

## 우리나라 주요 하천에 서식하는 붕어 근육에 축적된 Polychlorinated Biphenyls의 분석

정기호<sup>1†</sup> · 문지용<sup>2</sup> · 최경희<sup>3</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 화학과, <sup>2</sup>한국환경분석센터, <sup>3</sup>국립환경과학원

### Polychlorinated Biphenyls in Muscle of Crucian carp (*Carassius auratus*) from Major Rivers in Korea

Gi Ho Jeong<sup>1†</sup>, Ji Yong Moon<sup>2</sup>, and Kyunghee Choi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

<sup>2</sup>Korea Environmental Analysis Center, Busan 609-735, Korea

<sup>3</sup>National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

Received March 9, 2011/Accepted March 24, 2011

Accumulation amounts of polychlorinated biphenyls in crucian carp (*Carassius auratus*) were determined at 19 sites along four major rivers, five small rivers and a wetland in Korea. Twenty-seven congeners including tri- to hepta-chlorinated biphenyls were detected. Concentrations of individual congeners ranged from below the detection limit (<DL) to 3.4 ng/g wet weight. ΣPCBs at each sampling site ranged from <DL to 30 ng/g wet weight. The PCB 153, 138, 110 and 101 were the principal congeners and penta- and hexa-chlorinated biphenyls comprised of the major homologs.

**Key words:** polychlorinated biphenyls, PCBs, crucian carp, fish

#### 1. 서 론

Polychlorinated biphenyls (PCBs)는 Stockholm convention에서 규정한 주요 잔류성 유기오염물질로서 전 세계적으로 널리 분포되어 있는 유기 할로겐 물질이다. PCBs는 변압기, 축전기, 유압 장치 등의 절연유에 많이 사용되어왔으며, 1970년대에 이미 PCBs의 상업적 제조가 금지되었지만, 아직도 PCBs가 함유된 변압기가 사용되고 있다. PCBs는 화학적으로 대단히 안정하여 환경 중에서 잘 분해되지 않기 때문에 오래 전에 노출된 PCBs가 대기로부터 침강하거나 강변으로 흘러들어오는 등 환경 중에 순환하며 수생 생태계로 유입된다. PCBs는 친지질성(lipophilic)이고 물에 대한 용해도가 매우 낮은 특성을 갖고 있어 물에서의 농도는 아주 낮다. 그러나 식물성 혹은 동물성 플랑크톤을 시

작으로 먹이사슬을 통한 생물농축과정을 거치는 동안 생체 내 축적 정도는 기하급수적으로 증가하여 물고기에 이르게 되면 처음 물에서의 농도보다 수백만 배 이상 증가하게 된다<sup>1-3</sup>).

PCBs는 잔류성이 강하면서 어느 정도 휘발성이 있기 때문에 장거리 이동을 할 수 있고, 전 세계적으로 분포하게 된다. 장거리 이동의 주요 경로는 주로 대기를 통하여 휘발·이동·침강 과정을 반복하는 것으로 알려져 있다<sup>4</sup>). 온난한 지역에서 대기 중으로 휘발된 PCBs는 결국 극지방 혹은 고산 지대와 같은 한랭한 지역에서 대기로부터 효과적으로 제거된다<sup>5-7</sup>). 최근에는 히말라야 산맥의 한랭한 고산 지대인 티베트 분지의 후수에 서식하는 물고기 체내에도 PCBs가 상당한 농도로 축적되어 있음이 알려졌다<sup>8</sup>).

붕어는 민물에서 이동하며 하천 바닥에서 서식하는

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-51-510-3233, Fax: 82-51-516-7421, E-mail: ghjeong@pusan.ac.kr

어종이다<sup>9)</sup>. 이들은 강, 호수, 연못이나 개천 등 흐르지 않거나 유속이 느린 물에 서식하며, 식물, 작은 갑각류, 벌레 및 유기퇴적물 등 다양한 먹이를 섭취한다<sup>10)</sup>. 붕어는 우리나라 민물고기를 대표할 수 있을 정도로 전국에 널리 분포되어 있기 때문에 PCBs와 같은 잔류성 유기 오염물질의 생체 내 농도 및 분포특성을 연구하는 데 적절한 요건을 갖추고 있다. 본 연구에서는 붕어 (crucian carp, *Carassius auratus*)를 전국 주요 하천과 습지 19개 지점에서 채집하여 체내 축적 정도와 분포 특성에 대해 알아보았다.

## 2. 실험 방법 및 재료

### 2.1. 붕어 시료 채집

한강, 낙동강, 금강 및 영산강 등 전국 주요 하천 수계에 속하는 13개 지점, 기타 작은 규모의 다섯 개의 하천에서 각 1개 지점씩 그리고 주남저수지 1개 지점 등 총 19개 지점에서 붕어를 채집하였다. 채집한 붕어는 근육 부분만을 분리하였고 분석 전까지 -20°C 이하에 냉동 보관하였다. PCBs 분석에 사용된 시료는 여러 개체의 시료를 혼합하여 균질화한 후 통합시료로 만든 것이다. 붕어를 채집한 지점은 Fig. 1에 그리고 각 지점에 대한 설명은 Table 1에 나타내었다. 붕어는 2003

년과 2004년 5월부터 7월 사이에 각각 1회씩 채집하였으며 각각 따로 총 62종의 PCBs 동종이성체

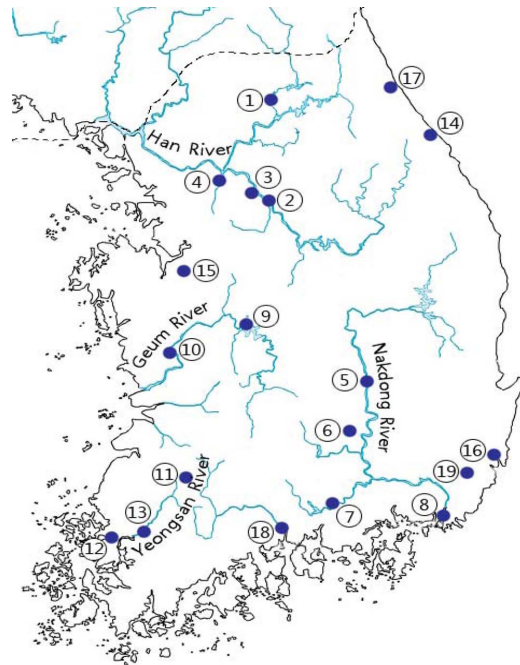


Fig. 1. Locations of sampling sites (124.6° E ~ 129.6° E, 34.0° N ~ 38.5° N)

Table 1. Description of sampling locations

Water system	Site No. & Name	Location
Han River	1. Chuncheon-dam	Owol-ri Seo-myeon, Chooncheon
	2. Yeosu	Yeosu-bridge, Hongmoon-ri Yeosu-eup, Yeosu
	3. Bokha-stream	Hongcheon-bridge, Hyoji-ri Hongcheon-myeon, Yeosoo
	4. Gyeongang-stream	Gyeongang-bridge, Gyeongang-dong Gwangju
Nakdong River	5. Chilgok	Nakdong-bridge, Seokjeok-eup Chilgok
	6. Goryeong	Goryeong-bridge, Samdae-ri Seongsan-myeon, Goryeong
	7. Nam-river	Geumsan-bridge, Chojeon-dong, Jinju
	8. Nakdong-estuary	Estuary-embankment, Hadan-dong Saha-gu, Busan
Geum River	9. Daecheong-dam	Chu-dong Dong-gu, Daejeon
	10. Buyeo	Baekje-bridge, Oi-ri Gyuam-myeon, Buyeo
Yeongsan River	11. Damyang-dam	Daeseong-ri Geumseong-myeon, Damyang
	12. Muan	Myeongsan-ri Mongtan-myeon, Muan
	13. Naju	Naju-bridge, Namsan-dong, Naju
Small-rivers	14. Gangneung	Naegok-bridge, Naegok-dong, Gangneung
	15. Oncheon-stream	Okjeong-bridge, Silok-2-dong, Asan
	16. Myeongchon	Myeongchon-bridge, Myeongchon-dong Buk-gu, Ulsan
	17. Yangyang	Yangyang-bridge, Nammun-ri Yangyang-eup, Yangyang
Wetland	18. Hadong	Seomjin-bridge, Uumnae-ri Hadong-eup, Hadong
	19. Junam	Dong-eup Changwon

(congener)에 대한 농도를 분석하여 결과를 비교 정리 하였다.

## 2.2. 표준물과 시약

시료는 균질기(homogenizer)로 약 30분 동안 균질화 시킨 후 분석에 사용하였다. 지질(lipid) 함량은 미국 환경청(U.S. EPA) 1613 시험법에 따라 속슬렛 추출법에 의해 측정하였으며<sup>11)</sup>, 1.55%로 나타났다. 인증표준물질(CRM, certified reference material)로 사용된 CARP-II(Wellington Lab. Inc.)를 3회 반복 측정하여 구한 PCBs 회수율은  $67.5 \pm 0.6\%$ 부터  $98.8 \pm 5.3\%$  범위에 속해 있었다. 회수율은 PCBs에 대해 허용 가능한 범위였기 때문에 최종 농도에서 회수율에 의한 보정은 실시하지 않았다. PCB 동종이성체 62종이 함유된 BP-MS(Wellington Lab. Inc.)가 PCBs 표준물로 사용되었다. 정량용 내부표준물질로는 10종의  $^{13}\text{C}$ 로 치환된 동종이성체가 함유된 MBP-CG(Wellington Lab. Inc.)를 사용하였다. Perylene- $\text{d}_{12}$ (Dr. Ehrenstorfer GmbH)는 회수율을 검증하기 위해 기기분석 전에 정제된(cleaned-up) 추출물에 첨가시키는 또 다른 내부표준물질로서 첨가되었다.

추출과 초자기구 세척용으로 사용된 용매는 아세톤(Aldrich Chemical Co. Inc.; pesticide residue analysis grade)과 n-헥산(Merck, Aldrich Chemical Co. Inc.; organic trace analysis grade)이 사용되었다. 무수 황산소듐(Yakuri, G.R.)은  $130^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 건조시킨 후 추출물에 포함된 미량의 수분을 그리고 황산(Matsunden Chemicals Ltd.)은 방해물질을 제거하는데 사용하였다. 정제과정에 사용된 실리카 겔(Wakogel S-1, Wako Pure Chemical Industries. Ltd.)은 정제 직전까지 오븐에 보관하였다.

## 2.3. 시료의 전처리

붕어 시료 약 5 g과 내부표준물질 MBP-CG 30 ng 을 속슬렛 추출기의 원통유리섬유여지(thimble)에 넣은 후 n-헥산/아세톤(1:1) 혼합물 300 mL를 첨가하였다. 시료는  $60^\circ\text{C}$ 에서 4-6 cycles/h의 추출속도로 16시간 동안 속슬렛 추출하였다. 추출물을 실온에서 냉각시킨 후 미량의 수분을 제거하기 위해 무수 황산소듐을 통과시키고 회전증발농축기를 사용하여 약 1 mL까지 농축시킨 후 초순수 질소 기체(ultra pure  $\text{N}_2$  stream)로 용매를 제거하였다. 추출물에 진한 황산 1-3 mL를 첨가한 후 추출물에 포함된 유기 방해물질과 착색물질을

황산으로 반응시켜 제거하기 위해 10분 동안 초음파로 분해하였다. 산 층은 3회에 걸쳐 n-헥산 1 mL로 세정한 후 헥산 층과 합쳤다. 이 용액을 5 mL의 헥산 세정수로 세정한 후 1 mL까지 농축하였다. 실리카 겔은  $130^\circ\text{C}$ 에서 9시간 동안 활성화시키고, 헥산 세정수를 첨가하여 5%-함수 실리카 겔 컬럼을 준비하였다. 추출물은 n-헥산 120 mL를 5%-함수 실리카 겔 컬럼으로 느리게 통과시켜 용리시킨 후 회전증발농축기로 약 1 mL까지 농축하고 초순도 질소 기체를 흘려서 최종 시료를 1 mL 아래로 줄였다. 마지막으로 100 ng의 perylene- $\text{d}_{12}$ 를 최종 시료에 첨가하여 분석에 사용하였다.

## 2.4. 기기분석

PCB 동종이성체에 대한 검출한계(detection limit, DL)는 바탕시료 7개를 분석하여 각각의 동종이성체에 대한 측정 농도의 표준편차(S)를 계산하고 다음의 식에 따라 DL을 구하였다<sup>12)</sup>.

$$DL = 1.943 \times S$$

개별 PCB 동종이성체에 대한 DL은 결합된 염소 원자의 개수에 따라 0.04-0.07 ng/g의 범위에 있었다. 각 동족체(homolog)에 대한 DL은 mono-CBs부터 tri-CBs까지는 0.05 ng/g, tetra-CBs부터 nona-CBs까지는 0.07 ng/g 그리고 deca-CB는 0.04 ng/g이었다.

각각의 PCB 동종이성체에 대한 정량분석은 다섯 개의 측정점으로써 구한 검정곡선을 사용하였다. 이 검정곡선은 GC-MSD(gas chromatograph-mass selective detector) 시스템으로써 다섯 종류의 서로 다른 농도(1, 10, 25, 50, 100 ng/mL)를 가진 BP-MS 표준용액 2  $\mu\text{L}$ 와 일정한 양의 MBP-CG 내부표준물질로부터 구한 피이크 높이 비를 사용하여 구한 것이다.

QA를 위해 개별 동종이성체에 대해 정량 이온(quantitation ion)을 모니터하였다. 시료로부터 구한 각 동종이성체의 정량 이온과 확인 이온(confirmation ion)의 피이크 비가 기준 값의  $\pm 15\%$  이내로 일치하면 해당 동종이성체 피이크로 인정하였다. 방법 바탕시료로부터 구한 바탕 오염은 관찰되지 않았다.

회수율을 측정하기 위해  $^{13}\text{C}$ 로 표지된 동종이성체 10개가 포함된 MBP-CG 표준물(IUPAC PCB 3, 15, 31, 52, 118, 153, 180, 194, 206, 및 209)을 적용하였고 세정 과정의 효율을 점검하는 데 사용되었다.

기기분석에 사용된 장비는 Agilent 5973N mass selective detector가 장착된 Agilent 6890 기체크로마토그래프를 사용하였다. 분리에 사용된 컬럼은 DB5-MS (5% phenyl methyl siloxane) 모세관 컬럼을 사용하였다(Agilent Tech., USA; 길이 30 m, 내부 직경 0.25 mm, 필름 두께 0.25  $\mu$ m). PCBs의 정량은 전자이온화 방식에서 각각의 동중이성체에 대해 선택 이온 모니터링(SIM, selected ion monitoring)법을 적용하였으며 RF(response factor)는 내부표준물질을 사용하여 구했다<sup>13)</sup>. 자동시료주입기(Agilent 7683)로 시료 2  $\mu$ L를 주입하였으며 시료주입구의 온도는 250°C로 유지하고 비분할(splitless) 방식을 적용하였다. 오븐 온도 프로그램은 다음과 같다: 초기 온도 70°C, 30°C/min로

170°C까지, 5°C/min로 300°C까지 증가시킨 후 10분간 유지하고 마지막으로 300°C에서 3분 동안 후처리(post run) 과정을 수행하였다. 운반 기체로는 초고순도 헬륨을 사용하였으며 유속은 40 cm/sec로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PCBs 농도 및 분포특성

전국 주요 하천과 습지 19개 지점에서 2003년과 2004년에 채집한 붕어의 식용 부위(살)에 축적된 PCB의 동중이성체별 농도를 Table 2와 3에 정리하였으며 모든 데이터는 습중량(wet weight)이다. PCB 4와 10 그리고 PCB 128과 167은 동시에 용리되었지만 검출한

**Table 2.** Concentrations of PCB congeners in the muscle of crucian carp collected in 2003, ng/g wet weight. (-: below the detection limit)

IUPAC No.	site 1	site 2	site 3	site 4	site 5	site 6	site 7	site 8	site 9	site 10
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	-	-	-	0.10	0.79	-	-	0.07	-	-
49	-	-	-	0.10	0.79	-	-	0.07	-	0.08
52	-	-	0.13	0.15	1.5	0.07	-	0.12	-	0.10
70	-	-	-	0.15	1.2	0.07	0.07	0.09	-	-
74	-	-	-	-	0.79	-	-	-	-	-
87	-	-	0.07	0.09	1.1	-	-	0.07	-	-
95	-	-	0.10	0.15	1.5	0.07	-	0.10	-	0.08
99	-	-	-	0.09	0.90	-	-	0.07	-	-
101	-	-	0.14	0.23	2.5	0.11	0.07	0.16	-	0.11
105	-	-	-	0.06	0.70	-	-	-	-	-
110	-	0.07	0.14	0.20	2.3	0.12	0.07	0.14	-	0.10
118	-	0.07	0.13	0.17	2.1	0.11	0.09	0.11	-	0.10
123	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
138	-	0.18	0.32	0.42	3.4	0.16	-	0.15	-	0.21
149	-	0.10	0.15	0.29	2.4	0.08	-	0.10	-	0.14
151	-	-	0.08	0.11	0.52	-	-	-	-	-
153	-	0.18	0.32	0.50	3.2	0.15	0.11	0.16	0.07	0.25
155	-	-	-	-	0.42	-	-	-	-	0.14
157	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-	-
158	-	-	-	-	0.35	-	-	-	-	-
168	-	-	-	0.07	0.59	-	-	-	-	-
170	-	-	-	-	0.57	-	-	-	-	-
177	-	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-
180	-	-	0.10	0.23	1.2	-	-	-	-	0.12
183	-	0.07	-	0.07	0.32	-	-	-	-	-
187	-	-	0.12	0.14	0.75	-	-	-	-	0.10
<b>Total, ng/g</b>	<b>0.00</b>	<b>0.67</b>	<b>1.8</b>	<b>3.3</b>	<b>30</b>	<b>1.1</b>	<b>0.41</b>	<b>1.4</b>	<b>0.07</b>	<b>1.5</b>

By using DB-5 column, PCB 28/31, PCB 90/101, PCB 138/163 may be co-eluted, but it was not identified because PCB 31, 90, and 163 were not determined in this study.

Table 2. Continued

IUPAC No.	site 11	site 12	site 13	site 14	site 15	site 16	site 17	site 18	site 19	Congener total
28	-	-	-	-	0.16	-	-	-	-	0.16
44	-	-	-	-	0.10	-	-	-	-	1.1
49	-	-	0.10	-	0.11	0.08	-	-	-	1.3
52	0.09	0.08	-	0.07	0.15	0.12	-	-	0.07	2.7
70	-	-	-	-	0.17	-	-	-	-	1.8
74	-	-	-	0.07	0.11	-	-	-	-	0.97
87	-	-	0.12	-	0.12	0.07	-	-	-	1.6
95	-	-	0.06	-	0.19	0.09	-	-	-	2.4
99	-	-	0.14	-	0.11	0.08	-	-	-	1.4
101	0.08	0.08	0.37	-	0.29	0.13	-	-	0.07	4.4
105	-	-	-	-	0.08	-	-	-	-	0.84
110	-	0.07	0.26	-	0.27	0.16	-	-	-	3.9
118	0.07	-	0.26	-	-	0.13	-	-	0.08	3.4
123	0.08	-	-	-	0.22	-	-	-	-	0.30
138	0.11	0.08	0.63	0.12	0.50	0.23	-	-	0.15	6.6
149	0.07	0.07	0.36	-	0.38	0.12	-	-	0.07	4.3
151	-	-	0.09	-	0.15	-	-	-	-	0.95
153	0.13	0.09	0.63	0.13	0.55	0.25	-	-	0.16	6.9
155	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.56
157	-	-	-	0.19	-	-	-	0.09	-	0.43
158	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.35
168	-	-	0.09	-	0.09	-	-	-	-	0.84
170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.57
177	-	-	0.08	-	0.09	-	-	-	-	0.47
180	-	-	0.32	-	0.33	0.32	-	-	-	2.6
183	-	-	0.08	-	0.12	-	-	-	-	0.66
187	-	-	0.17	-	0.24	-	-	-	-	1.5
<b>Total, ng/g</b>	<b>0.63</b>	<b>0.47</b>	<b>3.9</b>	<b>0.58</b>	<b>4.5</b>	<b>1.8</b>	<b>0.00</b>	<b>0.09</b>	<b>0.60</b>	<b>53</b>

계 미만이었다. 분석대상 62종의 동종이성체 중 검출한 계 이상으로 나타난 27종에는 밑줄을 그어 표시하였다 : PCB 1, 3, 4/10, 8, 15, 18, 19, 22, 28, 33, 37, 40, 44, 49, 52, 54, 70, 74, 77, 81, 87, 95, 99, 101, 104, 105, 110, 114, 118, 119, 123, 128/167, 138, 149, 151, 153, 155, 156, 157, 158, 168, 169, 170, 171, 177, 178, 180, 183, 187, 188, 189, 191, 194, 199, 201, 202, 205, 206, 208, 209. 전체 19개 지점의 붕어 근육에 축적된 PCBs 총농도(이하  $\Sigma$ PCBs)는 2003년과 2004년에 각각 53 ng/g과 43 ng/g으로 나타났다. 지점별로 나타난  $\Sigma$ PCBs는 2003년과 2004년에 각각 <DL-30 ng/g과 <DL-11 ng/g, 평균은 각각  $2.8 \pm 6.8$  ng/g과  $2.2 \pm 3.1$  ng/g이었으며, 중앙값(median)은 각각 0.67 ng/g과 1.1 ng/g 이었다.

2004년에 채집한 붕어에 축적된  $\Sigma$ PCBs 값은 2003년에 채집한 붕어에 축적된 값에 비해 약간 감소하는 경향이 있지만 이것은 지점-5에서 얻어진 값(30 ng/g)이 다른 지점들로부터 구한 농도에 비해 아주 큰 값이 얻어진 데 기인한 것으로서 큰 차이는 없는 것으로 보인다. 동일 어종의 시료를 전국 29개 지점에서 1999년에 채집하여 구한 PCBs의 지점별  $\Sigma$ PCBs의 범위(0.73-32 ng/g), 평균( $8.1 \pm 8.9$  ng/g) 및 중앙값(5.8 ng/g)과 비교하면 이번 연구에서 얻어진  $\Sigma$ PCBs는 크게 감소된 것으로 나타났다<sup>14</sup>). 2003년과 2004년 붕어 시료에 축적된 평균  $\Sigma$ PCBs 2.8 ng/g과 2.2 ng/g은 스페인의 Turina 강에서 채집한 송어(common trout)와 뱀장어(European eel)로부터 검출된 평균  $\Sigma$ PCBs 6.86 ng/g(wet wt.)와 43.6 ng/g(wet wt.)보다는 크게 낮은 수준이다<sup>15</sup>). 감보

**Table 3.** Concentrations of PCB congeners in the muscle of crucian carp collected in 2004, ng/g wet weight. (-: below the detection limit)

IUPAC No.	site 1	site 2	site 3	site 4	site 5	site 6	site 7	site 8	site 9	site 10
28	-	-	-	-	0.09	-	-	0.11	-	-
44	-	-	-	0.46	0.26	-	-	0.33	-	-
49	0.08	-	0.07	0.35	-	-	-	0.49	-	-
52	-	0.19	-	0.88	0.32	-	-	0.78	-	-
70	-	-	-	-	0.18	-	-	-	-	-
74	-	-	-	-	-	-	-	0.26	-	-
87	0.08	-	-	0.24	-	-	-	0.20	-	0.09
95	-	-	-	0.28	0.18	-	-	0.28	-	-
99	0.11	0.11	-	0.34	0.11	-	-	0.44	-	0.13
101	0.21	0.43	-	1.1	0.44	-	-	1.0	0.11	0.48
105	-	0.17	-	0.76	-	-	-	0.68	-	0.45
110	0.12	0.32	-	1.0	0.57	0.07	-	1.4	0.14	0.55
118	-	-	-	0.43	-	-	-	0.26	-	0.14
123	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
138	-	0.12	0.09	1.3	0.33	-	-	0.89	-	0.24
149	-	-	-	0.88	0.11	-	-	0.56	-	-
151	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
153	-	0.27	0.19	1.3	0.48	-	-	1.0	0.07	0.23
155	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
157	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
158	-	0.45	-	-	-	-	-	0.56	-	-
168	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
170	-	0.12	-	0.47	0.08	-	-	0.29	-	-
177	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
180	-	0.18	-	0.66	0.11	-	-	0.39	-	0.09
183	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
187	-	-	0.07	0.31	-	-	-	0.24	-	-
<b>Total, ng/g</b>	<b>0.60</b>	<b>2.4</b>	<b>0.42</b>	<b>11</b>	<b>3.3</b>	<b>0.07</b>	<b>0.00</b>	<b>10</b>	<b>0.32</b>	<b>2.4</b>

By using DB-5 column, PCB 28/31, PCB 90/101, PCB 138/163 may be co-eluted, but it was not identified because PCB 31, 90, and 163 were not determined in this study.

디아 메콩강에서 채집한 24종의 어류에 축적된  $\Sigma$ PCBs의 범위는  $<0.05$ - $1.0$  ng/g(wet wt.), 평균은  $0.32 \pm 0.21$  ng/g으로서 본 연구에서 구한 농도보다 훨씬 낮다<sup>16)</sup>. 캄보디아에서 채집한 어종에 축적된 평균  $\Sigma$ PCBs는 히말라야 산맥의 티베트 고원지대의 호수에서 채집한 어종에 축적된 평균  $\Sigma$ PCBs의 평균  $0.32$  ng/g(wet wt.), 농도 범위  $0.06$ - $0.97$  ng/g(wet wt.)과<sup>17)</sup> 거의 비슷한 수준으로서 매우 낮은 값을 보이고 있다. 이러한 결과는 개발도상국에서 일반적으로 PCBs의 농도가 낮게 검출된다는 보고와 같은 경향을 보이는 것이다<sup>18)</sup>.

본 연구에서 붕어를 채집한 2년 동안  $\Sigma$ PCBs가  $10$  ng/g을 초과한 지점은 2003년에 지점-5 그리고 2004년에 지점-4 및 지점-8 등 세 곳이었다(Table 2, 3; Fig.

2). 같은 지점에서도 두 번의 채집 시기에서 큰 차이를 보이고 전체적으로 증가하거나 감소하는 데 일정한 경향이 보이지 않는다. 한편, 2003년의 지점-5와 지점-6의  $\Sigma$ PCBs에도  $30$  ng/g과  $1.1$  ng/g으로서 큰 차이가 있다. 이것은 상류지역인 지점-5에서의 PCBs 농도가 하류지역인 지점-6에 미치는 영향이 거의 없음을 보여주는 것이다. 이러한 사실은 PCBs의 물에 대한 용해도가 낮기 때문에 주변의 퇴적토나 고상 부유물질로 대부분 흡수되기 쉬운 성질을 가진 것에도 원인이 있는 것으로 보인다. 이렇게 흡수된 PCBs는 먹이사슬을 통해 생물체로 이동될 수 있다. 따라서, 붕어에서 검출된 PCBs의 발생원은 채집지점에서 가까운 지역의 영향을 크게 받는 것으로 생각된다.

Table 3. Continued

IUPAC No.	site 11	site 12	site 13	site 14	site 15	site 16	site 17	site 18	site 19	Congener total
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20
44	-	-	0.16	-	0.20	0.71	-	-	-	2.1
49	-	-	0.10	-	-	0.12	-	-	0.08	1.3
52	-	-	0.20	0.07	0.23	0.87	-	-	-	3.5
70	-	-	-	-	0.12	0.11	-	-	-	0.41
74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.26
87	-	0.09	-	-	0.08	0.09	-	-	-	0.87
95	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.80
99	-	0.08	-	-	0.10	0.10	-	-	0.07	1.6
101	0.13	0.17	0.27	-	0.28	0.35	-	-	0.11	5.1
105	-	0.13	0.20	-	0.13	0.12	-	-	0.05	2.7
110	0.28	0.27	0.31	-	0.32	0.50	-	0.09	0.11	6.1
118	-	-	-	-	0.10	-	-	-	-	0.93
123	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00
138	-	0.24	0.12	-	0.25	0.19	-	-	-	3.8
149	-	-	-	-	0.18	0.08	-	-	0.08	1.9
151	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04	0.04
153	-	0.33	0.15	-	0.33	0.23	-	-	0.03	4.6
155	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00
157	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00
158	-	0.20	-	-	-	0.07	-	-	0.15	1.4
168	-	-	-	-	-	-	-	-	0.19	0.19
170	-	0.19	-	-	0.12	-	0.12	-	-	1.4
171	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00
177	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00
180	-	0.28	-	-	0.16	0.17	0.23	0.07	-	2.3
183	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00
187	-	0.14	-	-	-	-	0.07	-	0.08	0.91
<b>Total, ng/g</b>	<b>0.41</b>	<b>2.1</b>	<b>1.5</b>	<b>0.07</b>	<b>2.6</b>	<b>3.7</b>	<b>0.42</b>	<b>0.16</b>	<b>1.1</b>	<b>42</b>

### 3.2. 동종이성체 및 동족체 분포 특성

지점별 년도별 PCB 동종이성체별 검출결과를 Table 2와 3에 정리하였고, 전체 19개 지점에서 2년 동안 검출된 동종이성체별 농도가  $\Sigma$ PCBs에 기여하는 정도를 Fig. 3에 나타내었다. PCB 153, 138, 110 및 101 등 4종이 주요 동종이성체임을 알 수 있다. 이들은 아주 미량으로 검출된 지점을 제외하면 거의 모든 지점에서 다른 동종이성체들에 비해 높은 농도로 검출되었으며 2년 동안 검출된  $\Sigma$ PCBs의 40% 이상을 차지하는 것으로 나타났다. 주요 동종이성체로 나타난 PCB 153, 138, 110 및 101 분자에서 염소 원자가 결합된 위치는 각각 22'44'55', 22'344'5, 233'46 및 22'455'이다. PCB 110을 제외한 나머지 세 동종이성체들은 벤젠 고리의

2,4,5-위치에 염소 원자가 치환되어 있으며, 이 2,4,5-위치는 어류에서 특별히 분해가 잘 되지 않는 것으로 보고된 바 있다<sup>19)</sup>. 일반적으로, PCB 153과 138은 어류에서 가장 높게 검출되는 동종이성체로 알려져 있다<sup>20-23)</sup>.

Mono-CBs부터 tetra-CBs에 속하는 동종이성체 중 PCB 28, 44, 49, 52, 70, 74 등 6종의 동종이성체만 붕어 시료에서 검출되었다. 이들 가벼운 동종이성체들은 전체 19개 지점 중 2003년에 11개 지점 그리고 2004년에 13개 지점에서 전혀 검출되지 않았거나 단 하나의 동종이성체만 0.07-0.19 ng/g 범위의 매우 낮은 농도로 검출되었다. 이들이  $\Sigma$ PCBs에서 차지하는 비율도 17%로 낮게 나타났다. Fig. 4와 5는 19개 지점에

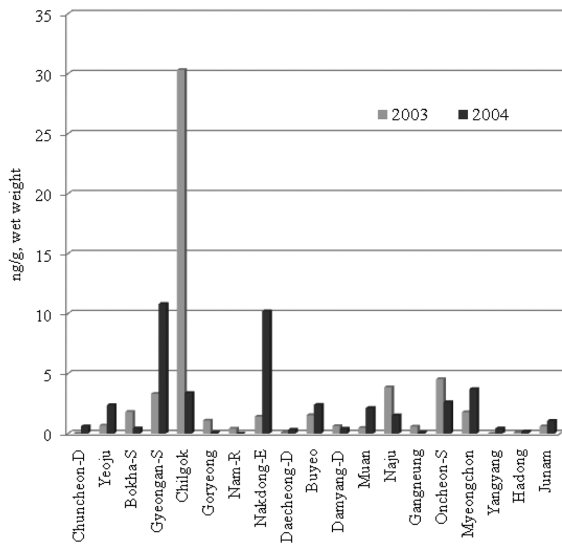


Fig. 2. Site specific total PCB levels in crucian carp.

서 구한 ΣPCBs를 동족체별로 정리한 것이다. 전체적으로 penta-CBs는 ΣPCBs의 38% 그리고 hexa-CBs는 35%를 차지하고 있어 가장 우세한 동족체임을 보여주고 있다. ΣPCBs가 아주 낮아 서로 비교하기 어려운 지점을 제외하면 거의 모든 지점에서 penta- 및 hexa-CBs가 가장 높은 비율을 보이고 있다. Penta- 및 hexa-CBs가 가장 우세한 동족체로 관찰되는 것은 우리나라의 다른 어종에서도 마찬가지로 나타난 바 있다<sup>24)</sup>.

3.3. 다른 나라 사례와의 비교

본 연구와 같이 62종의 PCB 동종이성체를 대상으로 민물고기 체내에 축적된 ΣPCBs 데이터를 발표한 자료는 구하기 어렵다. 대신 유럽연합에서 제시한 6종의 지표(indicator) 동종이성체s(IUPAC PCB 28, 52, 101,

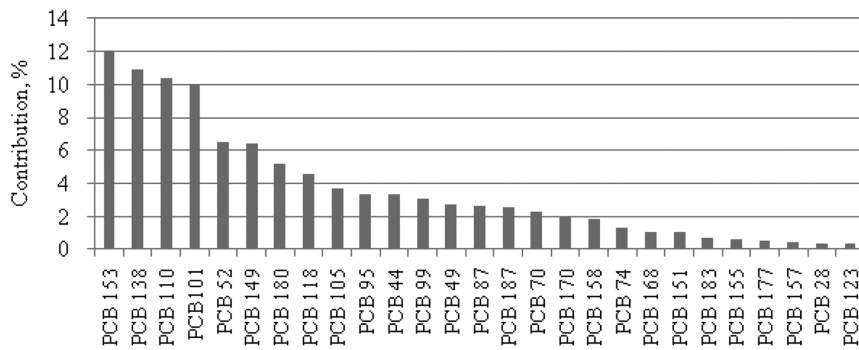


Fig. 3. Contribution of each PCB congener to the ΣPCBs (summed from the 19 sites for two years).

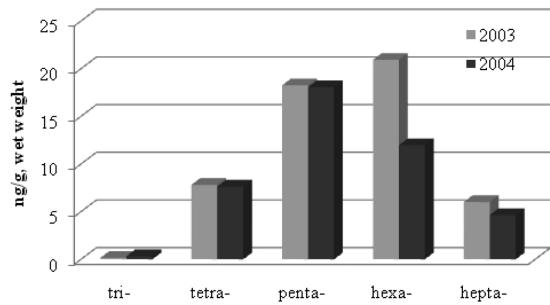


Fig. 4. Total PCB homolog levels in crucian carp for all 19 sites.

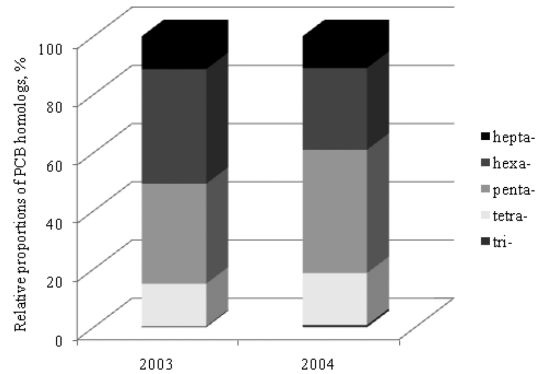


Fig. 5. Relative proportions of PCB homologs in crucian carp.

138, 153, 180)에<sup>25)</sup> 대한 ΣPCBs<sub>(6 ind.)</sub> 농도합을 비교하고자 한다. 이 지표 동종이성체는 hexa-CBs에 속하는 대표 동종이성체 2종과 나머지 tri-CBs부터 hepta-CBs까지 대표 동종이성체 1종씩을 선정하였으며 ΣPCBs의 20% 정도를 대표하는 것으로 보고 있다. 본 연구에서 나타난 지표 동종이성체 6종에 대한 농도범

위, 평균 및 중앙값은 2003년에 각각 <DL-12 ng/g,  $1.2 \pm 2.6$  ng/g 및 0.45 ng/g이고 2004년에 <DL-5.3 ng/g,  $1.0 \pm 1.4$  ng/g 및 0.28 ng/g이다. 스페인 Turina 강에서 채집한 송어 및 뱀장어에 축적된  $\Sigma$ PCBs<sub>(6 ind.)</sub>는 각각 3.7 ng/g(wet wt.) 및 27 ng/g(wet wt.)이었다<sup>15)</sup>. 같은 방식으로 미국 오대호 중의 하나인 Erie호에서 채집한 18종의 어종에서 검출된 평균  $\Sigma$ PCBs<sub>(6 ind.)</sub>는  $110 \pm 140$  ng/g(wet wt.)으로 나타났다<sup>26)</sup>. 한편 아프리카 Brundi의 Tanganyika 호수에서 채집한 7종의 어류에서 검출된 평균  $\Sigma$ PCBs<sub>(6 ind.)</sub>는  $5.0 \pm 4.5$  ng/g(wet wt.)이었다<sup>27)</sup>. 호수 내 어류라는 유사한 환경에 속하지만 산업이 고도로 발달된 환경에 속하는 Erie호 내 어류와 개발 수준이 낮은 Tananyika호 내 어류에서 검출된  $\Sigma$ PCBs 수준에는 큰 차이가 있다. 그리고 어종에 따라 검출되는  $\Sigma$ PCBs 값에 많은 차이가 있기는 하지만 우리나라 하천수에서 2003년과 2004년에 채집한 붕어 근육에서 검출된 평균  $\Sigma$ PCBs<sub>(6 ind.)</sub>는  $1.1 \pm 2.1$  ng/g으로서 대체로 낮은 수준이라 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

우리나라 주요 하천과 습지에서 서식하는 붕어를 전국 19개 지점에서 2003년과 2004년에 각각 채집하여 62종의 PCB 동종이성체에 대해 체내 축적 정도를 분석하였으며 이 중 27종의 동종이성체가 검출되었다. 개별 동종이성체의 농도 범위는 검출한계미만(<DL)으로부터 최대 3.4 ng/g(wet wt.), 지점별  $\Sigma$ PCBs는 검출한계미만(<DL)으로부터 30 ng/g이었다. 이것은 비슷한 지점에서 1999년에 채집한 동일 어종 시료에서 검출된  $\Sigma$ PCBs에 대한 농도범위, 평균 및 중앙값 등이 모두 감소된 것으로 나타났으며, 다른 나라의 경우와 비교하여도 낮은 수준이었다. PCB 153, 138, 110 및 101이 가장 높은 농도로 검출된 동종이성체였으며 이들은  $\Sigma$ PCBs의 43%를 차지하는 것으로 나타났다. Penta- 및 hexa-CBs가 가장 우세한 동족체였으며 이들은  $\Sigma$ PCBs의 73%를 차지하였다.

#### 감사의 글

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

#### 참고문헌

1. T. Colborn, D. Dumanoski, and J. P. Myers, "Our Stolen Future", 1996, p. 26, Penguin Books Ltd., New York, U. S. A.
2. B. A. Bonn, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 729-735.
3. M. T. Landi, D. Consonni, D. G. J. Patterson, L. L. Needham, G. Lucier, P. Brambilla, M. A. Cazzaniga, P. Mocarelli, A. C. Pesatori, P. A. Bertazzi and N. E. Caporaso, *Environ. Health Persp.*, **1998**, 106, 273-277.
4. F. Wania and D. Mackay, *Ambio*, **1994**, 22, 10-18.
5. H. Hung, R. Kallenborn, K. Breivik, Y. Su, E. Brorström-Lundén, K. Olafsdottir, J. M. Thorlacius, S. Leppänen, R. Bossi, H. Skov, S. Manø, G. W. Patton, G. Stern, E. Sverko and P. Fellin, *Sci. Total Environ.*, **2010**, 408, 2854-2873.
6. G. L. Daly and F. Wania, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 385-398.
7. J. H. Kang, S. D. Choi, H. Park, S. Y. Baek, S. Hong, and Y. S. Chang, *Sci. Total Environ.*, **2009**, 408, 57-63.
8. Y. Ruiqiang, Y. Wang, A. Li, Q. Zhang, C. Jing, G. Wang, P. Wang, Y. Li, and G. Jiang, *Environ. Pollut.*, **2010**, 158, 2310-2316.
9. K. Riede, "Global register of migratory species - from global to regional scales", Final Report of the R&D-Projekt 808 05 081. **2004**, p. 329, Federal Agency for Nature Conservation, Bonn, Germany, (Cited from the website: <http://www.fishbase.org/References/FBRefsummary.cfm>).
10. S. H. Man and I. J. Hodgkiss, "Hong Kong freshwater fishes", **1981**, p. 75, Urban Council, Wishing Printing Company, Hong Kong. (Cited from the website: <http://www.fishbase.org/References/FBRefsummary.cfm>).
11. U.S. EPA Method 1613 Revision B, "Tetra-Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS", **1996**.
12. NIER(National Institute of Environmental Research, Korea), "Analytical Methods of Endocrine Disrupting Chemicals", NIER, Seoul, Korea (Korean) **2002**.
13. USEPA(United States Environmental Protection Agency), "Test methods for semi volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry", EPA SW-846 Method 8270D, **1998**.
14. G. H. Jeong, D. Y. Kim, M. O. Kim, J. Y. Lee, and Y. B. Kim, *Organohalogen Compounds*, **2001**, 51, 344-347.
15. L. R. Bordajandi, G. Gomez, M. A. Fernandez, E. Abad, J. Rivera, and M. J. Gonzalez, *Chemosphere*, **2003**, 53, 163-171.
16. I. Monirith, H. Nakata, S. Tanabe, and T. S. Tana,

- Marine Pollution Bulletin*, **1999**, 38, 604-612.
17. Y. Ruiqiang, Y. Wang, A. Li, Q. Zhang, C. Jing, G. Wang, P. Wang, Y. Li, and G. Jiang, *Environ. Pollut.*, **2010**, 158, 2310-2316.
  18. K. Kannan, S. Tanabe, and R. Tatsukawa, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2673-2683.
  19. M. Zell, H. J. Neu, and K. Ballschmiter, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **1978**, 292, 97-107.
  20. O. Froeschese, R. Looser, G. M. Cailliet, W. M. Jarman, and K. Ballschmiter, *Chemosphere*, **2000**, 40, 651-660.
  21. S. Bayen, G. O. Thomas, H. K. Lee, and J. P. Obbard, J. P., *Environ. Toxicol. Chem.*, **2003**, 22, 2432-2437.
  22. D. G. Hayward and K. Hooper, *Organohalogen Compounds*, **2003**, 62, 73-76.
  23. M. M. Storelli, A. Storelli, R. D'Addabbo, G. Barone, and G. O. Marcotrigiano, *Environ. International*, **2004**, 30, 343-349.
  24. M. Im, J. Suh, K. Lee, G. Oh, S. L. Kim, I. Hwang, M. Hong, C. Kim, and D. Choi, *Organohalogen Compounds*, **2003**, 62, 97-100.
  25. Deutsches Institut Fur Normung E.V. (German National Standard)/01-May-1987, DIN 51527-1.
  26. A. Perez-Fuentetaja, S. Lupton, M. Clapsadl, F. Samara, L. Gatto, R. Biniakewitz, and D. S. Aga, *Chemosphere*, **2010**, 81, 541-547.
  27. P. Manirakiza, A. Covaci, L. Nizigiymana, G. Ntakimazi, and P. Schepens, *Environ. Pollut.*, **2002**, 117, 447-455.