한국환경분석학회지 제 2권(제 3호) 227~232, 1999
J. of the Korea Society for Environmental Analysis

낙동강 하구 조개류에 함유된 Polychlorinated biphenyls의 농도와 분포 특성

조선영 · 주여정 · 이성인 · 정기호
(사)환경관리시스템연구센터, 부산대학교 화학과

Distribution Characteristics of Polychlorinated biphenyls in Shellfishes of Nakdong River Estuary

Sun Young Cho, Yeo Jeong Joo, Sung In Lee and Gi Ho Jeong
Research Center for Environmental Management System,
Dept. of Chemistry, Pusan National University
Kumjeong-gu Jangjeon-dong San-30, Pusan 609-735, Korea

The PCBs in shellfishes(grayclam, yellowclam, longshellclam, fingernail- clam, and mussel) of Nakdong river estuary have been determined by the Soxhlet extraction, acidic-basic silica gel column clean up, and a high-resolution gas chromatography with an electron-capture detector. The distribution charactristics of PCBs in shellfishes were estimated by 43 congener specific analysis. PCBs contaminations are dominantly attributed to the tetra-, penta-, hexa-, and hepta-chlorinated biphenyls. The total PCBs concentrations were found as follows: grayclam(*Dosinorbis japonicus)* is 33.5 ng/g, d.w., yellowclam(*Cyclina sinensis)* is 27.8 ng/g, d.w., longshellclam (*Solen strictus)* is 35.0 ng/g, d.w., fingernailclam(*Corbicular fluminea)* is 32.9 ng/g, d.w., and mussel(*Mytillus galloprovincialis)* is 48.2 ng/g d.w. It has been turned out that these values are below the levels of the temporary tolerances for residues of PCBs in USA.

Key words : PCBs, shellfish, congener-specific analysis

1. 서 론

유기 염소계 화합물은 그 생산과 사용 과정에서 대량 또는 소량으로 환경에 방출되어 생태계를 오염시키고 결국 인체에도 유해한 영향을 미치게 된다. 유기 염소계 화합물 중 PCBs는 물리·화학적 성질이 매우 안정하고, 산 및 알칼리와 반응하지 않으며 잘 분해되지 않으므로 이상적인 공업자재로 사용될 수 있다. PCBs는 변압기, 콘덴서 등의 절연유, 열매체, 특수용도의 윤활유, 도료, 복사지, 가소제, 선박도료, 페인트 및 잉크 등에 폭넓게 사용되어왔다.[1,2] 이에 따라 환경 매체 속으로 널리 침투되어 1966년경부터 환경오염물질로서 주목받고 있다. 내분비계 장애물질(Endocrine disruptors)은 생물체의 호르몬과 유사한 작용을 하여 체내에 흡수될 경우 정상적인 호르몬의 기능을 교란시키는 것으로 알려지고 있는데 PCBs는 이러한 내분비계 장애물질로서 분류되고 있다.[3,4] PCBs는 대부분 토양이나 저니토에 다른 유기화합물과 함께 흡착되어 환경 중에 광범위하게 분산되어 있으며, 해양식물, 물고기, 조류, 포유동물의 체내뿐만 아니라 인체에서도 발견되고 있다. 미국의 켄터키 호수와 테네시 강에 서식하는 홍합의 경우 PCBs, DDT 등이 18.94-82.72 ng/g d.w.으로 같은 지역의 저니토에 비해 4~10배 가량의 높은 농도를 나타내었고,[5] 이탈리아 랭군 호수에 서식하고 있는 조개류의 경우도 1.9-170 ng/g의 농도 범위로 저니토나 토양에 비해 높은 수준을 나타내었다.[6] 먹이사슬의 상위단계로 갈수록 생물농축계수가 높아지며, 최고 2,500만배까지 농축될 뿐만 아니라 대를 이어 물려지고

노출된 뒤 20~30년이 지난 후에 증세가 나타날 수도 있다.[7] 특히 식품으로 인체에 섭취되었을 경우 체내에 축적되어 피부점막의 색소 침착, 피부자극에 의한 피부병, 내분비계 이상을 일으키며 식욕부진, 피로, 두통, 호흡기 장애 등 여러 가지 부작용을 일으킨다는 보고가 있다.[8]

조개류의 체내에 축적된 PCBs는 먹이사슬을 통하여 인체 내에 축적될 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 낙동강 하구 조개류 체내의 PCBs 잔류 수준과 분포 특성을 조사하고자 한다.

2. 재료 및 방법

조개류의 PCBs 정성·정량 분석에는 환경에서의 잔류성 및 독성을 기준으로 하여 NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration)와 U.S EPA가 권장하는 43 개의 개별 congeners(Dr. Erenstorfer, 독일, 순도 96.5~99.5%)를 사용하였다 (Table 1).

추출용매는 n-헥산(Merk, organic trace analysis)과 아세톤(Sigma-Aldrich, 99.9%, PRA grade)을 농축하여 GC/ECD로 확인한 후 사용하였고, 수분제거에는 130℃에서 4 시간 동안 건조시킨 무수황산나트륨(Yakuri, 1급)을 사용하였다. 정제 과정의 컬럼 충진물은 PCB 분석용 실리카 겔(Wakogel S-1, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)을 130℃에서 9 시간 이상 활성화하여 데시케이터에서 방냉시킨 것을 각각 진한 황산과 1N NaOH로 처리하고 4 시간 이상 방치하여 균일화시킨 후 사용하였다.[9]

조개류는 1999년 봄에 낙동강 하구에서 채취하였으며, 5 개의 채취지점은 Fig. 1에 나타내었다. 대합(*Mercenaria Mercenaria, Mya arenaria*) 두 종류와 맛조개(*Solen strictus Gould*), 재첩(*Corbicular fluminea*), 그리고 홍합(*Mytilus coruscus*) 시료 각각 30 마리를 껍질과 표피를 떼어낸 후 -50℃에서 동결 건조하였다.

동결 건조하여 분쇄한 각각의 조개 시료 5 g을 속슬렛 추출기에서 n-헥산:아세톤(1:1) 300 mℓ로 16 시간 동안 추출하였다. 추출용액은 무수황산나트륨을 통과시켜 수분을 제거하고 진공 회전 농축기와

Table 1. 43 PCB congeners used in this study.

IUPAC No.[a]	Substitution	IUPAC No.	Substitution
4	2,2'	128	2,2',3,3',4,4'
8	2,4'	138	2,2',3,4,4',5'
18	2,2',5	149	2,2',3,4',5',6
28	2,4,4'	151	2,2',3,5,5',6
31	2,4',5	153	2,2',4,4',5,5'
44	2,2',3,5'	156	2,3,3',4,4',5
49	2,2',4,5'	157	2,3,3',4,4',5'
52	2,2',5,5'	158	2,3,3',4,4',6
66	2,3',4,4'	166	2,3,4,4',5,6
70	2,3',4',5	167	2,3',4,4',5,5'
74	2,4,4',5	169	3,3',4,4',5,5'
77	3,3',4,4'	170	2,2',3,3',4,4',5
87	2,2',3,4,5'	171	2,2',3,3',4,4',6
91	2,2',3,4,6	180	2,2',3,4,4',5,5'
99	2,2',4,4',5	183	2,2',3,4,4',5',6
101	2,2',4,5,5'	185	2,2',3,4,5,5',6
105	2,3,3',4,4'	187	2,2',3,4,5,5',6
110	2,3,3',4',6	189	2,3,3',4,4',5,5'
114	2,2,4,4',5	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
118	2,3',4,4',5	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
123	2',2,4,4',5	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
126	3,3',4,4',5		

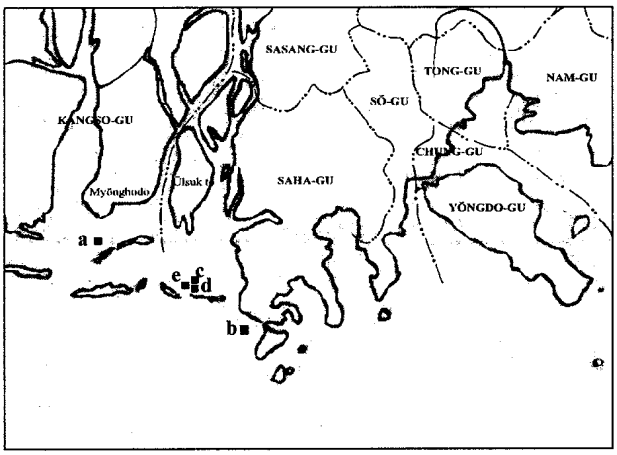

Fig. 1. Sampling sites in Nakdong river estuary.
a : Fingernail clam - 1~2 cm
b : Mussel - 2~3 cm
c : Gray clam - 5~6 cm
d : Yellow clam - 5~6 cm
e : Longshell clam - 10~11 cm

초고순도 질소 기체로 1 mℓ까지 농축하였다. 농축된 추출액은 활성화시킨 실리카 겔에 진한 황산과 1N NaOH로 처리하여 각각 준비한 산·염기 실리

카 겔을 내경 10 mm 컬럼에 무수황산나트륨 1 g, 염기 실리카 겔 3 g, 무수황산나트륨 1 g, 산 실리카 겔 2 g, 그리고 무수황산나트륨 1 g의 순서로 습식 충진한 후 n-hexane 120 mℓ를 사용하여 용리시키고, 용리액을 진공 회전 농축기로 농축한 후 초고순도 질소 기체를 사용하여 1 mℓ로 농축하였다. 최종 부피 1 μℓ를 GC-ECD 분석시료로 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조개류에 존재하는 PCB congeners의 농도 및 분포 특성

낙동강 하구에 서식하는 조개류의 총 PCBs 농도는 43 개 PCB congener 별 정성, 정량분석을 토대로 하여 농도를 구하여 Table 2에 나타내었다. 전체 조개 시료 중에서 PCBs의 농도는 43 개의 congener에 따라서 불검출에서 13.4 ng/g d.w.로 다양하게 나타났다. 본 연구에서 분석한 43 개 congeners 농도의 합을 기준으로 볼 때, 최대 농도는 홍합 시료에서 48.2 ng/g로 검출되었다. 대합의 경우는 회색대합이 33.5 ng/g, 노란대합이 27.8 ng/g로 나타났다. 또한 맛조개와 재첩은 각각 35.0과 32.9 ng/g로 비슷한 농도를 나타내었다.

조개류의 PCB congeners에 대한 농도 분포를 살펴보면 회색대합은 congener 87, 126, 166/187*, 170 및 194가 ΣCongeners 농도의 55.1%를 차지하였고, 노란대합은 congener 52와 166/187*이 전체의 41.0%에 해당하였으며, 나머지 congeners는 모두 2 ng/g 이하의 분포를 나타내었다. 맛조개의 경우 congener 4, 8, 18, 87, 126, 그리고 166/187*이 ΣCongeners 농도의 60.0%를 차지하였다. 재첩은 congener 4, 18, 44, 91, 105, 114, 123/149*, 그리고 138이 전체 PCBs 농도의 66.4%에 해당하였다. 홍합은 congener 118, 123/149*, 138, 그리고 151이 전체 농도의 64.7%를 차지하였다. 전체 조개 시료에서 congener 52, 123/149*, 166/187*, 그리고 183이 상대적으로 높은 함량을 차지하는 것으로 나타났다. 그리고 congener 209의 경우 모든 조개 시료에서 검출되지 않았고, congener 28, 31, 99, 157, 158, 180, 189, 그리고 206은 대부분의 시료에서 검출되지 않거나 미량으로 존재하는 것으로 나타났다.

3.2. 치환된 염소수에 따른 PCBs의 분포 특성

분석에 이용한 43 개 congeners를 치환된 염소의 수에 따라 분류한 결과를 Table 3과 Fig. 2에 나타내었다. 크로마토그램에서 분리되지 않은 congeners의 봉우리는 각각 정량에 이용한 congener로 간주하여 처리하였다. 대합은 두 종류 모두 HeptaCBs가 각각 11.2와 12.1 ng/g으로 가장 높게 나타났다. 맛조개는 TetraCBs가 8.75 ng/g, 재첩은 PentaCBs가 10.4 ng/g, 그리고 홍합은 HexaCBs가 28.9 ng/g으로 각각 가장 높은 농도를 나타내었다. 낙동강 하구 조개 시료는 모두 치환된 염소의 수가 4, 5, 6, 7 개인 congeners의 농도가 ΣCongeners 농도의 80.1~90.8%로 큰 비중을 차지하고 있는 것으로 나타났다.

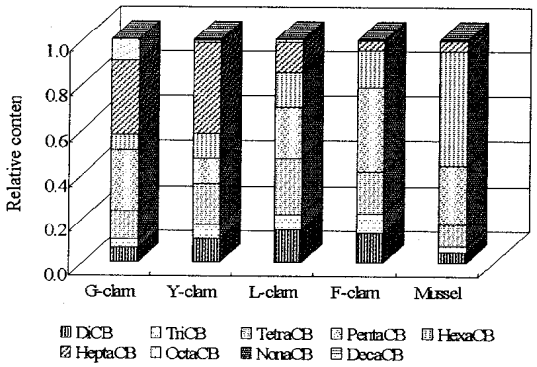

Fig. 2. Distributions of PCB homologs relative to ΣCongeners in shellfishes of Nakdong river estuary.

3.3. 독성 등가지수에 의한 PCBs의 분포 특성

PCBs의 독성은 그 구조와 직접적인 관계가 있는데, ortho 염소가 없거나 한 개 치환된 CBs가 가장 독성이 높은 것으로 알려져 있다. 이들은 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin과 유사한 형태[1]를 가지며, 독성을 나타내는 경로도 비슷하다고 알려져 있다. 같은 수의 염소가 치환된 경우, non- ortho CBs는 상대적으로 낮은 증기압을 나타내며, ortho

Table 2. Concentrations for 43 congeners in shellfishes of Nakdong river estuary.

ng/g dry weight

IUPAC No.	No. of Cl	No. of orthoCl	Gray clam	Yellow clam	Longshell clam	Fingernail clam	Mussel
4	2	2	1.36	1.77	3.11	3.03	0.727
8	2	1	0.730	1.24	2.06	1.40	1.60
18	3	2	0.623	1.47	2.04	2.32	1.28
31	3	1	0.489	0.0470	0.240	0.272	0.155
28	3	1	0.129	0.167	0.333	0.255	0.176
52	4	2	0.804	2.31	4.36	0.983	1.22
49	4	2	0.555	1.30	0.811	0.0308	0.625
44	4	2	0.347	0.481	0.429	2.30	1.76
74	4	1	1.50	0.124	1.14	0.325	0.0848
70	4	1	0.800	0.198	0.313	1.04	0.141
66	4	1	0.333	0.556	1.69	1.21	0.176
91	5	3	0.351	0.252	0.351	2.26	0.262
101	5	2	0.388	0.0327	0.0961	0.222	0.717
99	5	2	0.204	0.179	0.0665	0.143	0.246
87	5	2	2.42	1.02	2.63	0.362	0.422
77/110*	4/5	0/2	0.236	0.283	0.471	0.383	0.961
151	6	3	0.209	0.194	0.315	0.158	11.7
123/149*	5/6	1/3	0.262	0.670	1.71	2.20	13.4
118	5	1	0.650	ND[a]	0.515	ND	3.37
114	5	1	0.302	0.159	0.0760	2.42	0.391
153	6	2	0.349	0.0525	0.467	1.00	0.157
105	5	1	0.229	0.545	0.609	4.32	0.519
138	6	2	0.353	0.267	0.630	3.03	2.71
158	6	2	0.0830	0.254	0.271	ND	0.0380
126	5	0	4.13	0.156	2.46	0.297	1.61
166/187*	6/7	2/3	5.49	9.08	4.22	0.282	0.824
183	7	3	1.62	1.82	0.660	0.676	0.931
128*/167	6/6	2/1	0.212	0.708	0.311	0.124	0.127
185	7	3	0.334	0.570	0.0880	0.151	0.0354
171/156*	7/6	3/1	0.582	0.391	1.17	ND	0.201
157	6	1	0.0360	0.157	0.0620	0.229	0.131
180	7	2	0.401	0.340	0.220	0.108	0.0460
169	6	0	0.314	0.208	0.234	0.669	0.499
170	7	2	3.20	0.193	0.267	0.128	0.447
189	7	1	0.116	0.142	0.193	0.423	ND
194	8	2	3.19	0.328	0.271	ND	0.486
206	9	3	0.120	0.145	0.152	0.197	0.0270
209	10	4	ND	ND	ND	ND	ND
∑ Congeners			**33.5**	**27.8**	**35.0**	**32.9**	**48.2**

* Unresolved peaks are regarded '*' marked congeners.

[a] ND: not detected

염소의 수가 증가할수록 증기압도 높아진다.[10] 즉, PCBs 혼합물 중에서 ortho 염소가 없거나 한 개 치환된 CBs는 2개 이상의 ortho 염소를 포함하는 congener보다 낮은 증기압을 나타내므로 환경 중에서 더 오래 잔류하게 된다.

조개류는 식품으로 이용될 수도 있으므로 WHO

Table 3. Distributions of PCB homolog groups in shellfishes of Nakdong river estuary.

ng/g dry weight

Isomer groups	Gray clam	Yellow clam	Longshell clam	Fingernail clam	Mussel
DiCB	2.09	3.01	5.17	4.44	2.32
TriCB	1.24	1.68	2.62	2.84	1.61
TetraCB	4.34	4.97	8.75	5.89	4.01
PentaCB	8.92	2.63	7.27	10.4	8.50
HexaCB	2.40	2.90	5.17	7.41	28.9
HeptaCB	11.2	12.1	5.64	1.77	2.28
OctaCB	3.19	0.328	0.271	ND[a)]	0.486
NonaCB	0.120	0.145	0.152	0.197	0.0270
DecaCB	ND	ND	ND	ND	ND
∑ Congeners	**33.5**	**27.8**	**35.0**	**32.9**	**48.2**

a) ND: not detected

Table 4. Toxic Equivalents of PCBs in shellfishes of Nakdong river estuary.

ng/g dry weight

Congener	IUPAC No.	TEF(WHO)	G-clam	Y-clam	L-clam	F-clam	Mussel
(a) Co-planar							
3,3',4,4'-TetraCB	77	0.00050	0.00012	0.00014	0.00024	0.00019	0.00048
3,4,4',5,-TetraCB	81						
3,3',4,4',5,TetraCB	126	0.10	0.41	0.016	0.25	0.030	0.16
3,3',4,4',5,5'-HexaCB	169	0.010	0.0021		0.0023	0.0067	0.0050
(b) Mono-ortho co-planar							
2,3,4,4'-TetraCB	60						
2,3,3',4,4'-PentaCB	105	0.00010	0.000023	0.000055	0.000061	0.00043	0.000052
2,3,4,4',5-PentaCB	114	0.00050	0.00015	0.000080	0.000038	0.0012	0.00020
2',3,4,4',5-PentaCB	118	0.00010	0.000065		0.000052		0.00034
2',3,4,4',5-PentaCB	123	0.00010	0.000026	0.000067	0.00017	0.00022	0.0013
2,3,3',4,4',5-HexaCB	156	0.00050	0.000058	0.000039	0.00012		0.000020
2,3,3',4,4',5'-HexaCB	157	0.00050	0.0000036	0.000016	0.0000062	0.000023	0.000013
2,3',4,4',5,5'-HexaCB	167	0.000010	0.0000021	0.0000071	0.0000031	0.0000012	0.0000013
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	189	0.00010	0.000012	0.000014	0.000019	0.000042	
(C) Di-ortho co-planar PCBs							
2,2',3,3',4,4'-HexaCB	128						
2,2',3,4,4',5'-HexaCB	138						
2,3,3',4,4',6-HexaCB	158						
2,3,4,4',5,6-HexaCB	166						
2,2',3,3',4,4',5-HeptaCB	170	0.00010	0.00032	0.000019	0.000027	0.000013	0.000045
2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB	180	0.000010	0.0000040	0.0000034	0.0000022	0.0000011	0.00000046
TEQ			**0.42**	**0.016**	**0.25**	**0.039**	**0.17**

(World Health Organization)에서 제시한 TEF (Toxicity Equivalency Factors)를 이용하여 PCB congeners에 대한 TEQ(Toxic EQuivalents)를 구하여 Table 4에 수록하였다. TEF는 가장 독성이 높은 2,3,7,8-TCDD에 대한 상대적인 독성값을 말한다. 조사 대상이 된 낙동강 하구 조개류의 체내에 존재하는 PCBs의 수준은 0.016~0.42 ng/g으로 아직 인체에 유해한 정도의 농도를 나타내지는 않는 것으로 판단된다.[11)]

현재 미국, 캐나다, 스웨덴은 어류 및 조개류의 PCBs 허용 범위를 2 ㎎/㎏으로 규정하고 있고, 네델란드, 스위스의 경우는 1 ㎎/㎏으로 더 낮은 수

준으로 규정하고 있다.[12)]

4. 결 론

PCBs는 우리나라에서도 1984년 이후 그 사용을 금지해 왔으나, 본 연구 결과 여전히 환경 중에 상당량 존재하며, 식품으로도 이용 가능한 조개류에서도 PCBs의 축적이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

낙동강 하구에서 서식하고 있는 주요 조개류에 대한 PCBs는 분석에 이용한 43 개 congeners 농도의 합이 27.8~48.2 ng/g d.w.의 범위를 나타내었다. 전체 조개 시료에서 치환된 염소의 수가 4~7 개인 congeners의 농도가 ΣCongeners 농도의 80.1~90.8%로 나타나 낙동강 하구 조개류에 분포하는 PCBs는 주로 4~7 염화 CBs임을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1) M. D. Erickson, *"Analytical Chemistry of PCBs"* 2nd ed, J. Stein, Lewis Publishers, U.S.A, **1997**, 47-50.

2) Safe S., *Environ. Health Perspect*, **1992**, 100, 259-268.

3) Birnbaum L. S., *Environ. Health Pers.*, **1994**, 102(8), 676~679.

4) Morse D. C., Wehler E. K., Wesseling W., Koeman J. H., Brouwer A. *Toxi. Appl. Phrma.*, **1996**, 136(2), 269-279.

5) Loganathan BG, *Organohalogen compounds*, **1998**, 39, 121-124.

6) di Domenico A., Turrio Baldassari L., *Organohalogen compounds*, **1998**, 39.

7) Safe S. *Environ. Health Perspect*, **1992**, 100 : 259-268.

8) Lang, V., *J. Chromatogr.*, **1992**, 595, 1.

9) Margaret M. Krahn, *Chemosphere*, **1994**, 29(1), 117-139.

10) Creaser, C., Krokos, F., Startin, J., *Chemosphere*, **1992**, 25, 1981-2008.

11) Sawhney, B. L., Hankin, L., *J. Food Prot.*, **1985**, 48(5), 442.

12) M. D. Erickson, *"Analytical Chemistry of PCBs"* 2nd ed, J. Stein, Lewis Publishers, U.S.A, **1997**, 53-55.