

## 국내 염전에서 생산된 갯벌천일염, 함수 및 해수의 가소제(DEHP) 오염 수준 평가

김학렬<sup>1</sup> · 백형희<sup>2</sup> · 김인철<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>국립목포대학교 공과대학 식품공학과, 천일염 및 염생식물 산업화 사업단  
<sup>2</sup>단국대학교 식품공학과

### Evaluation of Plasticizer Pollution Levels in Mudflat Solar Salt, Salt Water, and Sea Water of Nationwide Saltpan

Hag-Lyeol Kim<sup>1</sup>, Hyung-Hee Baek<sup>2</sup>, and In-Cheol Kim<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Food Engineering, Solar Salt & Halophyte R&D Center,  
Mokpo National University, Jeonnam 534-729, Korea

<sup>2</sup>Dept. of Food Engineering, Dankuk University, Chungnam 330-714, Korea

#### Abstract

The purpose of this study was to evaluate plasticizer pollution levels in mudflat solar salt, salt water and sea water of the nationwide saltpan. Also, it was analyzed the relationship between DEHP in solar salt and PVC mat following private period. DEP (ranging from 0.00 to 1.55 ppb), DIBP (0.00~2.38), DBP (0.00~4.90), DEHA (0.00~2.32), and BBP (0.00~1.45) in solar salt were shown a extremely low concentrations, and DEHP was present a concentrations ranging from 0.00 to 268.5 ppb in solar salt. Further, DMP, DPpP, DNPP, DNHP, and DCHP were not detected in all solar salt. Phthalate in sea water and salt water was present a infinitesimal amount levels. DEHP levels in sea water and salt water were not shown a high risk levels ranging from 0.00 to 3.4 ppb, and from 0.00 to 21.4 ppb, respectively. As expected in PVC mat of nationwide saltpan, the correlation between DEHP in solar salt and PVC mat private period showed a low positive correlation coefficient ( $r^2=0.0362$ ).

**Key words:** mudflat solar salt, sea water, salt water, polyvinyl chloride, di-ethylhexyl phthalate

#### 서 론

한국에서 갯벌천일염을 생산하기 위한 염전 결정바닥재는 토판, 웅기, 타일에서 1985년을 기점으로 점차적으로 폴리염화비닐(polyvinyl chloride; PVC)로 대체되어 왔으며, 염전의 결정바닥재로서 이용되는 PVC는 가격이 저렴하고, 내약품성, 난연성 및 전기절연성 등이 우수하여 그동안 널리 사용 되어오고 있다. PVC 재질은 제품의 신축성과 접착성을 좋게 하기 위해서 다량의 가소제를 첨가하는데 주로 프탈레이트(phthalate) 화합물을 사용하고 있으며, 이는 내분비계 장애물질로 추정, 보고되고 있다(1-4). 플라스틱 가소제로 사용되는 화학물질인 di-2-ethylhexyl phthalate(DEHP, DOP)는 합성수지를 유연하게 하기 위한 가소제로서 통상 20~55%(200,000~550,000 mg/kg) 정도 사용되고 있으며, 주로 합성수지제 중 염화비닐수지(PVC)에 사용되고 있다. 최근 일부 연구자들 간에 PVC를 오랜 기간 동안 염전에서 사용할 경우, 중금속 및 DEHP 존재 유무에 따른 논란이 거듭되고 있으며(5), 따라서 갯벌천일염 및 이를 결정하는 결

정바닥재의 안전성을 평가하고 이에 대한 기준을 마련하는 것이 절실히 요청되고 있다.

본 연구는 전국의 염전에서 생산된 갯벌천일염 뿐만 아니라 천일염을 결정하는 함수 및 근원이 되는 염전 저수지 해수를 채취하여 가소제 오염수준을 평가하고, 갯벌천일염 및 염전 결정지 PVC 사용연수에 따른 환경호르몬의 상관관계를 분석하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

각 지자체별 현황조사에 따르면 전국의 염전 면적은 4,158 ha였으며, 생산 가동업체 수는 1,127개였다(2009. 01. 08). 따라서 전국 염전 가동지역(전남, 충남, 전북, 경기, 인천)에서 동시기(4월)에 생산된 천일염에 대해 25개 지역을 배분하여 206개의 시료를 직접 방문하여 확보하였으며, 샘플 추출 방법은 표본추출-확률표집(Random sampling)-층화표집(Stratified sampling) 방법에 의해 시료를 채취하였다. 또한 염

\*Corresponding author. E-mail: ickim@mokpo.ac.kr  
Phone: 82-61-450-6324, Fax: 82-61-450-6325

Table 1. Mobile area and sampling collection of nationwide saltpan

Region	Area (ha)	Mobile number	Sample collection number		
			Solar salt	Salt water	Sea water
Incheon <sup>1)</sup>	219	14	6	1	1
Gyeonggi-do <sup>2)</sup>	295	36	12	2	2
Chungnam <sup>3)</sup>	502	73	26	3	3
Jeonbuk <sup>4)</sup>	165	4	4	3	3
Jeonnam <sup>5)</sup>	2,977	1,000	158	19	19
Total	4,158	1,127	206	28	28

<sup>1)</sup>Ongjin-gun. <sup>2)</sup>Hwasung-city, Ansan-city. <sup>3)</sup>Taejeon-gun, Seosan-city, Boryung-city. <sup>4)</sup>Gochang-gun, Buan-gun, Gunsan-city. <sup>5)</sup>Shinan-gun (Docho-myun, Jido-eup, Palgeum-myun, Aphae-myun, Jeungdo-myun, Jaeun-myun, Anja-myun, Amtae-myun, Haeui-myun, Jangsan-myun, Imja-myun, Bigeum-myun, Sineui-myun), Mokpo-city, Muan-gun, Youngkwang-gun, Haenam-gun, Bosung-gun, Wando-gun.

전저수지 바닷물 및 해수 합수에 대한 환경호르몬을 분석하기 위하여 천일염을 생산하는 염전 저수지 바닷물의 지역 대표 시료 28개를 확보하였으며, 염전 해수창고의 합수에 대해서도 지역 대표 시료 28개를 확보하여 최종 분석에 사용하였다. 국내 염전의 가동면적 및 시료확보 현황은 Table 1에 나타난 바와 같다.

시약

본 실험에서 사용한 천일염, 합수 및 해수는 전국 염전에서 직접 채취하여 사용하였고, 실험에 사용하기 전까지 냉장상태로 보관하였다. Dimethyl phthalate(DMP), diethyl phthalate(DEP), di-n-propyl phthalate(DPrP), diisobutyl phthalate(DIBP), di-n-butyl phthalate(DBP), di-n-pentyl phthalate(DNPP), butylbenzyl phthalate(BBP), di-n-hexyl phthalate(DNHP) 및 dicyclohexyl phthalate(DCHP)는 Chem Service Co.(Novate Milanese, Italy)에서 구입하였고, di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP) 및 di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA)는 Wako Co.(Osaka, Japan)에서 구입하였다. 그 외 모든 시약은 HPLC용을 사용하였다.

천일염, 합수 및 해수의 환경호르몬 분석을 위한 column 선정

천일염, 합수 및 해수의 환경호르몬을 분석하기 위하여 DMP, DEP, DPrP, DIBP, DBP, DNPP, BBP, DNHP, DCHP, DEHP 및 DEHA를 acetone에 녹여 5 ppm 표준혼합액을 제조하여 gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) 분석을 위한 시험용액으로 사용하였다. 분석에 사용된 GC-MS는 Agilent GC-Agilent 5973 network mass selective detector(MSD)(Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)를 사용하였다. 최적의 기기분석 조건을 위하여 30 mm×0.25 mm×0.25 µm 규격을 가진 DB-5ms(5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane) 및 DB-1701(14% cyanopropylphenyl-86% dimethyl polysiloxane)을 교환하면서 시험하였다.

추출방법 선정

추출을 위해서 식품공전, 기구 및 용기·포장의 기준과 규격(6)의 시험방법을 참고로 하였으며, 시료 10 g을 50 mL 메스플라스크에 넣고 아세톤 또는 아세톤·헥산 혼합액(3:7)

30 mL를 가하여 37°C에서 하룻밤 방치하였다. 이 액을 여과하고 나서 잔류물을 아세톤으로 씻어준 다음 여액 및 세액을 50 mL 메스플라스크에 넣고, 아세톤을 가하여 50 mL로 정용한 후 이 용액을 시험용액으로 하였다. 또한 DEHP 용출을 위해서 식품공전, 기구 및 용기·포장의 기준과 규격의 용출 시험을 참고로 하였으며, 시료 5 g을 250 mL의 삼각플라스크에 넣고 증류수 25 mL를 가하여 완전히 녹을 때까지 교반한 후 이 액에 아세톤·헥산 혼합액(1:1) 50 mL를 가하여 250 rpm에서 한 시간 동안 추출하였고, 추출은 총 2회 실시하였다. 추출된 용매를 회전증발농축기를 이용하여 감압농축한 뒤 아세톤 5 mL로 정용하여 최종시험용액으로 하였다.

회수율 측정

시료 5 g과 DMP, DEP, DPrP, DIBP, DBP, DNPP, BBP, DNHP, DCHP, DEHP 및 DEHA 각각 1 µg을 250 mL의 삼각플라스크에 넣고 증류수 25 mL를 가하여 완전히 녹을 때까지 교반하였다. 이 액에 아세톤·헥산 혼합액(1:1) 50 mL를 가하여 250 rpm에서 30분 동안 2회 추출하였고, 추출된 용매를 회전증발농축기를 이용하여 감압농축한 뒤 아세톤 5 mL로 정용하여 회수율 측정을 위한 시험용액으로 사용하였다. 각 실험은 3회씩 반복측정 하였다. 검량곡선은 acetone에 11가지 표준물질(DMP, DEP, DPrP, DIBP, DBP, DNPP, BBP, DNHP, DCHP, DEHP 및 DEHA)을 1 ppm으로 녹여 혼합용액을 만든 후, 500, 250, 100, 50, 25, 10 및 5 ppb로 희석하여 분석하였다.

천일염, 합수 및 해수의 환경호르몬 분석

소금 5 g과 증류수 25 mL 또는 해수 및 담수 25 mL를 250 mL의 삼각플라스크에 넣고 완전히 녹을 때까지 교반하였다. 이 액에 아세톤·헥산 혼합액(1:1) 50 mL를 가하여 250 rpm에서 30분 동안 추출하였고, 추출은 총 2회 실시하였다. 추출된 용매를 회전증발농축기를 이용하여 감압농축하였고, 아세톤 5 mL로 정용하여 이 용액을 시험용액으로 사용하였다. 각 실험은 2회씩 반복측정 하였다. 따로 시료를 넣지 않고 시험용액과 동일하게 조작한 액을 공시험용액으로 하였다. 또한 시료보관용기에서 유래된 phthalates 및 adipate를 확인하기 위하여 식품공전 제7. 기구 및 용기·포장의 기

Table 2. Analytic condition of GC-MS

Model	Agilent 6890N
Column	DB-1701
Carrier gas & Flow rate	He, 1 mL/min
Injector temperature & mode	240°C, splitless
Detector temperature	280°C
Oven temperature	120°C (2 min) → 20°C/min → 260°C (10 min)
SIM mode program	163 (7 min) → 149 (8 min) → 105, 149 (8.6 min) → 149 (11 min) → 129, 149 (12 min) → 149 (19 min)

준 및 규격 중 phthalates 용출시험을 참고하여 시험하였다. 각 용기에 증류수를 넣고 60°C에서 30분 방치하였으며, 이액 25 mL를 250 mL 삼각플라스크에 넣고, 아세톤·hexan 혼합액(1:1) 50 mL를 가하여 250 rpm에서 30분 동안 2회 추출하였다. 추출된 용매를 회전증발농축기를 이용하여 감압농축 하였고, 아세톤 5 mL로 정용하여 시험 용액으로 사용하였다.

#### GC-MS 분석

시험 용액으로부터 phthalates 및 adipate를 확인하기 위하여 Table 2와 같은 기기분석 조건을 이용하였다.

#### 정량

다음 정량식을 사용하여 시료 속 환경호르몬의 농도를 계산하였다.

Concentration (ppb)=

$$\frac{\text{시험용액의 phthalate 농도(ppb)} \times \text{용액의 부피(mL)}}{\text{시료의 양}}$$

#### 상관관계 분석

전국 28개 지역 염전에서 결정지 바닥재로 사용하고 있는 PVC 소재에 대하여 사용년수를 파악하고 PVC 바닥재 사용기간의 차이에 따라 천일염에 포함된 환경호르몬을 분석하였으며, 바닥재 사용기간에 따른 환경호르몬과의 상관관계를 분석하였다.

#### 통계처리 방법

본 연구의 통계처리를 위하여 SPSS statistical package (v. 17.01, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하였으며, 모든 시료에 대해 2회씩 분석하여 평균값을 최종자료로 사용하였다. 각 지역별 분석자료에 대해 평균과 표준오차(mean ± SE)를 산출하여 제시 하였으며, 평균치 차이를 검증하기 위해서 One-way ANOVA를 적용하였다. 평균치 차이검증에서 유의한 차이가 나타난 변인에 대해서 사후개별비교 (Post-hoc, Turkey test)를 실시하였다. 또한 천일염에 대한 환경호르몬을 평가하고 PVC 사용연수에 따른 환경호르몬의 상호관련성을 분석하기 위해서 회귀방정식(Linear Regression analysis) 및 피어슨의 적률상관분석(Pearson Mo-

mentum Correlation)을 실시하였으며, 가설검증은  $p < 0.05$ 의 수준에서 통계학적 유의성을 검증하였다.

## 결과 및 고찰

### 천일염에서 환경호르몬 성분분석 결과

갯벌 천일염을 생산하는 염전의 결정바닥재로서 이용되는 PVC는 다량의 가소제가 첨가되어 있는데 주로 프탈레이트(Phthalate) 화합물을 사용하고 있으며, 가소제로서 일반적으로 사용되는 11종류의 화합물인 DMP, DEP, DPrP, DIBP, DBP, DNPP, BBP, DNHP, DCHP, DEHP 및 DEHA에 대하여 분석하여 Table 3에 나타내었다.

전국 25개 지역 염전에서 생산된 천일염의 DEP는 불검출에서부터 1.55 ppb 수준을 나타내었으며, 천일염에 포함되어 있을 것으로 추정되는 DIBP는 불검출에서부터 2.38 ppb 수준을 나타내었다. DBP는 불검출에서부터 4.90 ppb, DEHA는 불검출에서부터 2.32 ppb, BBP는 불검출에서부터 1.45 ppb 수준을 나타내었으며, 극히 미량으로 무시할 정도의 수준이었다. 천일염을 생산하는 염전에서 결정지 바닥재로 PVC 장판을 사용하면서 최근 가장 문제가 되고 있는 DEHP (DOP)는 천일염을 생산하는 지역에 따라 불검출에서부터 268.6 ppb 수준으로 검출되었으며, 이러한 결과는 천일염에 0.268 ppm 포함되어 있는 것으로, 인체 안전성을 우려할만한 수준은 아닌 것으로 판단된다. 또한 DMP, DPrP, DNPP, DNHP, DCHP는 모든 시료에서 불검출 되었다. 현행 식품공전의 「식품의 기구 및 용기·포장의 기준 규격」 중 염화비닐수지(PVC)의 DEHP 용출규격은 1.5 mg/L 이하로 규정하고 있다(6). 따라서 한국 사람들의 1일 평균 소금 섭취량이 13.4 g/day임을 감안할 때 천일염 중에 1 ppm의 DEHP가 함유되어 있다고 해도 천일염 13.4 g 속에는 0.0134 mg(0.0000134 g)이 들어있는 것이므로 이것에 의한 급성독성은 물론 암이나 환경호르몬으로 작용할 가능성은 매우 낮은 것으로 사료된다. 최종적으로 천일염에 함유된 환경호르몬의 검출된 값에 대하여 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)를 고려한 값을 Table 4에 나타내었다.

검출한계 이하는 불검출, 검출한계에서 정량한계 사이의 값은 미량(trace)으로 표시한 결과 천일염에는 DEHP만이 검출되었으며, 다른 프탈레이트 계열의 환경호르몬은 거의 검출되지 않았다. 단 DBP만 25개 지역 중 7개 지역(13: Amtaemyun, 15: Jangsan myun, 16: Docho myun, 18: Haenam gun, 22: Jeungdo myun, 23: Bigeum myun, 24: Imja myun)에서 미량으로 검출되었다.

### 염전 저수지 해수에서 환경호르몬 성분분석 결과

염전 저수지는 바닷물을 가두어 저장하였다가 천일염을 결정하는 근원이 되는 곳으로, 저수지 해수(Sea water)에 대한 환경호르몬 오염여부를 평가할 수 있을 뿐만 아니라 천일염의 환경호르몬 오염여부를 추정할 수 있는 중요한 요

Table 3. Comparison to phthalate compound of mudflat solar salt produced nationwide saltpan

Variables Region <sup>2)</sup>	Concentration (ppb, mean±SE)					
	DEP	DIBP	DBP	DEHA	BBP	DEHP
1 <sup>a</sup> (n=2)	0.00±0.00 <sup>1)</sup>	0.00±0.00	0.00±0.00	1.00±1.00	0.05±0.05	268.55±9.95
2 <sup>b</sup> (n=12)	1.20±0.28	0.08±0.05	0.31±0.31	0.59±0.27	0.11±0.06	218.70±39.84
3 <sup>c</sup> (n=12)	0.71±0.21	0.00±0.00	0.79±0.79	0.81±0.37	0.09±0.05	174.48±59.04
4 <sup>d</sup> (n=4)	0.33±0.15	0.00±0.00	0.00±0.00	0.38±0.38	1.28±1.11	117.38±53.76
5 <sup>e</sup> (n=12)	0.63±0.22	0.00±0.00	0.18±0.18	1.33±0.81	0.06±0.03	19.66±14.99
6 <sup>f</sup> (n=12)	0.89±0.22	0.15±0.10	0.39±0.28	0.43±0.23	0.04±0.04	30.03±16.59
7 <sup>g</sup> (n=4)	0.00±0.00	0.55±0.19	1.03±0.47	0.05±0.05	0.08±0.08	31.63±31.63
8 <sup>h</sup> (n=4)	0.33±0.11	0.60±0.22	1.03±0.35	0.40±0.40	0.03±0.03	0.00±0.00
9 <sup>i</sup> (n=8)	0.41±0.11	0.23±0.12	0.39±0.23	0.00±0.00	0.04±0.02	0.15±0.15
10 <sup>j</sup> (n=2)	0.40±0.40	0.20±0.20	0.40±0.40	0.00±0.00	0.10±0.10	95.60±65.10
11 <sup>k</sup> (n=12)	0.50±0.18	0.22±0.10	0.28±0.17	0.38±0.38	0.23±0.08	222.29±57.58
12 <sup>l</sup> (n=2)	1.00±0.10	0.65±0.15	0.90±0.90	0.00±0.00	0.00±0.00	164.95±33.25
13 <sup>m</sup> (n=8)	0.20±0.11	0.35±0.14	4.90±1.74	0.94±0.38	0.08±0.05	93.05±27.63
14 <sup>n</sup> (n=12)	0.44±0.17	0.48±0.24	1.74±0.75	1.44±0.31	0.71±0.19	125.03±7.99
15 <sup>o</sup> (n=6)	0.30±0.13	0.27±0.12	4.20±1.16	2.32±0.28	1.45±0.08	175.08±47.12
16 <sup>p</sup> (n=12)	0.30±0.15	1.23±0.32	3.55±0.76	1.93±0.44	0.91±0.20	154.19±21.46
17 <sup>q</sup> (n=4)	1.03±0.30	1.70±0.50	1.58±1.58	1.13±0.39	1.45±0.06	80.68±11.19
18 <sup>r</sup> (n=10)	0.92±0.09	1.83±0.31	4.78±1.04	1.45±0.32	1.25±0.25	109.10±37.26
19 <sup>s</sup> (n=2)	1.55±0.35	0.70±0.60	1.85±0.35	0.00±0.00	0.00±0.00	0.60±0.60
20 <sup>t</sup> (n=12)	1.13±0.18	2.02±0.29	1.92±0.45	0.45±0.24	1.30±0.12	78.47±16.98
21 <sup>u</sup> (n=12)	0.26±0.11	2.38±0.57	1.75±0.57	0.23±0.23	1.29±0.22	119.50±16.08
22 <sup>v</sup> (n=12)	0.18±0.08	0.52±0.23	3.08±1.28	0.00±0.00	0.19±0.06	123.98±20.53
23 <sup>w</sup> (n=6)	0.15±0.15	0.40±0.19	3.10±2.53	0.00±0.00	0.02±0.02	46.48±24.69
24 <sup>x</sup> (n=12)	0.11±0.05	0.76±0.37	2.96±1.90	0.00±0.00	0.11±0.04	78.40±15.04
25 <sup>y</sup> (n=12)	0.49±0.16	0.43±0.14	0.22±0.12	0.33±0.23	0.23±0.11	82.35±12.94
F-value	3.568***	6.566***	2.313***	2.764***	9.685***	3.851***
Post-hoc	b-m,p,u,v,x; t-v,x	r-b,c,e,f,I,k,y; t-b,c,d,e,f,i,k, m,n,o,v,w,y; u-b,c,d,e,f,i,k, m,n,o,v,w,x,y	ns	o,p-v,x	b,c-d,o,p,q,r,t,u; d-e,f,i,m,w,x; e,f,i-o,p,q,r,t,u; g,h,k,m-o,q,r,t,u; o,q,r,t,u-v,w,x,y; p-x	b,k-e,f,h,i; c-e,i

<sup>1)</sup>Values are mean and standard error. \*\*\*p<0.001, ns: no significant.

<sup>2)</sup>1: Mokpo city, 2: Muan gun, 3: Youngkwang gun, 4: Gochang + Buan gun + gunsan city, 5: Taean gun, 6: Seosan city, 7: Ongjin gun, 8: Ansan city, 9: Hwasung city, 10: Wando gun, 11: Palgeum myun, 12: Anja + Jaeun myun, 13: Amtae myun, 14: Haeui myun, 15: Jangsan myun, 16: Docho myun, 17: Bosung gun, 18: Haenam gun 19: Boryung city, 20: Jido eup, 21: Aphae myun, 22: Jeungdo myun, 23: Bigeum myun, 24: Imja myun, 25: Sineui myun.

Table 4. Limit of detection and quantitation of phthalate compound

Compound name	LOD <sup>1)</sup>	LOQ <sup>2)</sup>
DMP	5.8	17.6
DEP	8	24.3
DPrP	6	18.2
DIBP	5.4	16.5
DBP	3.9	11.9
DNPP	7	21.2
DEHA	5.7	17.4
DNHP	8.9	27
BBP	3.9	11.7
DOP	5.8	17.5
DCHP	2.9	8.8

<sup>1)</sup>Limit of detection (LOD)=Blank+3SN (noise of signal), LOD = Signal : Noise(3:1).

<sup>2)</sup>Limit of quantitation (LOQ)=Blank+10SN (noise of signal), LOQ=Signal : Noise (10:1).

Below of LOD is not detected. Interval of LOD and LOQ is trace.

인이 된다. 천일염을 생산하는 염전 저수지 물에 대해 환경 호르몬 오염여부를 평가하기 위하여 전국 28개 지역을 선정 하였으며, 지역을 대표하는 저수지 물을 확보하여 환경호르몬을 분석하였다.

전국 염전 저수지 해수에 대한 DEP는 불검출에서 0.6 ppb 수준이었으며, DIBP는 불검출에서 0.4 ppb를 나타내어 불검출 수준이었다. DBP 또한 불검출에서 1.5 ppb 수준으로 무시할 정도의 수준이었으며, DEHA와 BBP는 검출되지 않았다. 염전 저수지 해수에 대한 DEHP는 불검출에서 3.4 ppb 수준을 나타내었으며, DMP, DPrP, DNPP, DNHP, DCHP는 모든 시료에서 불검출 되었다(Table 5).

현재의 분석결과를 토대로 전국 염전 저수지 해수에 대한 환경호르몬 오염여부를 추정한 결과, 해수에 대한 환경호르몬 오염은 극히 낮은 것으로 평가되었다. 최종적으로 저수지 물에 함유된 환경호르몬의 검출된 값에 대하여 LOD 및 LOQ를 고려한 값을 검출한계 이하는 불검출, 검출한계에서

Table 5. Results of phthalate compound in reservoir sea water of nationwide saltpan (ppb)

Variable Region <sup>2)</sup>	DEP	DIBP	DBP	DEHA	BBP	DEHP
1	0.2 <sup>1)</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	2.3
2	0.4	0.4	1.2	0.0	0.0	2.1
3	0.6	0.3	0.8	0.0	0.0	0.6
4	0.3	0.3	0.6	0.0	0.0	2.1
5	0.3	0.2	1.1	0.0	0.0	1.3
6	0.2	0.4	1.5	0.0	0.0	1.3
7	0.4	0.2	1.1	0.0	0.0	0.5
8	0.5	0.2	0.9	0.0	0.0	1.2
9	0.4	0.2	0.8	0.0	0.0	0.0
10	0.4	0.2	0.6	0.0	0.0	0.0
11	0.3	0.3	0.5	0.0	0.0	0.0
12	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	3.4
13	0.4	0.0	0.1	0.0	0.0	0.5
14	0.2	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0
15	0.1	0.1	0.5	0.6	0.0	0.0
16	0.2	0.1	0.3	0.0	0.0	0.2
17	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
19	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4
20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
21	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6
22	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.3
23	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
24	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9
25	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
26	0.1	0.1	0.0	0.4	0.0	1.2
27	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
28	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7

<sup>1)</sup>Values are mean of duplicate analysis.

<sup>2)</sup>1: Mokpo city, 2: Youngkwang gun, 3: Gochang gun, 4: Buan gun, 5: Gunsan city, 6: Taean gun, 7: Seosan city, 8: Ongjin gun, 9: Hwasung city, 10: Palgeum myun, 11: Jaeun myun, 12: Anja myun, 13: Amtae myun, 14: Haeui myun, 15: Jangsan myun, 16: Docho myun, 17: Haenam gun, 18: Bosung gun, 19: Muan gun, 20: Jido eup, 21: Boryung city, 22: Aphae myun, 23: Ansan city, 24: Wando gun, 25: Jeungdo myun, 26: Imja myun, 27: Bigeum myun, 28: Sineui myun.

정량한계 사이의 값은 미량(trace)으로 표시한 결과 저수지 물에서는 환경호르몬이 모든 변인에서 검출되지 않았다.

#### 염전 함수에서 환경호르몬 성분분석 결과

염전 함수(salt water)는 바닷물을 가두어 저장하였다가 제1, 2단계 증발과정을 거쳐 결정지에서 천일염을 제조할 수 있는 바닷물 농축수로, 통상 20~25%의 염도를 유지하며, 천일염의 환경호르몬 오염여부를 추정할 수 있는 중요한 요인이다. 천일염을 생산하는 염전 함수에 대해 환경호르몬 오염여부를 평가하기 위하여 전국 28개 지역을 선정하였으며, 함수를 확보하여 환경호르몬을 분석하였다. 전국 염전 함수에 대한 DEP는 불검출에서 0.3 ppb 수준이었으며, DIBP는 불검출에서 0.6 ppb 수준으로 불검출 수준이었다. DBP 또한 불검출에서 1.8 ppb 수준으로 무시할 정도의 수준이었으며, DEHA와 BBP는 일부 함수에서 극미량 검출되었으나 전반적으로 검출되지 않는 것으로 나타났다. 염전 함수에 대한 DEHP는 불검출에서 21.4 ppb 수준을 나타내었으나

Table 6. Results of phthalate compound in salt water of nationwide saltpan (ppb)

Variable Region <sup>2)</sup>	DEP	DIBP	DBP	DEHA	BBP	DEHP
1	0.2 <sup>1)</sup>	0.3	1.5	0.4	0.3	19.4
2	0.3	0.6	1.5	0.0	0.3	6.1
3	0.3	0.2	0.8	0.0	0.0	5.8
4	0.3	0.5	1.2	0.0	0.3	1.9
5	0.1	0.4	1.5	0.0	0.0	0.0
6	0.3	0.5	1.8	0.0	0.0	1.9
7	0.2	0.4	1.8	0.0	0.0	1.2
8	0.3	0.4	1.3	0.0	0.0	0.5
9	0.3	0.4	0.7	0.0	0.0	2.6
10	0.3	0.2	0.6	0.0	0.0	19.1
11	0.3	0.5	1.3	0.0	0.3	10.7
12	0.3	0.1	0.5	0.0	0.0	3.4
13	0.1	0.1	0.6	0.0	0.0	2.6
14	0.2	0	0.1	0.4	0.0	17.9
15	0.2	0.1	3.3	0.0	0.2	19.5
16	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	5.4
17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	17.8
18	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5	6.3
19	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	3.3
20	0.1	0.0	0.0	0.0	0.3	21.4
21	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
22	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	13.2
23	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
24	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	6.4
25	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.0
26	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	15.9
27	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	3.9
28	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8

<sup>1)</sup>Values are mean of duplicate analysis.

<sup>2)</sup>1: Mokpo city, 2: Youngkwang gun, 3: Gochang gun, 4: Buan gun, 5: Gunsan city, 6: Taean gun, 7: Seosan city, 8: Ongjin gun, 9: Hwasung city, 10: Palgeum myun, 11: Jaeun myun, 12: Anja myun, 13: Amtae myun, 14: Haeui myun, 15: Jangsan myun, 16: Docho myun, 17: Haenam gun, 18: Bosung gun, 19: Muan gun, 20: Jido eup, 21: Boryung city, 22: Aphae myun, 23: Ansan city, 24: Wando gun, 25: Jeungdo myun, 26: Imja myun, 27: Bigeum myun, 28: Sineui myun.

불검출 수준이었으며, DMP, DPnP, DNPP, DNHP, DCHP는 모든 시료에서 불검출 되었다(Table 6).

현재의 분석결과를 토대로 전국 염전 함수에 대한 환경호르몬 오염여부를 추정한 결과, 함수에 대한 환경호르몬 오염은 극히 낮은 것으로 평가되었다. 최종적으로 함수에 함유된 환경호르몬의 검출된 값에 대하여 LOD 및 LOQ를 고려한 값을 검출한계 이하는 불검출, 검출한계에서 정량한계 사이의 값은 미량(trace)으로 표시한 결과 천일염에는 DEHP만이 일부 검출되었으며, 다른 프탈레이트 계열의 환경호르몬은 검출되지 않았다. DEHP는 28개 지역 함수 시료 군에서 16개 지역은 불검출, 8개 지역은 미량 검출(2: Youngkwang gun, 3: Gochang gun, 11: Jaeun myun, 18: Bosung gun, 22: Aphae myun, 24: Wando gun, 25: Jeungdo myun, 26: Imja myun) 그리고 6개 지역에서 DEHP가 검출(1: Mokpo city, 10: Palgeum myun, 14: Haeui myun, 15: Jangsan myun, 17: Haenam gun)되었다.

**염전 결정지의 PVC 장판 사용연수에 따른 환경호르몬과 의 상관관계 분석**

저수지 해수(sea water)의 염도는 약 2% 내외이고, 합수(salt water)는 약 22~25%, 그리고 천일염(solar salt)은 일반적으로 약 80~90% 사이의 염도를 지니고 있다. 바닷물이 저수지로 유입되고, 이 바닷물이 증발지를 거쳐 농축된 합수로 되면 이 합수가 결정지에서 천일염으로 결정화 된다. 이 단계에서 만약 바닷물에 함유된 DEHP가 자연 농축에 의해 증가된다면, 저수지의 평균 DEHP 함량이 0.89 ppb를 나타내기 때문에 이에 따라 합수의 DEHP는 10.24 ppb로 증가하여야 할 것이다(2%→23%, 약 11.5배 농축). 따라서 합수의 농축으로 천일염에 DEHP가 증가한다면, 천일염에 함유된 DEHP 함량은 37.83 ppb의 함량이 검출되어야 할 것으로 추정할 수 있다(2%→85%, 약 42.5배 농축). 그러나 실제 측정된 천일염에 함유된 DEHP의 함량이 109.0 ppb(전체 시료에 대한 평균값)가 검출되는 것은 바닷물의 자연 농축에 의한 결과보다 높은 수준이며, 이는 DEHP의 함량을 증가시키는 요인이 자연적으로 바닷물에 들어있는 미량 환경호르몬의 단독 농축에 의한 결과라고 평가할 수는 없을 것으로 사료된다. 이러한 결과를 고려하여 볼 때, 해수나 합수를 농축한 합수에 비하여, 천일염에 함유된 DEHP의 농축 함량이 해수 농축에 의한 염도 증가율과 비례적으로 증가하지 않은 이유가 다른 곳에 있을 수 있는 가능성이 있다. 그 원인중의 하나로 PVC 재질의 결정지 바닥재가 추정되기 때문에 이를 더욱 명확하게 하기 위하여 염전에서 생산된 천일염에서 PVC 장판 사용에 따른 환경호르몬(DEHP) 오염여부가 의심됨에 따라 장판 사용연수와 DEHP와의 관계를 분석하였으나,  $r^2=0.0362$ 의 낮은 상관계수를 나타내었다(Fig. 1).

이러한 결과를 고려하여 볼 때, PVC 재질의 염전 결정지 바닥재에서 생산된 천일염임에도 불구하고 DEHP 함량이 불검출이거나 극히 미량 수준을 나타냄으로써, 현 단계에서 PVC 바닥재가 환경호르몬 유발의 주요인이라고 판단할 수는 없을 것으로 사료된다. 장래연구에서는 이에 대한 더욱 세밀한 분석이 이루어져야 할 것이다. DEHP는 전 세계적으로 발암물질로 규정하지는 않지만, 발암물질로의 작용이 가

능한 물질(Possibly carcinogenic to human, Group 2B)로 규정하고 있다(7). 이러한 측면에서 OECD, EU, US EPA, Health Canada, 일본 등에서는 DEHP의 인체안전기준을 설정하고 있으며, 1일 체중 1 kg당 섭취량을 미국 EPA에서는 20 ppb로 가장 엄격하게 규정하고 있고, EU CSTEE에서는 50 ppb, 그리고 일본에서는 40~140 ppb를 설정하고 있는 것으로 보고되고 있다(8,9). 세계보건기구(WHO)는 DEHP를 인간에 발암유발 가능 물질로 규정하고 있으며, 미국도 이와 유사한 입장을 취하고 있다(8,10,11). EU는 DEHP를 비롯한 여러 종의 프탈레이트계 환경호르몬에 대하여 규제하고 있으며, 어린이 완구 및 육아용품에 대해서는 0.1% 이상 사용할 수 없도록 규제하고 있다. 한국도 일본과 동일하게 프탈레이트류에 대하여 내분비계 장애물질로 규정하고 있으며, DEHP에 대해서는 식품에 혼입될 우려가 있는 경우 기구 및 용기·포장 제조에 사용을 금지(PVC 재질 용출규격 1.5 mg/L)하고 있다(6). 본 연구에서 분석한 206개 천일염 시료 중 지역별 최대값은 0.2685 ppm 수준이었다. DEHP에 대한 미국 환경청 기준에 따르면 RfD(뚜렷한 유해성을 나타내지 않는 일일인체섭취량)는 체중 1 kg당 0.02 mg이다. 미국 환경청 기준으로 평균 체중 60 kg 성인의 경우, 뚜렷한 유해성을 나타내지 않는 DEHP의 일일인체섭취량은 1.2 mg이다( $0.02 \text{ mg} \times 60 \text{ kg} = 1.2 \text{ mg}/60 \text{ kg}$ ). 즉, 체중 60 kg 성인의 경우 1일 1.2 mg의 DEHP를 섭취하여도 유해성을 나타내지 않는다는 것을 의미하는 것이다. 따라서 본 연구에서 분석한 평균 천일염의 DEHP 함유량이 0.2685 ppm이고, 한국인의 일일 소금 섭취량이 13.5 g임을 감안할 때, 0.2685 ppm의 DEHP를 함유한 천일염 13 g을 섭취할 경우, 1일 섭취하는 DEHP양은 0.003491 mg이 된다. 이러한 결과는 0.2685 ppm의 DEHP를 함유한 천일염을 섭취했을 때, DEHP 기준으로 1일 0.003491 mg을 섭취한 것과 같으며, 미국 환경청 기준인 RfD 1.2 mg의 약 0.29%에 해당되는 수준이다. 즉 미국 환경청 기준 RfD에 해당되는 DEHP를 천일염을 통하여 섭취하려면 한국인의 1일 평균 소금 섭취량인 13 g의 약 343배를 섭취하여야 하며, 이는 1일 4,469 g의 천일염을 섭취해야 하는 것으로 추측할 수 있다. 이러한 양은 거의 1년간의 천일염 섭취량을 하루에 먹는 것이므로 현실적으로는 불가능한 일이라 사료된다. 결론적으로 전국 염전에서 생산된 갯벌천일염, 저수지 해수 및 합수에 대한 환경호르몬 함량은 인체안전성에 위협을 가할 수 있는 수준은 아니었으나, 극히 미량 수준일지라도 DEHP가 검출되고 있다는 사실은 이에 대한 보다 세밀한 관리가 필요하다는 것을 시사한다.

**요 약**

전국 25개 지역 염전에서 생산된 갯벌천일염 뿐만 아니라 천일염을 결정하는 합수 및 근원이 되는 염전 저수지 해수를 채취하여 가소제 오염수준을 평가하고, 갯벌천일염 및 염전

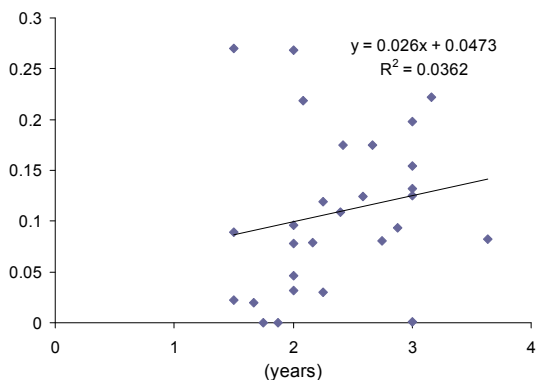


Fig. 1. Correlation coefficient of DEHP following private period of PVC.

결정지 PVC 사용연수에 따른 환경호르몬의 상관관계를 분석하였다. 천일염의 DEP는 불검출에서 1.55 ppb 수준을 나타내었으며, DIBP는 불검출에서 2.38 ppb, DBP는 불검출에서 4.90 ppb, DEHA는 불검출에서 2.32 ppb 수준으로 검출되었으며, BBP는 불검출에서 1.45 ppb 수준으로 무시할 정도의 수준이었다. 천일염을 생산하는 염전에서 결정지 바닥재로 PVC 장판을 사용하면서 최근 가장 문제가 되고 있는 DEHP는 천일염을 생산하는 지역에 따라 불검출에서 268.5 ppb 수준으로 검출되었으며, 이러한 결과는 천일염에 0.268 ppm 포함되어 있는 것으로, 인체 안전성을 우려할만한 수준은 아닌 것으로 나타났다. 또한 DMP, DPrP, DNPP, DNHP, DCHP는 모든 시료에서 불검출 되었다. 전국 염전 저수지 해수 및 함수에 포함된 프탈레이트는 무시할 정도의 수준이었으며, 염전 저수지 해수에 대한 DEHP는 불검출에서 3.4 ppb 수준, 함수는 불검출에서 21.4 ppb 수준을 나타내어 불검출 수준이었다. 또한 염전 결정지 PVC 장판 사용기간에 따른 환경호르몬(DEHP) 오염여부가 의심됨에 따라 장판 사용 연수와 천일염에서 검출된 DEHP와의 관계를 분석한 결과  $r=0.0362$ 의 낮은 상관계수를 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 2009년 농림수산식품부 및 농수산물유통공사 연구개발사업에 의해서 이루어졌으며, 지원에 감사드립니다.

### 문헌

1. Kluwe WM, Haseman JK, Huff JE. 1983. The carcinogenicity of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in perspective. *J Toxicol Environ Health* 12: 159-169.
2. Kluwe WM. 1982. Overview of phthalate ester pharmacokinetics in mammalian species. *Environ Health Perspect* 45: 3-9.
3. United States Consumer Product Safety Commission (US CPSC). 1985. Chronic hazard advisory panel on di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). Report to the United States Consumer Product Safety Commission. Washington, DC, USA.
4. Crocker JF, Safe SH, Acott P. 1988. Effects of chronic phthalate exposure on the kidney. *J Toxicol Environ Health* 23: 433-444.
5. Choi H, Kim DP, Nam HJ, Joo MJ, Ko TS. 2008. Report of DEHP in saltfarm. Korea Consumer Agency. Webpage: <http://www.kca.go.kr/modules/board/list.jsp?menuNo=309&boardConfigNo=156&CategoryNo=&ctx=&pagesize=15&sk=boardTitle&sv=%BF%B0%C0%FC>
6. Korea Food and Drug Administration. 2008. *Food Standards Codex*. Korean Food Industry Association, Seoul, Korea
7. International Agency for Research on Cancer (IARC). <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol77/volume77.pdf>
8. International Programme on Chemical Safety (IPCS). 1992. *Environmental Health Criteria 131: Diethylhexyl Phthalate*. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
9. Takatori S, Okamoto Y, Kitagawa Y, Hori S, Izumi SI, Makino T, Nakazawa H. 2008. Simulated neonatal exposure to DEHP and MEHP from PVC enteral nutrition products. *Int J Pharm* 352: 139-145.
10. Biohazard Information Manual of Agriculture & Food. 2007. *Hazard chemical substance. Phthalate*. Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries, Korea. p 244-246.
11. FDA. 1999. United States Food and Drug Administration. Blood Bag Inspections. Webpage: [http://www.fda.gov/ora/inspect\\_ref/igs/blood.html](http://www.fda.gov/ora/inspect_ref/igs/blood.html) [downloaded 28 April 1999]

(2012년 6월 22일 접수; 2012년 8월 22일 채택)