

## Distribution characteristics of hexabromocyclododecanes in crucian carp and sediment from the major rivers

Sumin Lee, Seongwook Kim and Gi Ho Jeong<sup>★</sup>

Department of chemistry, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received August 27, 2014; Revised November 30, 2014; Accepted November 30, 2014)

### 우리나라 하천에 서식하는 붕어와 주변 퇴적토에 축적된 HBCDs의 분포 특성

이수민 · 김성욱 · 정기호<sup>★</sup>

부산대학교 화학과

(2014. 8. 27. 접수, 2014. 11. 30. 수정, 2014. 11. 30. 승인)

**Abstract:** The accumulation levels of hexabromocyclododecanes (HBCDs) were measured in samples of muscle tissue from crucian carp (*Carassius auratus*) and also in samples of associated sediments. Samples were collected from 15 sites along the courses of four major rivers. Widespread contamination by HBCDs in this area was identified from the results of this investigation. HBCDs were found above the detection limit from all of the sampling sites. The  $\Sigma$ HBCDs (sum of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -HBCDs) levels ranged from 1.3 to 19 ng/g (lipid wt) in the crucian carp muscle tissue samples, and from 0.17 to 30 ng/g (dry wt) in the associated sediment samples. The predominance of  $\alpha$ -diastereomer in the muscle tissue of the carp and  $\gamma$ -diastereomer in the sediments was identified, accounting for 88% and 60% of the  $\Sigma$ HBCDs, respectively. The  $\Sigma$ HBCDs levels in the muscle tissue samples of carp collected from the upstream sections of each river were much lower than those in the samples from carp in the downstream sections. In addition, the  $\Sigma$ HBCDs levels in carp tissue samples from an isolated site were much lower than those in carp collected from the sites along the major rivers. This suggests that HBCD contamination in the rivers is likely to be sourced from the environment adjacent to them.

**요약:** 본 연구에서는 우리나라 주요 하천에 서식하는 붕어와 주변 퇴적토에 축적된 HBCDs (hexabromocyclododecanes)의 농도를 분석하고 분포특성을 조사하였다. 조사한 15 개 지점에서 구한 모든 붕어 근육 및 퇴적토 시료에서 HBCDs가 검출되었는데 이는 HBCDs가 광범위하게 오염되어 있음을 나타내는 것이다. 붕어 근육과 퇴적토에 축적된 HBCDs의 총 농도( $\Sigma$ HBCDs,  $\alpha$ -,  $\beta$ - 및  $\gamma$ -HBCD 농도를 모두 합한 값)는 각각 1.3~19 ng/g (lipid wt)과 0.17~30 ng/g (dry wt) 범위로 나타났다. 지금까지 일반적으로 알려진 다른 연구에서와 마찬가지로 붕어에서는  $\alpha$ -이성질체가 그리고 퇴적토에서는  $\gamma$ -이성질체가 각각 88%와 60%로 가장 우세하게 축적된 것으로 나타났다. 각 하천의 하류에서 채집한 붕어 근육에 축적된  $\Sigma$ HBCDs가 상류에서의 시료보다 훨씬 높은 수준으로 검출되었다. 또한 하천 하류에 위치하지만 고립

<sup>★</sup> Corresponding author

Phone : +82-(0) 51-510-3233 Fax : +82-(0)51-516-7421

E-mail : ghjeong@pusan.ac.kr

된 지점에서의 붕어 근육에 축적된  $\Sigma$ HBCDs는 하천의 다른 지점에서 채집한 붕어 근육에 축적된 값보다 크게 낮은 값으로 나타났다. 이는 하천의 주변 환경이 HBCDs 오염에 기여하고 있는 것을 나타내는 것으로 보인다.

**Key words:** HBCD, hexabromocyclododecane, crucian carp, sediment, brominated flame retardant

## 1. 서 론

난연제는 화재발생을 어렵게 하고 연소를 더디게 하는 것을 목적으로 생산되는 제품이다. 브롬화난연제(BFR, brominated flame retardant)는 방향족, 지방족, 고리지방족 등 세 가지로 분류된다. 방향족 난연제에는 TBBPA (tetrabromobisphenol A), PBDEs (polybrominated diphenyl ethers), PBBs (polybrominated biphenyls) 등이, 고리지방족에는 HBCDs가 포함된다. 우리나라에서 사용되고 있는 난연제로는 TBBPA, deca-BDE, HBCDs, FF-680{bis(2,4,6-tribromophenoxy) ethane}, octa-BDE, B.E.O(brominated epoxy oligomer) 등이 있다.<sup>1</sup> HBCDs는 BFR 중 세 번째로 많이 사용되는 화합물로서 우리나라의 2010년 사용량은 총 1,896 톤에 달했다.<sup>2</sup> 이들은 EPS (expanded polystyrene foam), XPS (extruded polystyrene foam) 또는 HIPS(high impact polystyrene)에 첨가되어 건축물의 단열체에 주로 사용되고, 전자, 전기 제품의 피복물, 직물, 실내 가구나 차량 내부의 덮개 등에 코팅되어 사용되기도 한다.<sup>3</sup> 우리나라는 2010년도에 HBCD (CAS No. 0025637-99-4) 477 톤과 1,2,5,6,9,10-HBCD (CAS No. 0003194-55-6) 1,419 톤이 사용되었다.<sup>2</sup> HBCDs는 총 16 개의 입체이성질체가 가능하지만, 상업적으로는  $\alpha$ -HBCD,  $\beta$ -HBCD 그리고  $\gamma$ -HBCD의 혼합형태로 생산되는데,<sup>4,5</sup>  $\gamma$ -HBCD의 경우 에탄올의 세척으로 이성질체 중 가장 쉽게 재결정화 할 수 있으므로 생산 비율이 높다.<sup>6</sup> 하지만 190 °C 이상에서  $\alpha$ -HBCD로 이성질화가 일어나거나 분해되며, 생체 내 물질대사에 의해  $\gamma$ -HBCD에서  $\alpha$ -HBCD로의 전이가 일어나므로 축적되는 형태로는  $\alpha$ -HBCD가 우세하다.<sup>4</sup> 또한 상업용 HBCDs 제품에서는  $\delta$ -HBCD와  $\epsilon$ -HBCD가 각각 0.5%와 0.3%의 낮은 농도로 발견되기도 한다.<sup>7</sup>

BFR이 해양생물에 축적된 것이 1980년대에 처음으로 알려진 이후<sup>8</sup> 생태계와 인체 건강에 미치는 효과와 관련된 연구결과가 지속적으로 발표되고 있다. 하천 퇴적토와 물고기에서는 1998년 스웨덴에서 처음 발견되었고,<sup>9</sup> 이후 공기, 퇴적토, 토양, 슬러지, 물고기를

포함한 해양 생물, 해양 포유류 그리고 인체에서도 발견되고 있다.<sup>5</sup> HBCDs와 같이 물질에 화학적으로 결합되지 않은 첨가형 BFR은 환경에 비교적 쉽게 노출될 수 있고, PCBs (polychlorinated biphenyls)와 같이 할로겐화 유기화합물이므로 생체 내에 축적될 가능성이 높다. HBCDs도 PBTs (Persistent, Bioaccumulative and Toxic Pollutants) 군에 속하여 생체 내에 축적되어 신경전달물질의 수준 변화, 물질대사 방해, 학습능력의 저하, 간 종양발현 등에 영향을 미친다는 보고가 있다.<sup>4</sup> 생체 내 독성검사결과 세 이성질체 중  $\gamma$ -HBCD가 독성이 가장 높았으며 생체 내 축적으로 호르몬 교란작용을 하며 특히 갑상선 호르몬과의 경쟁으로 대사장애를 일으킬 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>10</sup> HBCDs는 스톡홀름협약에서 2013년 5월에 Annex A(Elimination, 생산금지물질)로 분류하였는데, 건물용 EPS와 XPS를 위한 생산과 사용은 예외적으로 허용하였다.<sup>11</sup>

HBCDs는 무척추동물, 물고기, 새 그리고 해양 포유류를 대상으로 한 연구에서 먹이 그물(food web)을 통해 쉽게 생물 축적 또는 생물 농축이 일어나는 것으로 보고되었다.<sup>12</sup> 붕어(crucian carp)는 국내 토종 어종으로서 우리나라 하천에 널리 분포하고 있으며, 개체 크기가 커서 내분비계 장애물질 등 환경오염물질의 어류 체내 축적도 측정을 위한 환경모니터링 지표

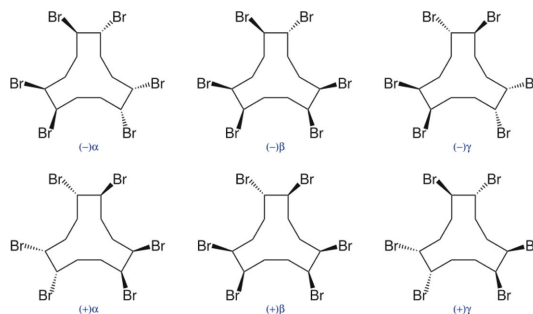


Fig. 1. Structures of the six (out of 16 possible) hexabromocyclododecane isomers that are present in the technical product at > 1% (<http://en.wikipedia.org/wiki/Hexabromocyclododecane>).

종으로 사용되고 있다.<sup>13</sup> 본 연구의 목적은 HBCDs의 주요 이성질체인  $\alpha$ -,  $\beta$ - 및  $\gamma$ -HBCD 3 종을 분석대상물로 선정하여 우리나라 주요 하천에 서식하는 붕어와 붕어를 채집한 인근 퇴적토에 축적된 농도를 측정하고 그 분포특성을 알아보는 데 있다. Fig. 1은 이들 세 HBCDs 이성질체의 구조를 나타낸 것이다.

## 2. 실험방법 및 재료

### 2.1. 시료채취

실험에 사용한 붕어는 모두 암컷이며 2012년 5~6월 중 낙동강 6 개 지점, 섬진강 2 개 지점, 한강 4 개 지점, 그리고 영산강 3 개 지점 등 총 15 개 지점에서 채집한 것이다. 아이스박스에 보관하여 실험실로 옮겨졌으며 길이, 무게를 측정 후 근육을 분리하였다. 분리한 시료는 세척한 알루미늄 호일에 담은 후 분석 전까지 -20 °C에서 냉동보관하였다.

시료로 사용된 퇴적토는 붕어를 채집한 곳 부근에서 채취하였으며, 실험실에서 일주일 이상 자연 건조 후 100 메쉬 표준 체에 통과시켜 세척한 갈색 유리병 및 PP(polypropylene) 병에 밀폐시켜 -20 °C에서 냉동보관하였다.

시료 채취 지점에 대한 정보는 Fig. 2와 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 시약 및 기구

전처리 과정과 기기 분석 시 용매로 사용된 헥산

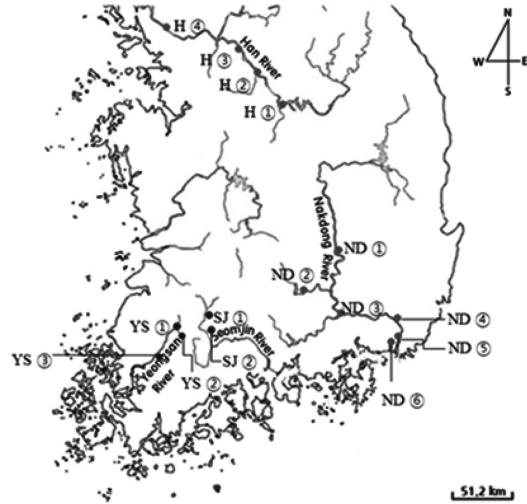


Fig. 2. Sampling sites of crucian carp and sediment along the major rivers.

(pesticide residue analysis grade, PRA급), 아세톤(PRA급), 디클로로메탄(PRA급), 메탄올(HPLC급)과 물(HPLC급)은 모두 J.T. Baker(USA)에서 구입하였으며, 컬럼에 사용한 무수황산소듐(PRA급 및 PCB 분석급, Kanto Chemical Co.)과 실리카 겔(Wakogel C-200, 75-150  $\mu$ m, Wako)은 모두 130 °C에서 16 시간 이상 활성화시킨 후 테시케이터에서 방냉하여 사용하였다. 황산(ACS급)은 Matsunden Chemical Ltd에서 구입하였고 HPLC 이동상의 완충 용액 암모늄아세테이트는 1 M 100 mL 용액(HPLC급, Wako)을 희석하여 사용하였다.

Table 1. Description of sampling sites

River	Site
Nakdong River	ND ① Seokjeok-eup/Gyeongbuk Chilgok
	ND ② Hapcheon dam/Gyeongnam Hapcheon
	ND ③ Namji-eup/Gyeongnam Changyeong
	ND ④ Sangdong-myeon/Gyeongnam Gimhae
	ND ⑤ Daejeo Sluice/Gyeongnam Gimhae
	ND ⑥ Gangttara-fishing spot/Busan Gangseo
Seomjin River	SJ ① Geumji-myeon/Jeonbuk Namwon
	SJ ② Geumgok bridge/Jeonnam Gokseong
Han River	H ① Chungwon bridge~Mokhang bridge/Chungbuk Chungjoo
	H ② Gangcheon-bo/Danhyeon-1 bridge/Gyeonggi Yeosu
	H ③ Ipo-bo/Gyeonggi Yeosu
	H ④ Haengju bridge/Gyeonggi Goyang
Yeongsan River	YS ① Damyang lake, Jewol bridge~Samji bridge/Jeonnam Damyang
	YS ② Gwangju lake, Yangji bridge/Gwangju
	YS ③ Naju lake, Singa brideg~Deokrye bridge/Jeonnam Naju

속슬렛 추출 시 사용한 팀블(thimble, Adanctec Toyo Kaisha, 지름 28 mm, 길이 100 mm)은 사용 전 헥산:디클로로메탄 (1:1 v/v) 150 mL로 4 시간 동안 세척한 후 보관하였고 주사기 필터(nylon, 25 mm i.d., Whatman)는 구경 0.2  $\mu\text{m}$ 를 사용하였다. 이외의 모든 PP 튜브와 초자 기구는 사용 전 메탄올, 아세톤 및 헥산으로 3 회 세척하였다.

본 연구에서는 사용한 천연(Native  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCDs)와  $^{13}\text{C}$ -표지(labeled  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCDs) 표준물은 Wellington Lab.(Guelph, Ontario, Canada)에서 구입하였으며, 정제용 내부 표준물로는  $^{13}\text{C}$ - $\alpha$ -HBCD와  $\beta$ -HBCD를, 시린지 첨가용 표준물로는  $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD를 사용하였다. 모든 표준물은 각각 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이었으며(용매: 톨루엔) 메탄올을 이용하여 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 저장 용액으로 제조한 후 -20  $^{\circ}\text{C}$  냉동고에 보관하였다.

시료의 추출과정에서 사용한 초음파 추출기는 고도기연사의 JAC-2010(P), 원심분리기는 한일과학산업의 Union 32R, 와류 믹서(vortex mixer)는 Wise Lab. Instruments의 WiseMix VM-10을 사용하였다.

## 2.3. 분석방법

### 2.3.1. 시료의 추출 및 정제

본 연구에서는 EPA Method 3500C의 초음파 추출 방법으로 시료를 추출하였고, 추출 용매로는 pH 7의 헥산:아세톤 1:1(v/v)을 사용하였다. 각 시료를 PP 튜브에 넣은 후  $^{13}\text{C}$ - $\alpha$ -HBCD 25 ng 그리고  $^{13}\text{C}$ - $\beta$ -HBCD 5 ng을 첨가하였다. 15 mL의 헥산:아세톤 1:1 (v/v)의 용매를 넣은 후, 온도에 따른 입체 이성질체의 재배열을 막기 위해 15~19  $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하며 30 분간 초음파로 추출하고 3000 rpm으로 10 분간 원심분리하였다. 분리된 상등액은 250 mL 삼각플라스크에 모았으며 회수율을 높이기 위해 각 10 mL의 용매로 동일 과정을 2 회 반복하였다. 추출액은 정제하기 전에 수분을 제거하기 위해 무수황산을 통과시켰다. 이후 이를 회전 증발기로 1 mL까지 농축한 후 10 mL의 헥산으로 용매 교환하여 다시 1 mL로 농축하여 정제하였다.

HBCDs의  $K_{ow}$  값은 5.62로서 환경 중의 유기물 및 생체 내 지질 층에 축적되며 매트릭스에서 오는 방해

물질과 함께 추출된다. 본 실험에서는 컬럼에 무수 황산소듐과 44%-황산 실리카 겔을 충전하여 정제하였다. 44%-황산 실리카 겔 컬럼은 순도 97% 이상의 황산을 44%의 중량 비로 중성 실리카에 혼합하였으며, 제작 후 밀폐하여 3 일 이내에 사용하였다. 이 방법으로 HBCDs의 회수율을 66~86% 범위로 확보할 수 있었다.

컬럼은 유리솜으로 입구를 막고 무수황산 2 g, 44%-황산 실리카 겔 5 g, 무수황산 2 g 순서로 충전한 후 헥산 50 mL로 세척하였다. 이후 헥산:디클로로메탄 1:1 (v/v) 120 mL로 용리시켜 약 1 mL로 농축하였다. 농축액을 메탄올로 용매교환하였고 기기에 의한 오차를 보정하기 위해  $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCDs 표준물 25 ng을 첨가한 후 0.5 mL로 만든 다음 나일론 주사기 필터를 거친 다음 기기분석 하였다.

### 2.3.2. 정량분석

HBCDs의 정량분석에는 LC-MS/MS (Agilent, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였으며 HPLC는 Agilent 1200 Series, 질량분석기는 Agilent 6410 Triple-Quadrupole, 그리고 HPLC 컬럼은 Agilent ZORBAX Eclipse XDB C18 (4.6 $\times$ 50 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ )을 사용하였다. 초기 이동상은 10%의 메탄올과 90%의 10 mM 암모늄 아세테이트 수용액으로하여 5분간 유지하였다. 질량 검출조건과 상세한 기기 조건들을 Table 2와 3에 각각 정리하였다. Fig. 3은 전처리 과정을 거치지 않은 HBCD의 표지( $^{13}\text{C}$ -labelled) 표준물에 대한 크로마토그램이며, Fig. 4는 봉어 시료에 HBCD의 표지 표준물을 첨가한 후의 LC-MS/MS 크로마토그램이다.  $^{13}\text{C}$ - $\alpha$ - 및  $^{13}\text{C}$ - $\beta$ -HBCD는 전처리 첫 단계에 첨가하였고  $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD는 기기분석 직전의 마지막 단계에 첨가하였다.  $\alpha$ - 및  $\beta$ -HBCD의 회수율은 두 그림의 피크 면적을 비교하여 구했으며 이때  $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD의 회수율은 100%로 가정하였다. 이렇게 구한  $\alpha$ - 및  $\beta$ -HBCD에 대한 회수율은 각각 65%와 87%로 나타났다.

## 2.4. QA/QC

### 2.4.1. 검정곡선

검량선 작성을 위해  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCDs 천연 표준물

Table 2. Multiple detection conditions of LC-MS/MS

Compounds	Precursor Ion [M-H] <sup>-</sup>	Product Ion [Br] <sup>-</sup>	Dwell time (mS)	Fragmentor (V)	Collision Energy (eV)	Polarity
$\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -HBCD	640.6	79 81	10	72	10	Negative
$^{13}\text{C}$ - $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -HBCD	652.7	79 81	10	72	10	Negative

Table 3. Optimized conditions for LC-MS/MS

LC	Agilent 1200 Series Binary Pump SL		
Column	ZORBAX Eclipse XDB-C18 RRHT 600 Bar 4.6 × 50 mm, 1.8 μm		
Injection volume	10 μL		
Mobile phase	A = Methanol B = 10 mM Ammonium acetate in water		
Oven temperature	30 °C		
Gradient flow rate	0.3 mL/min		
Gradient	Time (min)	% A	% B
	0	10	90
	5	95	5
	14	95	5
	14.5	10	90
	21	10	90
Total run time	21 min. (including 6 min. equilibration time)		
MS/MS	Agilent 6460 Triple Quad LC/MS		
Ion Source	Electrospray ionization (ESI) + Jet Stream		
Polarity	Negative		
Ion spray voltage	3500 V		
Gas temperature	250 °C		
Gas flow	10 L/min		
Nebulizer	40 psi		
Desolvation temperature	400 °C		
Desolvation gas flow	12 L/min		
α, β, γ-HBCD (m/z)	Quantification 640.6 → 81.0	Qualification 640.6 → 79.0	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> standard 652.7 → 81.0
Detection mode	Multiple reaction monitoring (MRM)		

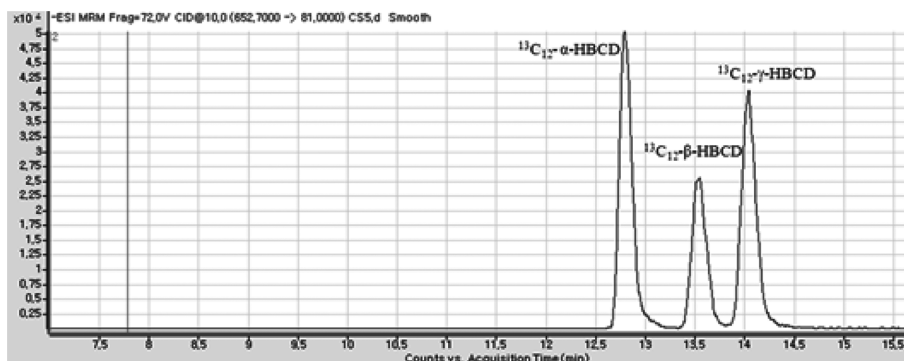


Fig. 3. An LC-MS/MS chromatogram obtained from labeled calibration standards of HBCD (<sup>13</sup>C-α-HBCD, 25 ng, 50 ppb; <sup>13</sup>C-β-HBCD, 5 ng, 10 ppb; <sup>13</sup>C-γ-HBCD, 25 ng, 50 ppb).

(Native standard) 50 ppm을 메탄올로 희석하여 1, 5, 20, 50, 100, 200, 500 ppb 농도로 각각 0.5 mL씩 조제하였고 내부표준물은 고정된 양으로 검량선의 중간 농도(CS4)인 <sup>13</sup>C-α-HBCD 50 ppb, <sup>13</sup>C-β-HBCD 10 ppb, 그리고 <sup>13</sup>C-γ-HBCDs 50 ppb가 되도록 첨가하였

다(Table 4). 검정용 표준용액(CS)은 갈색 유리 바이알에 밀폐하여 보관하였고, 검정곡선법은 내부표준법을 사용하였다. 천연 표준물의 농도는 <sup>13</sup>C-표지 표준물(labeled standard)과의 반응비로 계산하였다. 또한 기기분석 시 매번 동일 표준물로 새로운 검량선을 작성

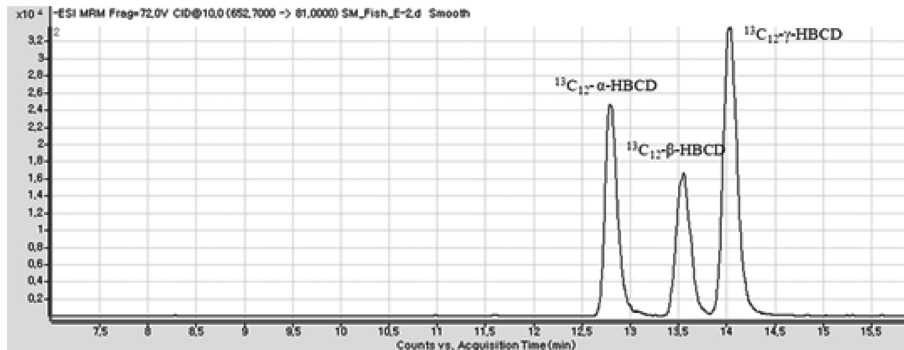


Fig. 4. An LC-MS/MS chromatogram obtained from a carp sample spiked with labeled standards of HBCD ( $^{13}\text{C}$ - $\alpha$ -HBCD, 25 ng, 50 ppb;  $^{13}\text{C}$ - $\beta$ -HBCD, 5 ng, 10 ppb;  $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD, 25 ng, 50 ppb).

Table 4. Concentrations of the calibration standards

		Calibration Standard (ng/mL)						
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
Native	$\alpha$ -HBCD	1	5	20	50	100	200	500
	$\beta$ -HBCD	1	5	20	50	100	200	500
	$\gamma$ -HBCD	1	5	20	50	100	200	500
	TBBPA	1	5	20	50	100	200	500
ISTD	$^{13}\text{C}_{12}$ - $\alpha$ -HBCD	50	50	50	50	50	50	50
	$^{13}\text{C}_{12}$ - $\beta$ -HBCD	10	10	10	10	10	10	10
	MTBBPA	50	50	50	50	50	50	50
Syringe	$^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -HBCD	50	50	50	50	50	50	50

하여 실제 시료의 농도를 계산하였다. 검량선의 결정 계수( $R^2$ )는 0.999 이상의 값을 얻어 직선성을 확인하였고, 신호/잡음 비 2.5 이상으로 하였으며, LC 소프트웨어에서 검량선 식을 결정할 때 저농도에서의 정확도를 높이기 위해 가중치는  $1/x$ 를 선택하였다.

#### 2.4.2. 회수율과 재현성

HBCDs 분석방법의 회수율 측정과 신뢰성 있는 정량을 위해 분석물과 화학적으로 유사한 성질을 지니지만 질량분석기에서 피크가 겹치지 않는 동위원소 치환 표준물을 사용하였다. 첨가할 내부표준물의 농도는 검량선의 중간 농도(CS4)로 하였으며, 추출을 시작하기 전 정제용 내부표준물(surrogate standard)  $^{13}\text{C}$ - $\alpha$ -HBCD 25 ng, 그리고  $^{13}\text{C}$ - $\beta$ -HBCD 5 ng를 첨가하였다. 기기의 감도 변화로 인한 오차를 보정하기 위해 전처리 후  $^{13}\text{C}$ - $\gamma$ -HBCD 25 ng를 첨가하였다.

퇴적토의 회수율 범위는  $^{13}\text{C}$ - $\alpha$ -HBCD 62.7~91.8%,  $^{13}\text{C}$ - $\beta$ -HBCD 70.2~108% 그리고 붕어 근육의 회수율 범위는  $^{13}\text{C}$ - $\alpha$ -HBCD 65.9~99.7%,  $^{13}\text{C}$ - $\beta$ -HBCD 71.9~109%

로 나타났다.

#### 2.4.3. 검출한계(MDL, method detection limit) 및 정량한계

CS1 농도의 2~5 배에 해당하는 CS2 농도(Table 4)의  $\alpha$ -,  $\beta$ - 및  $\gamma$ -HBCD 각각 2.5 ng을 7 개의 바탕시료에 첨가한 후 실제 실험과정과 동일한 방법으로 분석하여 각 물질의 표준편차를 구하고 여기에 3.14 ( $p=0.99$ )를 곱하여 검출한계를 계산하였다. 모든 결과값은 신호/잡음비를 2.5 이상으로 하였다. 첨가한 표준물의 검출된 농도가  $\pm 30\%$ 를 초과하면 다시 실험해야 하는데 본 과정에서는 모두 범위 내에 들었다.  $\alpha$ -,  $\beta$ - 및  $\gamma$ -HBCD에 대한 퇴적토에서의 검출한계는 0.028, 0.045, 0.086 ng/g(dry wt.), 붕어 근육에서는 0.014, 0.022, 0.043 ng/g(wet wt.)이었으며 내부 표준물  $^{13}\text{C}$ - $\alpha$ - 및  $\beta$ -HBCD의 회수율은 각각 78~87%와 85~99%의 범위로 나타났다.

분석물의 정량이 가능한 최저농도로서 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 표준편차의 10 배로 계

산하였다. α-, β- 및 γ-HBCD에 대한 정량한계는 퇴적토에서 각각 0.089, 0.14, 0.27 ng/g (dry wt.), 붕어의 근육에서 0.045, 0.070, 0.14 ng/g (wet wt.)으로 나타났다.

2.4.4. 바탕오염 측정

세 개의 바탕시료에 내부표준물을 첨가하고 또 다른 바탕시료에는 CS4 (50 ppb)에 해당하는 α-, β- 및 γ-HBCD 25 ng과 내부표준물을 첨가하여 실제 시료와 동일한 과정으로 전처리한 후 기기분석하였다. 바탕시료는 모두 검출한계 이하의 값을 나타내었으며 <sup>13</sup>C-α- 및 β-HBCD의 평균 회수율은 각각 77% 및 85%였고 실험과정에서의 바탕오염이 없음을 확인하였다.

2.4.5. 정확도와 정밀도

정확도와 정밀도는 각각 다섯 개의 25 ng 검정용 표준물(CS4)을 분석하여 계산하였다. 천연 α-, β- 및 γ-HBCD에 대한 평균 회수율과 표준편차는 각각 86.6±3.0%, 87.5±2.6%, 그리고 76.2±3.0%로 나타났다. 정밀도를 나타내는 CV (coefficient of variation) 값은

α-, β- 및 γ-HBCD에 대하여 각각 3.4, 3.0 및 4.0으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

지질 함량은 US EPA Method 1688을 참고하여 붕어 근육을 초음파 추출하는 과정에서 상등액 40 mL에서 1.5 mL를 분취하여 측정하였다. 총 유기탄소 함유량(TOC)은 Walkely-Black의 습식 산화법을 이용하여 측정하였다.<sup>14</sup> 붕어 근육의 지질 함량과 퇴적토의 TOC는 각각 Table 5와 Table 6에 정리하였다. 지질 함량은 0.62%에서 5.4% 범위로 나타났고 평균 함량은 1.9%였다. TOC는 1.2%에서 3.3% 범위로 나타났고 평균값은 2.1%였다.

3.1. 붕어 근육에 축적된 HBCDs의 농도

전체 15 개 지점에서 붕어를 3 개체씩 채집하였으며 각 개체별로 근육에 축적된 HBCDs 농도를 LC-MS/MS로 분석하였다. 붕어 근육에 축적된 α-, β-, γ-HBCD 그리고 총 HBCDs 농도(ΣHBCDs)를 Table 5

Table 5. Average accumulation levels of HBCDs in the muscle of crucian carp (ng/g lipid wt. n = 3)

River	Site	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	ΣHBCDs	lipid(%)
	MDL	0.014	0.022	0.043		
Nakdong River	ND ①	4.6	0.12	0.21	4.9	1.7
	ND ②	8.0	-	-	8.0	1.0
	ND ③	14	0.38	0.96	15	2.8
	ND ④	3.5	-	-	3.5	0.95
	ND ⑤	10	0.29	3.1	14	5.4
	ND ⑥	1.3	-	-	1.3	2.1
Seomjin River	SJ ①	1.6	-	-	1.6	2.3
	SJ ②	4.4	0.25	0.36	5.0	0.62
Han River	H ①	3.4	0.21	0.46	4.1	1.9
	H ②	17	0.72	1.6	19	1.8
	H ③	15	0.43	1.7	17	0.76
	H ④	12	0.55	1.8	14	1.7
Yeongsan River	YS ①	4.1	-	0.30	4.4	1.6
	YS ②	14	0.43	1.6	16	2.4
	YS ③	9.0	0.22	0.51	9.7	1.8
	Max	17	0.72	3.1	19	5.4
	Min	1.3	-	-	1.3	0.62
	Average (Median)	8.1 (8.0)	0.24 (0.22)	0.84 (0.46)	9.2 (8.0)	1.9
	Standard deviation	5.2	0.23	0.92	6.1	1.1

-: below MDL. Average value was obtained by considering <MDL value is equal to zero.

에 정리하였는데 농도 단위는 지질 함량으로 환산한 지질 중량(lw, lipid weight)으로 나타났다.  $\Sigma$ HBCDs는 1.3~19 ng/g(lw) 범위로 나타났고 평균값은 8.8 ng/g(lw)이었다. 한강 H② 지점에서 가장 높은 값으로 나타났으며  $\Sigma$ HBCDs는 19 ng/g(lw), 그리고  $\alpha$ -,  $\beta$ - 및  $\gamma$ -HBCD 농도는 각각 17, 0.72 및 1.6 ng/g(lw)이었다. 이 값은 중국 양자강 하류 유역에서 채집된 9종의 민물고기에서 관찰된  $\Sigma$ HBCDs와 비슷한 값을 나타내고 있다.<sup>15</sup> 그러나 스웨덴 Viskan강에서 채집된 강꼬치고기(pike, *Esox lucius*)에서 관찰된  $\Sigma$ HBCDs 4,000~8,000 ng/g(lw)보다 수 백분의 1 정도로 낮은 값이다.<sup>9</sup> 이 농도는 또한 벨기에 브뤼셀 서부에 위치한 Oudenaarde 부근 Scheldt강에서 채집된 여러 종류의 물고기에서 관찰된 3,080~5,900 ng/g(lw)과 비교해도 수 백분의 1 정도 낮은 값이다.<sup>16</sup> 최근 이탈리아 북부에 있는 Maggiore 호수에서 채집된 청어(shad, *Alosa agone*)와 white fish(*Coregonus lavaretus*)의 근육에 축적된  $\Sigma$ HBCDs는 13~792 ng/g(lw)의 넓은 범위로 나타났다.<sup>17</sup> 이에 비하면 본 연구에서 나타난 붕어 근육에서의  $\Sigma$ HBCDs 값은 1.3~19 ng/g(lw)으로서 지점별로 약간의 차이는 있으나 대체로 좁은 범위에서 낮은 값을 나타냄을 알 수 있었다. 한편 최근 국내 유사한 수환경에서 채집된 붕어 근육에서의  $\Sigma$ HBCDs 범위는 2.1~76 ng/g(lw)으로서 본 연구와 비슷한 분포를 보이고 있는데, 최대값에서 차이가 어느 정도 있지만 평균값 13 ng/g(lw)으로서 본 연구에서의 8.8 ng/g(lw)과 비슷한 수준을 보이고 있다.<sup>18</sup> 이와 같이  $\Sigma$ HBCDs 값은 시료 채취 지점과 물고기 종류의 영향을 받고 있으며, 스웨덴 Viskan강이나 벨기에 Scheldt강은 HBCDs 오염이 매우 높은 지역인데 비해 우리나라 하천은 오염 정도가 매우 낮은 것으로 나타났다.

HBCDs의 부분 입체 이성질체(diastereomer)는 종류에 따라 다르게 검출되었으며, 검출한계 이상으로 관찰되는 빈도도 차이를 보였다.  $\alpha$ -HBCD는 15 개 모든 지점에서 검출되었고 농도 범위는 1.3~17 ng/g(lw)이었다.  $\beta$ -HBCD는 5 개 지점에서 검출한계 미만이었으며, 최대값은 0.72 ng/g(lw)으로서  $\alpha$ -HBCD 최대값의 약 25분의 1 수준이었다.  $\gamma$ -HBCD는 4 개 지점에서 검출한계 미만으로 나타났고, 최대값은 3.1 ng/g(lw)으로서  $\alpha$ - 및  $\beta$ -HBCD의 중간 수준으로 관찰되었다.  $\Sigma$ HBCDs에 대한 각 이성질체의 비율은  $\alpha$ -HBCD 88%,  $\beta$ -HBCD 2.6%, 그리고  $\gamma$ -HBCD 9.1%로 나타났다. 각 지점별로도  $\beta$ - 및  $\gamma$ -HBCD가 검출한계 미만으로 나타나  $\alpha$ -HBCD 비율이 100%를 나타낸 4 개 지점

을 제외한 나머지 11 개 지점에서의  $\alpha$ -HBCD의 비율이 75~93%를 차지함으로써 예외 없이  $\alpha$ -HBCD의 비율이 압도적으로 높다. 이처럼 HBCDs 중  $\alpha$ -이성질체가 압도적으로 높은 비율을 차지하는 것은 다양한 생물체와 환경에서 일반적으로 관찰되고 있다.<sup>15,18-22</sup> 한편, 평균 해발 고도가 4,000 m 이상으로서 인구밀도가 매우 낮고 산업활동이 거의 없는 세계에서 가장 춥고 멀리 떨어진 티베트 고원의 강에서 채집한 물고기에서도 HBCDs 중  $\alpha$ -이성질체의 비율이 63%부터 100%까지 차지하고 있는 것으로 관찰되었다.<sup>23</sup> 해양 생물에서도  $\alpha$ -HBCD의 비율이 높게 나타나며 이 비율은 먹이사슬의 위로 갈수록 증가하는 것으로 보고되었다.<sup>5</sup>

공장에서 생산된 HBCDs에서  $\alpha$ -,  $\beta$ -, 그리고  $\gamma$ -이성질체의 비율은 각각 10~13%, 1~12%, 그리고 75~89%로 알려져 있다.<sup>7</sup> 이 비율은 생물체에서 관찰된 비율과 크게 다르다. HBCDs의 부분입체 이성질체들 사이의 구조적 차이는 물에 대한 용해도와 같은 물리화학적 성질에 차이를 일으킨다.  $\alpha$ -,  $\beta$ -, 그리고  $\gamma$ -이성질체의 물에 대한 용해도는 각각 48.8, 14.7, 그리고 2.1  $\mu$ g/L이다.<sup>24</sup> 또한  $\gamma$ -이성질체는  $\alpha$ -이성질체보다 더 빠르게 대사 작용이 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>5,25</sup>  $\gamma$ -HBCD의 생체 내에서의 반감기가  $\alpha$ -HBCD보다 짧기 때문에 생체 축적에 제약이 있는 것도  $\alpha$ -HBCD의 비율이 높게 되는 원인으로 보인다. 생쥐(mice) 체내에서  $\alpha$ -이성질체의 반감기는 17 일인데 비해,<sup>26</sup> 동일 생물종에서  $\gamma$ -이성질체의 반감기는 4 일로 관찰되었다.<sup>27</sup>  $\alpha$ -HBCD가  $\gamma$ -HBCD에 비해 물에서의 용해도가 높고, 반감기가 길며, 그리고 대사작용이 느린 성질들로 인하여 수환경으로부터 보다 효과적으로 생체로 흡수되어 축적되는 것으로 보인다. 생체 이성질화 반응(bioisomerization)도 어류에  $\alpha$ -이성질체가 훨씬 높은 비율로 축적되는 데 기여하는 것으로 보인다. 즉, 생체대사과정에서  $\gamma$ -HBCD가  $\alpha$ -HBCD로 변환되는 것으로 보고되었다.<sup>28,29</sup> 따라서, 수환경으로부터  $\alpha$ -HBCD가 우선적으로 생체로 흡수되고  $\gamma$ -HBCD의 생체 이성질화 반응이 우리나라 하천에서 채집한 붕어 체내에서  $\alpha$ -HBCD가 훨씬 높은 비율로 축적되는 주요 원인으로 보인다.

### 3.2. 퇴적토에 축적된 HBCDs의 농도

퇴적토에 축적된  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCD 그리고  $\Sigma$ HBCDs를 Table 6에 정리하였는데 농도 단위는 건조 중량(dw, dry weight)으로 나타내었다.  $\Sigma$ HBCDs는 0.17~30



ng/g (dw) 범위로 나타났고 평균값은 5.3 ng/g (dw) (중앙값, 2.6 ng/g dw)으로 나타났다. 이 값들은 최근 국내 유사한 수환경에서 채취한 퇴적토에서의 ΣHBCDs 범위(0.19~13 ng/g dw), 평균값 3.2(중앙값, 2.4) ng/g (dw),<sup>18</sup> 또는 우리나라 해변 29 개 지점에서 채취한 퇴적토에서의 ΣHBCDs 범위(0.39~59 ng/g dw), 평균값 11(중앙값, 3.9 ng/g dw)<sup>30</sup> 등 데이터와 큰 차이를 보이지 않는다. 그러나 미국 샌프란시스코만(San Francisco Bay) 및 일본 동경만(Tokyo Bay)에서 채취한 표면 퇴적토, 그리고 미국 디트로이트 강에서 채취한 부유 퇴적토에 축적된 ΣHBCDs보다는 약 10 배 정도 높은 것으로 나타났다. 위 세 지점에서의 ΣHBCDs는 순서대로 0.1~2 ng/g (dw) (중앙값, 0.3 ng/g dw),<sup>31</sup> 0.056~1.2 ng/g (dw) (중앙값, 0.16 ng/g dw)<sup>32</sup> 그리고 <0.075~3.7 ng/g (dw)<sup>21</sup> 이었다.

이성질체별 농도 분포는 α-, β-, γ-HBCD 순서대로 각각 0.074~8.7 (평균 1.7; 중앙값 1.1) ng/g (dw), <0.045~3.7 (평균 0.45; 중앙값 0.20) ng/g (dw), 0.093~22 (평균 3.3; 중앙값 1.5) ng/g (dw)으로 나타났다. 전체 15 개 지점에서 검출된 ΣHBCDs에 대한 각 이성질체의 분

포 비율은 γ-이성질체가 60.5%로 가장 높았고, 다음으로 α-이성질체 31.3% 그리고 β-이성질체 8.1% 순으로 나타났다. 공장 생산제품의 ΣHBCDs에 대한 γ-HBCD의 비율인 75~89%보다는 낮은 비율을 보이고 있지만 여전히 γ-HBCD가 다른 두 이성질체에 비하여 훨씬 높은 비율을 차지하고 있다. 퇴적토에서 γ-이성질체가 우세하게 관찰되는 것은 일반적인 경향으로서 다른 연구에서도 이러한 경향을 보이고 있다.<sup>5,18,30,31,33</sup> 본 연구에서 나타난 퇴적토에서의 α-이성질체의 비율(31.3%)은 상업용 제품에서의 비율(10~13%)보다 크게 증가한 것으로 나타났다. 주로 γ-이성질체로부터 변환된 것으로 보이며, 그 경로는 아직 확실하지는 않지만 열적 자리옮김 반응(thermal rearrangement)과 분해 속도의 차이 등 두 가지 경로가 보고되었다. γ-HBCD로부터 α-HBCD로의 열적 자리옮김 반응은 160 °C부터 200 °C 사이에서 일어나는 것으로 보고되었다.<sup>34,35</sup> 이러한 온도는 직물이나 고분자 물질 등 열처리 과정을 거치는 제품의 생산 공정에서 일어날 수 있다. 그리고 ECHA (European Chemicals Agency)에서 HBCDs의 분해 반감기를 구하기 위해 20 °C 호기성(혐기성) 조

Table 6. Accumulation levels of HBCDs in the river sediment (ng/g dry wt)

River	Site	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	ΣHBCDs	TOC(%)
	MDL	0.028	0.045	0.086		
Nakdong River	ND ①	8.7	0.56	4.8	14	1.3
	ND ②	0.074	-	0.093	0.17	1.2
	ND ③	0.40	-	0.95	1.4	1.8
	ND ④	1.1	0.36	3.8	5.3	1.7
	ND ⑤	0.17	-	0.64	0.81	1.3
	ND ⑥	0.23	-	0.93	1.2	1.5
Seomjin River	SJ ①	1.6	0.24	1.7	3.5	3.3
	SJ ②	1.2	0.24	1.2	2.6	2.3
Han River	H ①	2.7	0.47	1.1	4.3	2.5
	H ②	1.6	0.36	2.9	4.9	2.4
	H ③	4.4	3.7	22	30	3.2
	H ④	1.4	0.43	5.5	7.3	1.8
Yeongsan River	YS ①	0.75	0.13	1.5	2.4	2.5
	YS ②	0.92	0.17	1.5	2.6	2.8
	YS ③	0.57	0.11	1.2	1.9	3.1
	Max	8.7	3.7	22	30	3.3
	Min	0.074	-	0.093	0.17	1.2
	Average	1.7	0.45	3.3	5.5	2.2
	(Median)	(1.1)	(0.20)	(1.5)	(2.6)	(2.3)
	Standatd deviation	2.2	0.91	5.4	7.6	0.7

-: below MDL. Average value was obtained by considering < MDL value is equal to zero.

건에서 수행한 퇴적토 모의실험에서  $\alpha$ -,  $\beta$ - 및  $\gamma$ -HBCD의 분해 반감기는 각각 순서대로 113일(113일), 68일(44일) 그리고 104일(65일)로 보고되었다.<sup>36</sup> 이 결과는 혐기성 조건에서  $\beta$ - 및  $\gamma$ -이성질체의 분해속도가  $\alpha$ -이성질체의 분해속도보다 더 빠른 것으로 관찰된 것과는 같은 경향을 보여준다.<sup>20</sup> 따라서 본 연구에서 채취한 하천 퇴적토에서도 적절한 혐기성 조건이 갖춰질 수 있으며 HBCD 이성질체별 분해속도의 차이로 인한 이성질체 분포 비율에 변화가 일어났을 것으로 보인다.

### 3.3. 축적된 HBCDs의 분포특성

본 연구에서 얻어진 붕어 근육과 하천 퇴적토에 축적된 HBCD의 주요 세 이성질체의 분포 비율과 상업용 제품에서의 평균 비율을 Fig. 5에 나타내었다. 퇴적토에서  $\gamma$ -HBCD가 우세한 상태에서 붕어 근육에서는  $\alpha$ -HBCD가 우세한 것으로 뚜렷하게 전이가 일어난 것이 보인다.

각 지점에서의 붕어 근육에서 측정된 지질 함량과 여기에 축적된  $\Sigma$ HBCDs 사이에서 얻어진 결정계수 ( $R^2$ , determination coefficient) 값은 0.0552, 그리고 퇴적토에서 구한 TOC와 여기에 축적된  $\Sigma$ HBCDs 사이에서 구한 결정계수( $R^2$ ) 값은 0.0813으로서 둘 다 통계적으로 의미 있는 상관관계가 나오지 않았다. 이것은 생체 내 지질함량과 퇴적토 내 TOC가 HBCD가 축적되는 데 기여하는 정도가 크지 않음을 나타내는 것으로 보인다. 한편, 붕어 근육과 퇴적토에서 얻어진  $\Sigma$ HBCDs 사이에서 구한 결정계수( $R^2$ ) 값은 0.0712로서 의미 있는 상관관계가 구해지지 않았다. 이는 퇴적

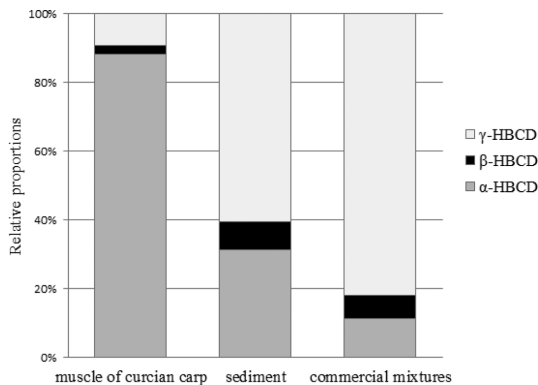


Fig. 5. Average distribution ratio of HBCD diastereomers to the  $\Sigma$ HBCDs in crucian carp (muscle), sediments (summed from all the sampling sites), and commercial mixtures.

토에 축적된 HBCDs 붕어에 축적되는 HBCDs에 기여하는 바가 크지 않으며 다른 오염원이 있을 수 있음을 보여준다.

붕어 근육에 축적된  $\Sigma$ HBCDs는 각 하천의 상류 지점에서 뚜렷하게 낮은 수준을 보인다. 각 하천의 지점 ①이 대체로 상류에 해당되며 낙동강, 섬진강, 한강, 영산강 순으로 각각 4.9, 1.6, 4.1, 4.4 ng/g(lw)으로서 모두 전체 평균값(9.2 ng/g lw) 또는 중앙값(8.0 ng/g lw)의 절반 수준이다. 낙동강 지점 ND⑥은 하류에 위치해 있지만 강의 본류와는 따로 떨어진 낚시터에서 양식 중인 붕어를 채집한 것인데 전체 15개 지점 중 붕어 근육 내  $\Sigma$ HBCDs가 가장 낮은 1.3 ng/g(lw)으로 나타났다. 이 낚시터에서는 붕어의 개체 크기가 작을 때부터 양식을 시작하고, 주변 수환경과 고립되어 있기 때문에 인근 수환경으로부터 직접 HBCDs 오염의 영향을 덜 받게 되는 것이 HBCDs의 체내 축적이 낮게 된 원인으로 보인다. 이러한 경향은 이전의 다른 연구에서도 유사한 결과로 나타난 바 있다.<sup>18</sup> 퇴적토에서도 ND⑥ 지점은  $\Sigma$ HBCDs가 1.2 ng/g(lw)으로서 중앙값 2.6 ng/g(lw)의 절반 수준으로 낮게 나타났다. 각 하천의 하류 지점인 ND③, ND⑤, SJ②, H②~④, 그리고 YS②,③ 지점에서 채집한 붕어 근육에 축적된  $\Sigma$ HBCDs는 5.0~19 ng/g(lw) 범위에서 나타나고 평균 13.7 ng/g(lw) 그리고 중앙값 14.5 ng/g(lw)으로서 상류 내 지점의 평균(3.8 ng/g lw)보다 세 배 이상의 수준으로 높게 나타났다. 이는 주변 환경이 HBCDs 축적에 영향을 크게 미치기 때문인 것으로 보인다. 그러나 퇴적토에서는 이러한 경향이 뚜렷이 나타나지는 않는다. 특히 높게 나타난 H③ 지점은 붕어 근육에서도 대체로 높게 나타난 지점이지만 퇴적토에서 두 번째로 높게 나타난 ND① 지점은 상류 지점으로서 붕어 근육에서는 비교적 낮게 나타난 지점이다. 이는 붕어의 서식 반경이 넓기 때문에 비교적 넓은 영역의 오염도를 반영하는데 비해 퇴적토는 보다 영역이 좁은 시료 채취 지점의 영향을 받기 때문인 것으로 보인다. 붕어 근육과 퇴적토에 축적된  $\Sigma$ HBCDs의 결정계수 ( $R^2$ ) 값이 통계적으로 의미 있게 나타나지 않은 것도 이런 조건이 한 원인일 수 있을 것이다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 우리나라 주요 하천에 서식하는 붕어와 주변 퇴적토에 축적된 HBCDs의 주요 부분 입체 이성질체를 분석하였다. 퇴적토에서는 상업용 HBCDs

제품과 크게 다르지 않은 비율로 이성질체가 축적되어 있었지만 붕어 근육에서는  $\gamma$ -HBCD로부터  $\alpha$ -HBCD로 전이가 일어난 것이 뚜렷하게 관찰되었다. 붕어 근육과 퇴적토에 축적된  $\Sigma$ HBCDs는 각각 1.3~19 (평균 9.2, 중앙값 8.0) ng/g (lw) 그리고 0.17~30 (평균 5.5, 중앙값 2.6) ng/g (dw) 이었다. 다른 연구에서도 나타난 일반적인 경향과 마찬가지로 붕어 근육에서는  $\alpha$ -HBCD가 그리고 퇴적토에서는  $\gamma$ -HBCD가 압도적으로 우세하게 축적되어 있었다. 붕어 근육에서는 HBCDs 오염지역인 Viskan강(스페인)이나 Scheldt강(벨기에)보다 수백 분의 1 정도로 낮게 검출되었다. 그런데 퇴적토에서는 샌프란시스코만(미국) 또는 동경만(일본)보다 10 배 정도 높게 검출되었다. 붕어 근육과 퇴적토에 축적된  $\Sigma$ HBCDs 사이에는 통계적으로 의미 있는 상관관계가 나타나지 않았다.

### 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### References

1. "Study on the international regulation trends and counterplans for the brominated flame retardants", MOE, Korea, 2005 (in Korean).
2. "The amount of domestic distribution of chemicals: the 4th survey", MOE, Korea, 2012 (in Korean).
3. "Draft risk profile: hexabromocyclododecane", UNEP/POPS/POPRC.6/10, (2010).
4. EFSA(European Food Safety Authority), "Scientific Opinion on Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) in Food", EFSA Journal, **9**(7), 2296-2299 (2011).
5. A. Covaci, A. C. Gerecke, R. J. Law, S. Voorspoels, M. Kohler, N. V. Heeb, H. Leslie, C. R. Allchin and J. DeBoer, *J. Environ. Sci. Technol.*, **40**, 3679-3688 (2006).
6. K. Smith, C. H. Liu, G. A. El-Hiti, G. S. Kang, E. Jones, S. G. Clement, A. D. Checquer, O. W. Howarth, M. B. Hursthouse and S. J. Coles, *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 1880-1892 (2005).
7. N. V. Heeb, W. B. Schweizer, M. Kohler and A. C. Gerecke, *Chemosphere*, **61**, 65-73 (2005).
8. Andersson, G. Blomkvist, *Chemosphere*, **10**, 1051-1060 (1981); B. Jansson, L. Asplund and M. Olsson, *Chemosphere* **16**, 2343-2349 (1987).
9. U. Sellström, A. Kierkegaard, C. DeWit and B. Jansson, *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**, 1065-1072 (1998).
10. H. Xiaozhong, H. Decong, S. Qi, L. Jing and W. Peng, *Chemosphere*, **82**, 698-707 (2011).
11. Proposal from POPRC-8 (<http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/LatestMeeting/POPRC8/POPRC8Followup/HBCDRRecommendation/tabid/2912/Default.aspx>); <http://treaties.un.org/doc/Publication/CN/2013/CN.934.2013-Eng.pdf>.
12. J. de Boer, C. Allchin, B. Zegers, J. P. Boon, S. A. Brandsma, S. Morris, A. W. Kruijt, I. van der Veen, J. M. Hesselings and J. J. H. Haftka, "HBCD and TBBPA in sewage sludge, sediments and biota, including inter-laboratory study", Ymuiden, the Netherlands: Netherlands Institute for Fisheries Research (RIVO) BV; [Report number C033/02], 2002.
13. J. Y. Moon, Y. B. Kim, S. I. Lee, H. Song, K. Choi and G. H. Jeong, *Chemosphere*, **62**, 430-439 (2006).
14. B. A. Schumacher, U.S EPA, NCEA-C-1282, EMASC-001, 2002.
15. Q. Xian, K. Ramu, T. Isobe, A. Sudaryanto, X. Liu, Z. Gao, S. Takahashi, H. Yu and S. Tanabe, *Chemosphere*, **71**, 268-276 (2008).
16. L. Roosens, A. C. Dirtu, G. Goemans, C. Belpaire, A. Gheorghe, H. Neels, R. Blust and A. Covaci, *Environ. Int.* **34**, 976-983 (2008).
17. G. Poma, P. Volta, C. Roscioli, R. Bettineth and L. Guzzella, *Sci. Total Environ.*, **481**, 401-408 (2014).
18. G. H. Jeong, N. R. Hwang, E. Hwang, B. Lee and J. Yoon, *Sci. Total Environ.*, **470-471**, 1471-1478 (2014).
19. C. R. Allchin and S. Morris, *Organohalogen Compd.*, **61**, 41-44 (2003).
20. A. C. Gerecke, W. Giger, P. C. Hartmann, N. V. Heeb, H. P. E. Kohler, P. Schmid, M. Zennegg and M. Kohler, *Chemosphere*, **64**, 311-317 (2006).
21. C. H. Marvin, G. T. Tomy, M. Alaee and G. MacInnis, *Chemosphere*, **64**, 268-275 (2006).
22. S. Morris, C. R. Allchin, B. N. Zegers, J. J. H. Haftka, J. P. Boon, C. Belpaire, P. G. Leonards, S. P. J. van Leeuwen and J. de Boer, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5497-5504 (2004).
23. N. Zhu, J. Fu, Y. Gao, P. Ssebugere, Y. Wang and G. Jiang, *Environ. Pollution*, **181**, 7-13 (2013).

24. R. W. Hunziker, S. Gonsior, J. A. McGregor, D. Desjardins, J. Ariano and U. Friederich, *Organohalogen Compd.*, **66**, 2300-2305 (2004).
25. K. Law, V. P. Palace, T. Halldorson, R. Danell, K. Wautier, B. Evans, M. Alae, C. Marvin and G. T. Tomy, *Environ. Toxicol. Chem.* **25**, 1757-61 (2006).
26. D. T. Szabo, J. I. Diliberto, H. Hakk, J. K. Huwe and L. S. Birnbaum, *Toxicol. Sci.*, **121**(2), 234-244 (2011).
27. D. T. Szabo, J. I. Diliberto, H. Hakk, J. K. Huwe and L. S. Birnbaum, *Toxicol. Sci.*, **117**(2), 282-293 (2010).
28. M. Du, L. Lin, C. Yan and X. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 11040-11046 (2012).
29. B. Zegers, A. Mets, R. van Bommel, C. Minkenbergh, T. Hamers, J. Kamstra, G. Pierce and J. Boon, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2095-2100 (2005).
30. K. Ramu, T. Isobe, S. Takahashi, E. Y. Kim, B. Y. Min, S. U. We and S. Tanabe, *Chemosphere*, **79**, 713-719 (2010).
31. S. L. Klosterhaus, H. M. Stapleton, M. J. La Guardia and D. J. Greig, *Environ. Int.*, **47**, 56-65 (2012).
32. N. H. Minh, T. Isobe, D. Ueno, K. Matsumoto, M. Mine, N. Kajiwara, S. Takahashi and S. Tanabe, *Japan Environ. Pollut.*, **148**, 409-417 (2007).
33. X. Zhang, D. Zhang, Z. Luo, L. Lin and C. Yan, *Environ. Chem.*, **8**, 561-568 (2011).
34. K. Janak, A. Covaci, S. Voorspoels and G. Becher, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(7), 1987-1994 (2005).
35. M. Peled, R. Scharia, D. Sondock, "Thermal rearrangement of hexabromocyclododecane (HBCD)", In: "Advances in Organobromine Chemistry II" (J. R. Desmurs, B. Gerard and M. J. Goldstein, Eds.), pp. 92-99. Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 1995).
36. ECHA(European Chemicals Agency), SVHC SUPPORT DOCUMENT: "Substance name: Hexabromocyclododecane and all major diastereoisomers identified", 2008. (EC number: 247-148-4 and 221-695-9, CAS number: 25637-99-4 and 3194-55-6).