

한강 물고기중 Dioxin-like PCBs의 분포 특성에 관한 연구

최응석 · 엄정훈 · 정종흡 · 엄석원 · 김민영

서울특별시 보건환경연구원 미량물질분석팀

Characteristics of Distribution of Dioxin-like PCBs in Fish from the Han-river

Yong Suk Choi, Jeung Hoon Eom, Jong Heub Jung,
Seok Won Eom and Min Young Kim

*Micro pollutant analysis team, Seoul Metropolitan Government Public Health & Environment research Institute,
Secho-Gu Yangjae-Dong 202-3, Seoul 137-130, Korea*

Dioxin-like PCBs are multimedia pollutants, which are ubiquitous in the environment at normally very low concentrations. Their main sources are chemical, industrial and combustion processes. It is important to understand their environmental behavior, such as transport, deposition, sink and degradation because of the toxicity and bioaccumulation of them. In this study, the 12 species of PCBs among the 209 species of PCBs in fish were researched and discussed. We selected one of the samples and then also analyzed PCBs level of spawn and liver of the sample and examined a degree of bioaccumulation of PCBs and possibility of handing down. The PCBs levels in carp and crusian carp muscle were 1.31 pgWHO-TEQ/g and 0.75 pgWHO-TEQ/g, respectively. In carnivorous fishes, the PCBs level of Erythroculter erythropterus Basilewsky was 3.62 pgWHO-TEQ/g, ussurian bullhead 10.85 pgWHO-TEQ/g, Korean bullhead 1.24 pgWHO-TEQ/g and Far Eastern catfish 2.92 pgWHO-TEQ/g. The PCBs WHO-TEQ value of liver and spawn in Far Eastern catfish was about 1.5times and 1.9 times as much as that of muscle respectively.

Key words : Dioxin-like PCBs, fish, bioaccumulation, pgWHO-TEQ/g.

1. 서 론

한강은 농경사회 때부터 음용수, 농업용수, 생활용수 등으로 수도 서울의 젖줄이 되어 왔다. 1960년대 산업화의 물결이 거세게 불어 서울의 도시화·공업화와 함께 한강에는 생활하수, 산업폐수 등으로 중금속, POPs (Persistent organic pollutants), 기타 유·무기 오염물질들이 한강의 수질을 서서히 악화시켰으며, 한강생태계에 많은 변화를 초래하였다.¹⁾ 어종은 급격히 감소했고, 3급수 이하에서 사는 오염내성이 강한 물고기들로 대체되었다. 1980년대부터 한강종합개발사업추진, 하수도처리장 증설, 폐수배출업소 지도단속 등을 실시하고, 1990년대부터는 한강 살리기 운동의 일환으로 습지조성, 물고기 인공 산란장 조성, 토종물고기 치어방류 등 한강을 예전의 모습으로 되찾자는 의지가 국가적 차원

에서 지원되고 있으며, 시민들의 환경에 대한 의식도 매우 높아지고 있는 것도 사실이다.²⁾ 한강은 음용·생활·산업용수로 사용될 뿐 아니라, 시민들의 여가공간으로도 아주 훌륭한 역할을 하고 있다. 최근 한강에는 많은 어종이 되살아나 1급수에서 사는 물고기들이 출현하고 있다고 한다. 그러나 아직도 가뭄 시 적조현상, 악취문제 등이 남아있고, 시민들은 아직도 한강 수질에 대한 불신을 씻지 못하고 있다. 또한 한강에 서식하고 있는 물고기들이 우리의 식탁에 올려지기에는 여전히 이·취미가 느껴지며, PCBs나 다이옥신 같은 POPs등이 생물농축 등으로 미량이지만 체내에 존재할 가능성이 있다.³⁻⁴⁾ 현재 국내에는 이러한 데이터가 아직 충분히 축적되지 않았으며, 한강 수계에 POP 물질의 연구와 관리가 절실한 실정이다.

본 연구에서는 한강에 서식하는 물고기중 6종을 선

택해 그들 조직에서 209종의 이성체를 지닌 PCBs중 2,3,7,8-TCDD와 구조가 비슷해 독성이 강한 12종의 Dioxin-like PCBs(IUPAC No. #77, #81, #105, #114, #118, #123, #126, #156, #157, #167, #169, #189) 동족체에 대해 조사하고, 산란기의 메기를 채취해 근육, 간, 알 등의 조직에서 PCBs의 오염실태를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취

2001년 1월에서 4월까지 한강 본류에서 실험대상 물고기들을 채취하였다. 물고기의 종류는 잉어(carp: 4-5년생), 붕어(crusian carp: 3-4년생), 강준치(*Erythroculter erythropterus* Basilewsky-Cyprinidae: 3-5년생), 대농갱이(ussurian bullhead: 4-5년생), 동자개(Korean bullhead-Bagridae: 3-5년생), 메기(Far Eastern catfish-Siluridae: 3-4년생) 등 총 6종이고,⁵⁾ 각각 6-7마리를 채취해 시료로 사용하였다. 잉어와 붕어를 제외한 4종은 육식성 어류였다.

2.2. 시약 및 장치

분석용 시약으로 사용한 유기용매는 잔류농약급 이상으로 아세톤, 메탄올, 톨루엔, 디클로로메탄, 헥산, 노난 등을 사용하였다. 증류수는 ELGA사의 Maxima ultra pure water로 제조된 것을 다시 헥산으로 세정해 사용하였으며, 각종 표준물질은 Cambridge Isotope Laboratories, Inc에서 제공된 검량선 표준물질(Calibration standard solution, EC-4976), 정량용 대표 표준물질(Labeled Toxics/LOC/Window Defining solution, EC-4977), 회수용 표준물질(Labeled Injection Internal Solution, EC-4979)을 각각 사용하였다. 황산은 중금속 분석용으로 특급 시약을 사용하였으며, 정제에는 실리카겔(Merck KgaA, Germany) 60~230 mesh와 Aluminium Oxide 90(Merck KgaA, Germany) 60~230 mesh를 사용하였고, 농축에는 Buchi사 Rotavapor R-134를 이용하였으며, 최종 농축에 사용된 질소농축기는 N-EVAPR™ 112를 사용하였다. 질소 가스의 순도는 99.9999%이었다. 모든 초자는 Newmactic LA2 초자 세척기를 이용하여 2회 이상 세척, 건조시킨 후, 알루미늄 호일로 잘 싸서 다른 물질이 오염되지 않도록 보관하고, 사용 전 아세톤, 디클로로메탄, 헥산으로 세정해 초자에서 발생할 수 있는 오염을 최소한으로 줄

였다.

가스크로마토그래피는 Fisons사의 GC8000 series를 이용하였으며, 컬럼은 DB-5ms(60 m×0.32 mm i.d×0.25 μm film thickness)를 사용하였다. HRMS는 Micromass사의 VG Autospec Ultima를 사용하여 분해능 15000(10% valley기준)에서 SIM(Selected Ion Monitoring)방법으로 정량 하였다.

2.3. 시료 전처리

채취한 물고기를 각각 해부하고 6종 어류 각각의 가식 부위인 근육 조직의 충분한 양을 시료로 사용하였다. 이들 시료는 분석하기 전 -25°C에서 보관되었다. 각각의 일정 양 시료를 잘게 부수고 균질하게 혼합시켰다. 각 시료에 내부표준물질로써 ¹³C₁₂-labeled PCBs를 첨가하고, 300 ml KOH-Ethanol로 12시간이상 진탕하여 어류조직을 완전히 액화 시켰다. 이 액을 헥산으로 추출한 다음 헥산층을 황산(100 ml)으로 반복 처리해 유기물을 제거하고, 증류수로 헥산층에 남아있는 이온성 화합물을 제거한다.^{4,6)} 이 헥산층은 농축과정을 거친 후 컬럼 정제를 실시한다. 정제과정에서 실리카겔은 미리 130°C에서 18시간 동안 활성화시킨 뒤 실험하기 전 데시케이터에서 30분간 방냉한 후 바로 사용하였다. 실리카겔 다층 컬럼은 아래서부터 중성(1g), 염기성(4g), 중성(1g), 산성(8g), 중성(4g), 무수황산나트륨(1g)을 차례로 충전해 헥산 150 ml를 사용, 초당 1방울의 속도로 용출 하였다. 용출액은 회전 농축기를 통해 농축하고, 알루미늄 정제과정을 거쳤다. 알루미늄은 미리 400°C에서 8시간동안 활성화시킨 뒤 130°C에서 보관 후 컬럼에 충전한다. 디클로로메탄을 헥산과 4:96으로 혼합한(4%-MeCl₂ in n-hexane) 100 ml로 초당 1방울의 속도로 유출시켜 농축한다. 순도 99.9999% 질소를 사용, 미세하게 농축하고, 용매를 노난으로 전환시킨 다음, 약 10~20 μl까지 질소 농축기로 농축한 후 회수용표준물질을 주입하고 HRGC/HRMS로 분석한다.⁸⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 근육조직에서 PCBs 농도(pg/g)

어류 중 12종의 PCBs 농도는 육식성인 대농갱이에서 약 26,000 pg/g으로 가장 높은 값을 나타냈고, 강준치 7,700 pg/g, 메기 6,600 pg/g으로 나타났다. 한편 동자개는 2,400 pg/g으로 육식성 어류 중 가장 낮은

Table 1. PCBs total concentration in fish muscle (pg/g, wet weight)

Name	Carp	crusian carp	Far Eastern catfish	Ussurian bullhead	Korean bullhead	Erythrocluter euythropterus Basilcwsky
77-TCB	11.505	14.656	23.439	97.524	5.656	39.418
81-TCB	69.779	41.932	67.813	228.813	55.624	80.349
105-PeCB	241.943	410.992	1305.282	5379.859	478.174	1299.077
114-PeCB	22.222	36.341	118.349	490.974	37.489	124.975
118-PeCB	666.338	1134.942	3753.29	14652.859	1347.692	4198.061
123-PeCB	85.944	157.579	444.999	1719.658	157.665	577.325
126-PeCB	11.391	4.701	20.136	70.746	9.043	24.639
156-HxCB	86.498	151.258	501.305	2110.922	184.604	735.338
157-HxCB	16.146	26.072	93.508	388.251	34.226	136.007
167-HxCB	90.631	67.045	242.309	981.093	84.116	379.269
169-HxCB	0	0	0	43.25	0	3.127
189-HpCB	1.373	13.066	48.978	226.878	19.031	55.651
Sum	1303.77	2058.584	6619.408	26390.827	2413.32	7653.236

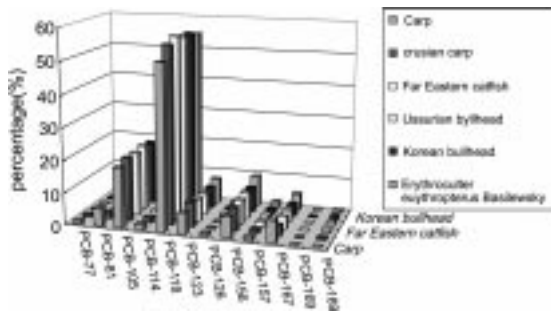


Fig. 1. The Relative abundance of PCBs in fish.

농도가 검출되었다. 초식성인 잉어에서 1,300 pg/g로 조사대상 어류 중 PCBs 농도가 가장 낮은 수치를 나타내었고, 붕어는 2,100pg/g이었다(Table 1). 이들 어류는 각 어종에 따라 PCBs농도는 큰 차이를 보였다. 그럼에도 불구하고 각 이성체의 상대적 풍부성(relative abundance)은 거의 같은 양상으로 나타났다(Fig. 1). 환경 중에 노출된 PCBs는 어류의 습성에 따라 축적정도가 달라지지만, 아가미로 흡수되어 생체 내에서 PCBs의 생농축과 생분해 배출등의 대사작용은 거의 같은 방법으로 진행됨을 알 수 있다.⁸⁾ PCBs농도의 12개 동족체 중 #169-HxCB가 가장 낮은 수준으로 나타났으며, #118-PeCB가 차지하는 비율은51.1%~56.7%로 나타났다. 이 동족체는 평균 55%에 달해 가장 높은 비율을 나타냈다. #105-PeCB는 17.0%~20.4% 평균 19.0%였다. 이 두개의 동족체가 12종의 총농도에 미치는 영향은 74%에 달했다.

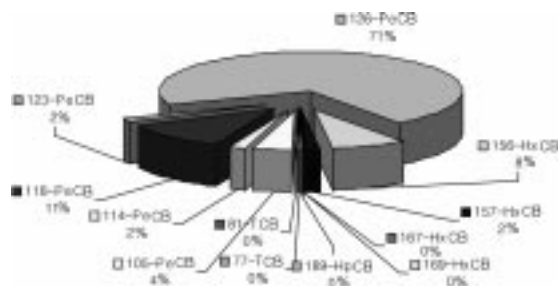
3.2. 근육조직에서 WHO-TEQ 값

어류의 근육조직에서의 PCBs WHO-TEQ 값은 WHO에서 정한 독성등가계수로 산정한 농도로 어류를 섭취 했을 때 포식자나 인류에게 직접적인 독성도를 나타내는 농도이다.^{9,10)} 육식성 어류인 강준치, 대농갱이, 동자개, 메기 등에서 초식성인 잉어나 붕어에서 보다 PCBs TEQ 값은 더 높게 나타났다. 육식성인 어류에서는 강준치 3.62 pgWHO-TEQ/g, 대농갱이10.85 pgWHO-TEQ/g, 동자개 1.24 pgWHO-TEQ/g 그리고 메기에서는 2.92 pgWHO-TEQ/g으로 나타났다(Table 2). 초식성인 잉어와 붕어의 근육조직에서는1.31 pgWHO-TEQ/g, 0.75 pgWHO-TEQ/g으로 잉어에서 더 높은 결과를 나타냈는데, PCBs 농도(pg/g)에서 붕어가 잉어 PCBs농도 보다 높은 결과였던 것과는 반대되는 현상이었다. 잉어에서는 붕어보다 PCBs 12종 중 독성등가계수가 높은 동족체의 농도 즉 126-PeCB가 약 2.4배 높게 나타났다. Pavel Gregor¹¹⁾에 의하면 민물어류의 TEQ 값에 가장 큰 영향을 주는 PCB 동족체는 #126, #156, #118이었다. Table 2에서도 이 세종의 동족체가 TEQ 값의 90%를 차지하고 있는 것을 볼 수 있다.

총농도에서 118-PeCB가 약 55%를 차지했는데 WHO-TEQ 값에는 약 11%로 비교적 작은 영향을 미치고 있었고, PCB-126은 총농도의 0.4%에 지나지 않았지만 TEQ 값의 71%를 차지하고 있다. 또한 non-ortho-PCBs인 #77, #81, #126, #169가 TEQ 값의 69%를 차지하고 mono-ortho-PCBs가 31%를 차지해

Table 2. PCBs level in fish muscle(WHO-TEQ pg/g, wet weight)

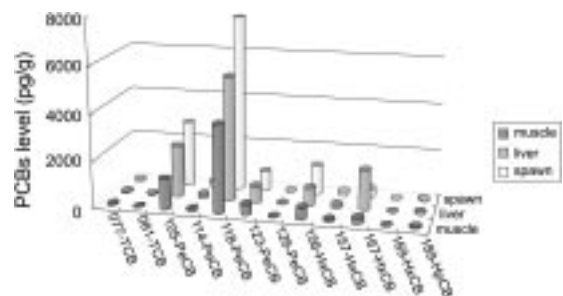
Congeners	Carp	crusian carp	Far Eastern catfish	Ussurian bullhead	Korean bullhead	Erythroculter euythropterus Basilcwsky
77-TCB	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01
81-TCB	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
105-PeCB	0.02	0.04	0.13	0.54	0.05	0.13
114-PeCB	0.01	0.02	0.06	0.25	0.02	0.06
118-PeCB	0.07	0.11	0.37	1.47	0.13	0.42
123-PeCB	0.01	0.02	0.04	0.17	0.02	0.06
126-PeCB	1.14	0.47	2.01	7.07	0.9	2.46
156-HxCB	0.04	0.08	0.25	1.06	0.09	0.37
157-HxCB	0.01	0.01	0.05	0.19	0.02	0.07
167-HxCB	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
169-HxCB	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03
189-HpCB	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01
Sum	1.31	0.75	2.92	10.85	1.24	3.62

**Fig. 2.** The mean of relative abundance in fish muscle (WHO-TEQ value).

non-ortho-PCBs가 TEQ 값에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다(Fig. 2).

3.3. 메기의 부위에 따른 PCBs 농도 분포

메기의 조직에서 PCBs 농도는 근육에서 약 6,600 pg/g, 간에서는 11,000 pg/g, 알에서는 14,000 pg/g이 검출되었다(Fig. 3). PCBs 농도를 WHO-TEQ 값으로 환산하면 근육에서 2.92 pgWHO-TEQ/g, 간에서는 4.5 pgWHO-TEQ/g, 알에서는 5.4 pgWHO-TEQ/g으로 각각 간은 근육의 1.5배, 알은 근육의 1.9배를 나타냈다. 2,3,7,8-TCDD와 비슷한 평면구조의 PCBs는 체내로 들어오면 즉시 Ah-receptor에 결합하고, 지방조직에 축적된다.¹²⁻¹⁴⁾ PCBs가 체내로 들어와 대사 과정에서 각 조직의 지방에 축적되는데, 근육보다 간이나 알에 많은 양이 농축되는 것을 알 수 있다. 이러한 경향으로 비추어볼 때 어류의 모체에서 다음 세대로 PCBs가 전이될 가능성이 있음을 나타내고 있다.^{3,4)}

**Fig. 3.** PCBs congeners in Far Eastern catfish.

4. 결 론

1. 12개의 이성체 PCBs의 총농도는 1,304pg/g~26,391pg/g로 나타났고, 105-PeCB가 19%, 118-PeCB가 55%를 차지하고 있어 이 두 congeners가 총농도의 79%를 차지하고 있다.

2. 잉어와 붕어의 근육조직에서의 PCBs는 각각 1.31 pg-TEQ/g, 0.75 pg-TEQ/g, 이었고, 강준치 3.62 pg-TEQ/g, 대농갱이 10.85 pg-TEQ/g, 동자개 1.24 pg-TEQ/g 그리고 메기에서는 2.92 pg-TEQ/g으로 나타나, 초식성인 잉어나 붕어에서보다 육식성인 강준치, 대농갱이 등에서 PCBs의 농도가 높았다.

3. 메기에서의 WHO-TEQ값은 근육 2.92 pg WHO-TEQ/g, 간 4.5 pg WHO-TEQ/g, 알 5.4 pg WHO-TEQ/g 이었다. 대사 과정에서 PCBs가 체내로 들어온 후 근육보다는 간이나 알에 더 많이 축적되는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 서울특별시, “환경백서”, 1999, 96-143, 197-241.
- 2) 환경부, “환경백서”, 2001, 421-426.
- 3) European Commission DG Environment, UK Department Environment, Transport and the Regions (DRTR), Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data, Task2-Environmental Levels, and Task3-Environmental Fate and Transport, 1999.
- 4) 김종국, 대한환경공학회지, 1997, 19(5), 569-580.
- 5) 최기철, 전상린, 김익수, 손영목, “Colored illustrations of the freshwater fishes of Korea”, 향문사, 1990, 29-152.
- 6) urunthachalam Kannan, John P. Giesy, Standard operating procedure, Extraction and Analysis of PCBs and Non-ortho Coplanar PCBs in Biological Matrices, Ver. 1.1, 1998, 1-17.
- 7) U. S. EPA method 1668, Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS, 1999.
- 8) 국립환경연구원, “특정유해물질검사”, 1996, 47-86.
- 9) Robert W. Gale, Janes N. Huckins, Jimmie D. Petty, Paul H. Peternan, Lisa L. Williams, Douglas Morse, Ted R. Schwartz, Donald E. Tillitt, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, 178-187.
- 10) Susan Y. Huestis, Mark R. Servos, D. Michael Whittle, Michael Van Den Heuvel, D. George Dixon, *Environmental. Toxicology and Chemistry*, 1997, 16, 154-164.
- 11) Pavel Gregor, Hana Hahsloa, Vladimir Kocourek and Hacob de Boer, Quality assurance in planar PCBs analysis validation of the method and results from freshwater fish analysis, DIOXIN 2000, 2000, 45, 134-137.
- 12) L. Muller, F. Meugebauer, H. Fromme, Levels of coplanar and non-coplanar polychlorinated biphenyls (PCBs) in eel and sediment samples from Berlin/Germany, 1999, 43, 397-400.
- 13) Youn-Seok Kang, Toru Taniuchi, Shigeki Masunaga, Junko Nakanishi, Temporal Trends of PCDDs/DFs and Dioxins-Like PCBs in Preserved Fish Samples from 1953 to 1999, DIOXIN 2000, 2000, 46, 318-321.
- 14) T. M. Kolic, K. A. MacPherson, E. J. Reiner, T. Gobran and A. Hayton, A comparison of TEQ contributions from chlorinated dioxins, furans and dioxin-like PCBs in Great Lakes fish, 2000, 46, 562-565.