BDE 209의 높은 분석검출한계치로 인해 낙지에서의 BDE 209 농도 값을 제시할 수 없었기 때문에 직접적인 농도 비교를 할 수가 없었다. 이매패류의 경우 하루에 시간당 약 1L의 해수를 체내로 받아들여 여과하면서 먹이를 섭이하여 해수 중의 오염물질을 다량 농축시키고 또한 상대적으로 낮은 효소활성도를 가져 분해능력이 약하기 때문에 대표적인 오염지시종으로 사용되고 있다. 한편 낙지는 철게나 갑각류 등을 하루에 몇 마리 이내로 섭이하므로 이매패류에 비해 PBDEs를 적게 농축시키는 것으로 판단되었다.

PBDEs의 생물확대 가능성에 대해서는 낙지가 게, 새우, 조개류를 섭이하는 것을 고려하였을 때, 낙지는 이매패류보다 상위영양단계에 있음에도 불구하고 이매패류에 비해 낙지에서의 농도가 낮은 것으로부터 먹이시슬을 통한 생물확대는 일어나지 않은 것으로 추측되었다. 하지만 동일지역에서 다양한 생물 종을 채집하여 분석하지 않았으므로 PBDEs의 생물확대 유무에 대해서는 추가적인 조사가 필요하다.

낙지에서 검출된 PBDEs 농도를 다른 두족류에서의 농도와 비교함에 있어 기존의 연구들이 많이 수행되어 있지 않았으며, 또한 분석대상종이 다르고, 분석되어진 PBDEs 화합물 갯수가 다르므로 직접적인 농도비교는 사실상 불가능 하였다. 따라서 본 연구는 PBDEs 잔류농도에 대한 기초자료를 제공하고 저서성 두족류인 낙지에서 PBDEs 분석이 국내외에서 최초로 시도되었다는데 큰 의미가 있는 것으로 생각되어진다.

3.3 PBDEs 조성비

낙지에서 검출된 PBDEs의 조성비를 알아본 결과 낙지의 외투장에서 BDE 206, 203/200이 각각 72.3%, 11.8%로 총 PBDEs 농도의 80%이상을 차지하여 nona-, octa-BDE가 PBDEs의 주요 화합물로 나타났으며, 낙지 내장 시료에서는 BDE 206, 47이 각각 49%, 18.3%로 상대적으로 높은 조성비를 나타내었다(Fig. 1).

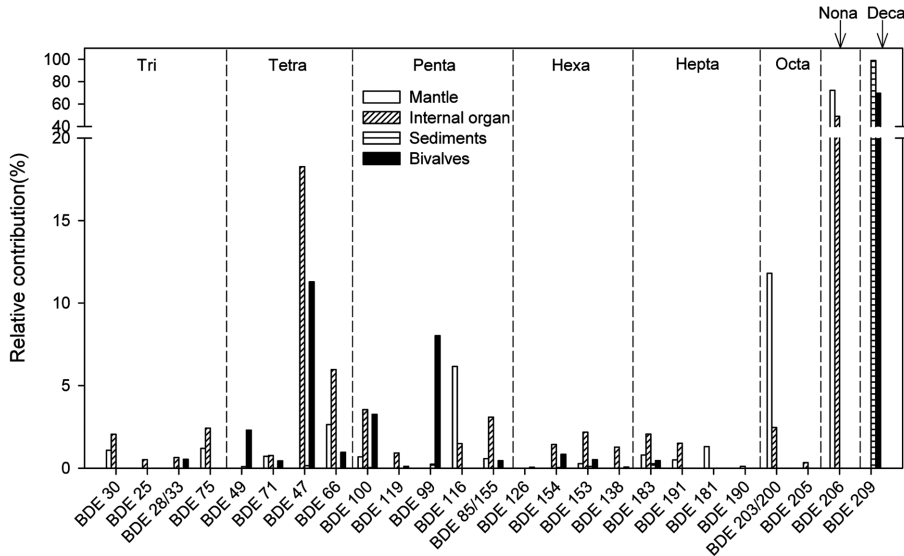


Fig. 1. Relative contribution of 28 PBDE congeners to total PBDE concentrations in mantle and internal organ of octopus, sediments and bivalves. Sediments and bivalves data were cited from Moon *et al.*[2007].

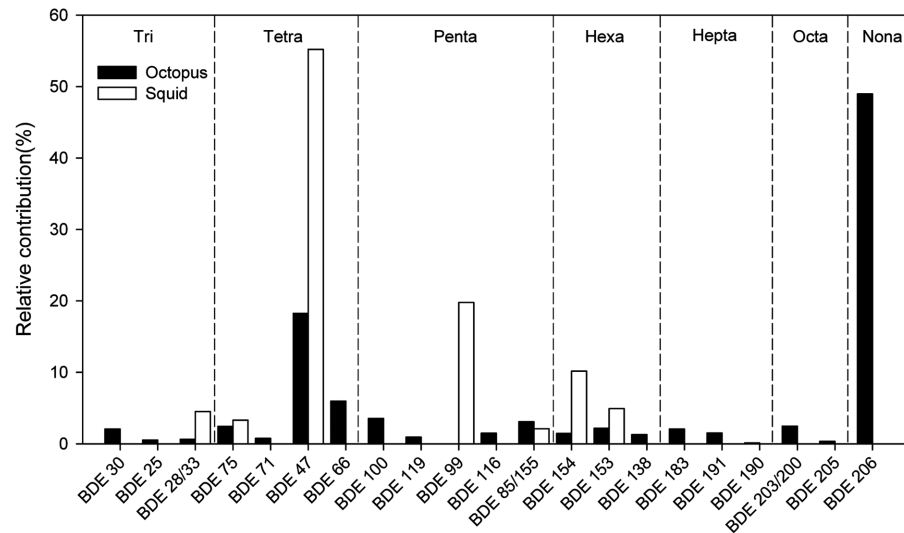


Fig. 2. Relative contributions of 24 PBDE congeners to total PBDE concentrations in octopus(internal organ) and squid(liver).

낙지 외투장과 내장, 우리나라 연안 퇴적물, 이매패류에서의 PBDEs의 조성비를 비교한 결과, 낙지 내장과 외투장에서 고브롬화된 PBDEs 화합물(nona-BDE: BDE 206)이 상대적으로 높은 조성비를 나타내어, 고브롬화된 PBDEs 화합물(BDE 209, Deca BDE)이 다른 화합물에 비해 상대적으로 높은 조성비를 나타내는 퇴적물(90% 이상)과 이매패류(60%이상)에서의 결과와 유사하게 나타났다(Moon *et al.*[2007]; Mai *et al.*[2005]; deBoor *et al.*[2003]; Eljarrat *et al.*[2005])(Fig. 1). 낙지는 주로 칠게(*Macrophthalmus japonicus*)를 많이 섭식하는 것으로 알려져 있으며, 칠게는 갯벌에 굴을 파고 서식하며 유기체설물을 섭식한다고 보고되었다(권 등. 2008). 따라서 낙지 내장과 외투장에서 퇴적물과 같이 고브롬계 화합물이 상대적으로 높은 조성비를 나타내는 것으로부터 퇴적물에 유입된 고브롬화된 PBDEs를 칠게가 섭식하고, 칠게를 낙지가 섭

식함에 따라 낙지에 축적되어진 고브롬계 화합물의 상당 부분이 먹이생물을 통해 유입된 것으로 판단되어지므로써 낙지는 퇴적물에서의 PBDEs 조성비로부터 영향을 받는 것으로 사료되어진다. 일반적으로 이매패류에서는 BDE 47, 99, 100이 주요 화합물로 나타나며(Liu *et al.*[2005]; Oros *et al.*[2005]), 본 연구의 내장 시료에서는 BDE 206, 47이 상대적으로 높은 조성비를 나타내어, 낙지 내장과 이매패류의 조성비가 유사하게 나타났다. 이는 낙지가 이매패류를 섭식함에 따라 먹이생물에서의 PBDEs 조성비를 그대로 반영한 것으로 판단되어진다. 또한 낙지가 이매패류에 비해 상위영양 단계임에도 불구하고 낙지와 이매패류의 PBDEs 조성비가 유사한 것으로부터 낙지의 PBDEs 대사능력이 이매패류와 유사하게 매우 낮은 것으로 판단되었다. 이로 인해 낙지는 PBDEs를 분해없이 체내에 축적한다는 것을 알 수 있었다. 따라서 낙지는 이매패류와 같

이 브롬계 화합물이나 기타 다른 오염물질을 모니터링할 수 있는 좋은 생물 지시종으로써 활용될 수 있을 것으로 사료되어진다. 하지만, 낙지와 같이 저서성 생물인 경우 고브롬화된 화합물의 조성비가 높을 가능성이 충분이 있으므로 BDE 209를 포함한 PBDEs 화합물의 전체 조성비를 산출해 내어야만 정확한 총 PBDEs 농도를 제시할 수 있고 낙지가 좋은 생물지시종이라고 확신할 수 있다. 그러므로 이러한 확인을 위해서는 BDE 209까지 분석이 가능한 분석법(Moon *et al.*[2008])이 도입되어야 할 것이다.

낙지 내장에서의 PBDEs 조성비와 살오징어 간에서의 조성비를 비교한 결과 살오징어 간의 주요 화합물은 BDE 47, 99가 각각 55.3%, 19.8%로 tetra-와 penta-BDE 화합물이 우세한 반면, 낙지 내장은 nona-, tetra-BDE가 각각 49%, 27.4%로 우세한 것으로 나타났다(Fig. 2). 살오징어와는 다르게 낙지에서 고브롬화된 PBDEs의 조성비가 높은 것은 고브롬화된 PBDEs가 저브롬화된 PBDEs에 비해 상대적으로 높은 K_{ow} 값을 가지고(Li *et al.*[2008]), 친지성이 높아 연안지역에서 존재하는 부유물질에 다량 흡착된 후 갯벌에 침전되어, 이러한 퇴적물내 유기물을 섭취하는 퇴적물 식자인 철계를 주로 섭이하는 낙지의 특징에 의해 낙지의 체내에 축적되어진 결과로 사료되어진다.

4. 결 론

낙지 외투장과 내장에 검출된 PBDEs 잔류농도를 통해 조직 간에는 농도차이가 없는 것으로 나타났으며, 낙지에서의 PBDEs 잔류농도와 살오징어, 퇴적물 및 이매패류 시료에서의 PBDEs 농도를 비교한 결과 낙지에서 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. 연안에 서식하는 저서성 두족류 낙지에서의 PBDEs 조성비는 우리나라 연안 퇴적물 및 이매패류와 유사한 조성비를 나타낸 반면 외양에 서식하며 회유하는 살오징어와는 다른 조성비를 나타내었다. 낙지에서의 PBDEs 조성은 퇴적물의 영향을 받는 것으로 추측되었다.

후 기

본 연구는 “저서성 두족류에서의 중금속 및 브롬계 화합물의 해양오염도 평가(한국학술진흥재단의 2008년도 기초연구과제)”에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

[1] 권대현, 최옥인, 고병설, 송재희, 조영조, 박주남, 2008, “전남 하의도 갯벌에 서식하는 칠게 *Macrophthalmus japonicus*의 연령과 성장”, 한국수산학회지, Vol.41, No.4, 261-266.
 [2] 장덕중, 김대안, 2003, “낙지(*Octopus minor*)의 습성 및 행동특성”, 한국수산학회지, Vol.36, No.6, 735-742.
 [3] 김동수, 2004, 낙지(*Octopus minor*)의 번식생태, 성장 및 개체군 변이에 관한연구, PhD. thesis, 목포대학교.
 [4] 김영혜, 강용주, 1998, “한국 해역에 분포하는 오징어의 뱃내

용물 분석”, 한국수산학회지, Vol.36, No.6, 735-742.
 [5] Bayarri, B., Baldassarri, L.T., Iacovella, N., Ferrara, F. and Domenico, A., 2001, PCDDs, PCDFs, PCBs and DDE in edible marine species from the Adriatic Sea, Chemosphere, Vol.43, 601-610.
 [6] BSEF, November 2006, <http://www.bsef.com/env_health/hbcd/>.
 [7] Corsolini, S., Ademollo, N., Romeo, T., Greco, S. and Focardi, S., 2005, Persistent organic pollutants in edible fish: a human and environmental health problem, Microchemical J., Vol.79, 115-123.
 [8] Covaci, A., Voorspoels, S. and de Boer, J., 2003, Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples—a review, Environment International, Vol.29, 735-756.
 [9] Darnerud, P.O., Eriksen, G.S., Johannesson, T., Larsen, P.B. and Vilusela, M., 2001, Polybrominated diphenyl ethers: Occurrence, dietary exposure, and toxicology, Environmental Health Perspectives, Vol.109, supplement 1, 49-68.
 [10] de Boer, J., Wester, P.G., van der Host, A. and Leonards, P.E.G., 2003, Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands, Environmental Pollution, Vol.122, 63-74.
 [11] Eljarrat, E., Cal, A.D.L., Larrazabal, D., Fabrellas, B., Fernandez-Alba, A.R., Borull, F., Marce, R.M. and Barcelo, D., 2005, Occurrence of polybrominated diphenyl ethers, polybrominated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and diphenyls in coastal sediments from Spain, Environmental Pollution, Vol.136, 493-501.
 [12] Kim, G.B., Kang, M.R. and Kim, J.W., 2008, Specific accumulation of heavy metals in squid collected from offshore Korean waters: preliminary results for offshore biomonitoring and food safety assessment, Fisheries science, Vol.74, 882-888.
 [13] Kim, G.B. and Stapleton, H.M., 2010, PBDEs, methoxythylated PBDEs and HBCDs in japanes common squid(*todarodes pacificus*) from Korean offshore waters, submitted to Marine Pollution Bulletin.
 [14] Li, L., Xie, S., Cai, H., Bai, X. and Xue, Z., 2008, Quantitative structure-property relationships for octanol-water partition coefficients of polybrominated diphenyl ethers, Chemosphere, Vol.72, 1602-1606.
 [15] Liu, Y., Zheng, G.J., Yu, H., Martin, M., Richardson, B.J., Lam, M.H.W. and Lam, P.K.S., 2005, Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and mussel tissues from Hong Kong marine waters, Marine Pollution Bulletin, Vol.50, 1173-1184.
 [16] Mari, B., Chen, S., Luo, X., Chen, L., Yang, Q., Sheng, G., Peng, P., Fu, J. and Zeng, E.Y., 2005, Distribution of Polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China sea, Environmental Science and Technology, Vol.39, 3521-3527.
 [17] Mariani, G., Canuti, E., Castro-Jimenez, J., Christoph, E.H., Eisenreich, S.J., Hanke, G., Skejo, H. and Umlauf, G., 2008,

- Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PBDE concentrations and profile in air, precipitation, settling material and sediments, *Chemosphere*, Vol.73, S114-S121.
- [18] McDonald, T.A., 2002, A perspective on the potential health risks of PBDEs. *Chemosphere*, Vol.46, 745-755.
- [19] Moon, H.B., Kannan, K., Lee, S.J. and Choi, M., 2007, Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters, *Chemosphere*, Vol.66, 243-251.
- [20] Ohta, S., Nakao, T., Nishimura, H., Okumura, T., Aozasa, O. and Miyata, H., 2002, Contamination levels of PBDEs, TBBPA, PCDDs/DFs, PBDDs/DFs and PXDDs/DFs in the environment of Japan, *Organohalogen Compounds*, Vol.57, 57-60.
- [21] Oros, D.R., Hoover, D., Rodigari, F., Crane, D. and Sericano, J., 2005, Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco estuary, *Environmental Science and Technology*, Vol.39, 33-41.
- [22] Shi, T., Chen, S.J., Luo, X.J., Zhang, X.L., Tang, C.M., Luo, Y., Ma, Y.J., Wu, J.P., Peng, X.Z. and Mai, B.X., 2009, Occurrence of brominated flame retardants other than polybrominated diphenyl ethers in environmental and biota samples from southern China, *Chemosphere*, Vol.74, 910-916.
- [23] Stapleton, H.M., Dodder, N.G., Kucklick, J.R., Reddy, C.M., Schantz, M.M., Becker, P.R., Gulland, F., Porter, B.J. and Wise, S.A., 2006, Determination of HBCD, PBDEs and MeO-BDEs in California sealions (*Zalophus californianus*) stranded between 1993 and 2003, *Marine Pollution Bulletin*, Vol.52, 522-531.
- [24] Staskal, D.F., Diliberto, J.J., DeVito, M.J. and Birnbaum, L.S., 2005, Toxicokinetics of BDE 47 in female mice: effect of dose, route of exposure, and time, *Toxicological Science*, Vol.83, 215-223.
- [25] Stefanelli, P., Muccio, A.D., Ferrara, F., Barbini, D.A., Generali, T., Pelosi, P., Amendola, G., Vanni, F., Muccio, S.D. and Ausili, A., 2004, Estimation of intake of organochlorine pesticides and chlorobiphenyls through edible fishes from the Italian Adriatic Sea during 1997, *Food Control*, Vol.15, 27-38.
- [26] Tanabe, S., 2004, PBDEs, an emerging group of persistent pollutants, *Marine Pollution Bulletin*, Vol.49, 369-370.
- [27] Tanabe, S., 2008, Temporal trends of brominated flame retardants in coastal waters of Japan and South China: Retrospective monitoring study using archived samples from Ebikubo, Ehime University, Japan, *Marine Pollution Bulletin*, Vol.57, 267-274.
- [28] Unger, M.A., Harvey, E., Vadas, G.G. and Vecchione, M., 2008, Persistent pollutants in nine species of deep-sea cephalopods, *Marine Pollution Bulletin*, Vol.56, 1486-1512.
- [29] Weisbrod, A.V., Shea, D., Moore, M.J. and Stegeman, J.J., 2001, Species, tissue and gender-related organochlorine bioaccumulation in white-sided dolphins, pilot whales and their common prey in the northwest Atlantic, *Marine Environmental Research*, Vol.51, 29-50.
- [30] WHO, 1994, Brominated Diphenyl Ethers. In: *Environmental Health Criteria*, vol.162, WHO Publishing, Geneva, Switzerland.
- [31] Wurl, O., Lam, P.K.S. and Obbard, J.P., 2006, Occurrence and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the dissolved and suspended phases of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China, *Chemosphere*, Vol.65, 1660-1666.

2010년 1월 27일 원고 접수

2010년 2월 19일 심사완료

2010년 2월 19일 수정본 채택