

# 西湖의 水質, 底泥土, 붕어中 Polychlorinated Biphenyls 및 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留評價

朴 昌 奎\*·黃 乙 詰\*

(1982년 11월 15일 접수)

## Evaluation of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Insecticide Residues in Waters, Sediments and Crucian Carps in Soho Lake

Chang Kyu Park\* and Eul Chul Hwang\*

### Abstract

Environmental samples contaminated with elemental sulfur(waters 22, sediments 20, crucian carps 19) collected from Soho Lake during the period of Sep. 1981 to Apr. 1982 were analyzed for polychlorinated biphenyls(PCBs) and organochlorine insecticides by GLC-ECD.

Elemental sulfur was found to interfere in the residue analysis of environmental samples and the sulfur was eliminated, prior to analysis, with copper powder. PCBs residues in Soho lake were temporarily characterized as Aroclor 1254 and were analyzed at minimum detectable quantity of 0.04 ng by derivatizing PCBs to decachlorobiphenyl(DCB).

PCBs were positively detected in all samples and its residue levels in waters, sediments, and crucian carps were 0.015~0.15 ppb, 0.038~0.088 ppm and 0.091 ppm, respectively. The residue levels of PCBs in all samples but sediments at central and outlet site of the lake were higher than those of total p,p'-DDT.

The residue levels of PCBs in waters varied with inlets, i.e. those at right inlet site were three times of those at left inlet site. The main source of PCBs residues in the environmental samples of Soho Lake was not evident by present work.

### I. 序 論

Polychlorinated biphenyls(PCBs)은 1930년에 개발된 후 現在 大量生産되어 可塑劑, 絕緣體, 熱傳導液, 防水劑, 防炎劑 등으로 광범위하게 사용되고 있다<sup>(1)</sup>. PC-

Es는 여러 化合物의 混合體이며 毒性이 강한 chlorinated dibenzofurans等<sup>(2)</sup>의 不純物을 含有하기 때문에 毒性을 把握하기 어려우나, DDT等 有機鹽素系 殺虫劑의 毒性에 비해 1/4~1/5<sup>(3)</sup>인 것으로 알려졌다. PCBs는 哺乳類 및 鳥類에서 胚에 影響을 주어 繁殖力을 저하시키며 특히 鳥類에서는 産卵率 低下 및 卵殼 薄層化

\*서울대학교 農科大學 (College of Agriculture, Seoul National University, Suwon 170, Korea)

등을 유발하는 것으로 알려졌다<sup>(3)</sup>.

Jensen(1966)<sup>(4)</sup>이 PCBs殘留를 처음 報告한 후 산업이 發達한 유럽 및 北美에서 1970年代 初에 이미 그 殘留가 問題化되었으며 現在는 全世界의 生態界<sup>(5)</sup>에 확산되었고 그 殘留水準은 DDT의 殘留水準을 증가해 가는 實情이다<sup>(6,7)</sup>. 國內에서 環境試料中 PCBs殘留評價 試도는 1975年 宋等<sup>(6)</sup>이 魚貝類 18點을 對象으로 수행한 바 있었으나 分析法에 대한 記述이 미흡하였다. 그 후 朴等<sup>(7)</sup>이 1980年 産業廢水가 흐르는 底泥土(sediments)를 對象으로 PCBs 및 有機鹽素系 殺虫劑를 檢索하였으나 PCBs의 殘留는 確認할 수 없었다. 水原隣近 貯水池 및 養魚場에서 1981年 해빙기에 群死한 붕어 및 底泥土를 採取하여 農藥의 殘留成分을 조사하던 중 PCBs의 殘留를 確認하였으며 아울러 底泥土中의 元素黃이 PCBs 및 農藥의 GLC-ECD 및 FPD(P mode 및 S mode) 分析에 심하게 干涉하는 것을 發見하였다.

底泥土, 土壤, 水質 등 環境試料中 黃(元素黃 및 有機黃化合物)은 地殼의 黃化鐵, 農業 및 工業의 인 使用, 化石燃料의 消費 등에 緣由하는 것으로 알려졌<sup>(8)</sup>. 主干涉物인 元素黃의 제거는 column chromatography, 分配法 등의 物理的 方法으로는 어려우며 元素黃 含有試料에 copper powder나 Raney nickel, Raney copper 등의 금속을 加해 元素黃을 sulfide 형태로 轉換시키는 化學的 方法에 의존하게 된다<sup>(9)</sup>.

PCBs 分析法은 有機鹽素系 殺虫劑와 유사한 것으로 대부분의 경우, 環境試料中 PCBs殘留分의 chromatogram 樣相과 비슷한 PCBs標準品의 그것을 비교하여 主된 peak(s)의 높이나 면적을 分析基準으로 삼는다. 그러나 이러한 접근은 1) 環境中에 노출된 PCBs殘留分의 構成成分 組成比의 變化 2) 낮은 分析感度 3) baseline補正의 어려움 등의 短點이 指摘되고 있다<sup>(9)</sup>. 最近에는 PCBs의 여러 構成成分을 單一誘導體로 轉換시키는 方法 즉 脫鹽素化法과 perchlorination法이 提案되었다<sup>(9,10)</sup>. 前者의 경우, 脫鹽素化된 生成物은 炭化水素이므로 GLC 分析感度が 낮은 반면, 後者의 경우, 生成物이 decachlorobiphenyl(DCB)이므로 分析感도가 높은 長點이 있다<sup>(9,10)</sup>.

本 試驗에서는 1981年 9月~1982年 4月 사이에 水原所在 西湖에서 採取한 水質, 底泥土 및 붕어를 對象으로 元素黃을 제거하여 PCBs 및 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留量을 評價하였으며, 西湖의 流入口, 中央 및 流出口別 殘留水準을 검토하여 PCBs 汚染源을 밝히고자 하였다.

## II. 材料 및 方法

### 1. 試藥

本 試驗에 使用한 溶媒中 acetone, ethyl ether, petroleum ether, chloroform은 和光(日本)이나 關東(日本)의 EP級을 再蒸溜한 것을, hexanes는 Fisher(USA)의 H-300 pesticide grade(isomeric mixture)를 使用하였다. 一般試藥은 HCl(關東, EP), 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(關東, EP)를 ether로 세척), Florisil(Floridin, 60/80 mesh, 130°C에서 24時間 以上 活性化 後 건조기에 4~6時間 보관), SbCl<sub>5</sub>(關東, EP), copper powder(關東, EP) 및 sulfur(Jean Vivandon, USP)였다. 標準農藥은 α-BHC (Analabs Inc), γ-BHC(Merk), aldrin(Shell), dieldrin (Shell), heptachlor (Velsicol), heptachlor epoxide (Velsicol), α-, β-endosulfan(Polyscience) 및 p, p'-DDD, p, p'-DDT(Analabs Inc)였다. 標準 PCBs는 Aroclor 1242, Aroclor 1254 및 Aroclor 1260(Monsanto)였으며 標準 DCB는 Berg等<sup>(10)</sup>의 方法에 따라 合成한 것을 再結晶하여 使用하였다.

### 2. 使用機器

Gas liquid chromatograph : Tracor 222로 電子捕獲檢出器 附着

抽出用 column : 22 mm(id)×600 mm. Teflon cock가 附着된 초자관

精製用 column : 10 mm(id)×600 mm 초자관

Kuderna-Danish 濃縮器 : 500 ml 容量

### 3. 試料의 調製

西湖의 위치 및 試料採取地點은 Fig. 1과 같다. L地點은 産業廢水, 農業灌溉用水의 流入口며, R地點은 産業廢水, 農業灌溉用水, 都市下水의 流入口며, C地點은 湖水의 中央地點이며 O地點은 湖水의 流出口다. 試料의 採取 時期 및 點數는 Table 1과 같다.

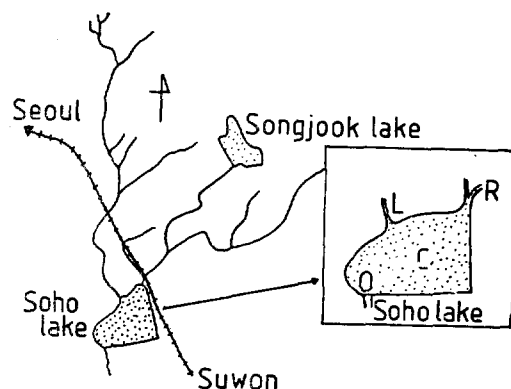


Fig. 1. Location of Soho Lake and sampling sites

**Table 1. Details of environmental samples collected from Soho Lake**

| Sample        | Sampling site | Date of sampling                                | No. of samples   |
|---------------|---------------|---|--|
| Waters        | L,R,C and O   | Monthly collection from Nov. 1981 to Apr. 1982* | 22 (5 samples/site)  |
| Sediments     | L,R,C and O   | 11/30/81  | 20 (5 samples/site)  |
| Crucian carps | Soho Lake     | Collection from Sep. 1981 to Mar. 1982          | 5 ( 7~ 9 cm)<br>5 (11~15 cm)<br>5 (16~20 cm)<br>4 (21~25 cm) |

\*Water samples at C site were not collected in Jan. and Mar. 1982

1) 水質 (waters)

每月 L,R,C,O地點에서 수집 1 m 미만의 表面水를 土壤微細粒子, 藻類 등 부유물질을 여과하지 않고 4L 容量 Winchester병에 採取, 즉시에 分析하였다.

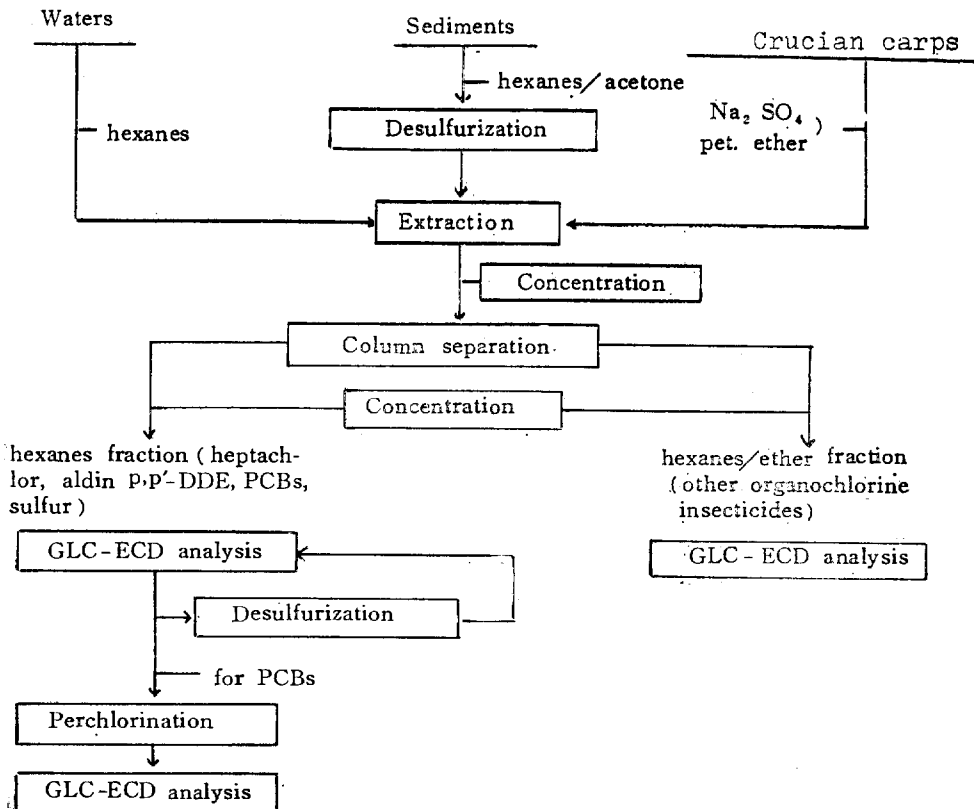
2) 底泥土 (sediments)

1981年 11月에 L,R,O地點에서 auger로 10 cm 길이까지의 底泥土를 地點當 5點씩 採取하였으며 C地點에

서는 本 實驗室에서 고안한 기구로 湖水의 바닥을 掘어 5點을 採取하였다. 試料를 알루미늄박지 위에서 陰乾시켜 地點別로 混合하여 2 mm 체를 통과한 것을 供試試料로 하였다.

3) 붕어 (crucian carp, *Carassius auratus*)

湖水전역에서 試料를 採取하였으며, 採取試料는 알루미늄박지로 싼 다음 비닐로 포장하여 分析時까지



**Fig. 2. Experimental procedures prior to GLC-ECD analysis**

-10°C에서 보관하였다. 분석직전에 體長別 또는全體, 筋肉, 內臟, 아가미등 部位別로 細分하여 供試試料로 하였다.

4. 試料의 抽出

1) 水質

Miles等<sup>(11)</sup>의 方法에 따라 抽出하였다.

2) 底泥土

Chau等<sup>(12)</sup>의 方法에 準하여 抽出하였다.

3) 붕어

Erney<sup>(13)</sup>의 方法에 따라 抽出하여 petroleum ether 殘液을 完全히 除去한 後 hexanes 5~10 ml로 抽出物을 溶解시켰다.

5. 精製 및 PCBs의 分離

試料의 抽出液을 5~10 ml로 濃縮하여 Reynolds<sup>(1)</sup>의 方法에 따라 抽出物을 精製, PCBs를 分離하였다.

6. 脫元素黃

底泥土의 경우 Chau等<sup>(12)</sup>의 方法에 따랐으며, 水質 및 붕어의 경우, GLC-ECD 分析時 黃에 의한 干涉이 관찰되었을 때에만, GLC-ECD 分析用 hexanes 溶出分劃에 copper powder 50~80 mg을 加하여 밀폐시킨 후 80~90°C 수욕조에서 30分間 反應시켜 元素黃을 제거하였다.

7. PCBs 殘留分의 perchlorination

Crist等<sup>(14)</sup>의 方法에 따라 PCBs를 DCB로 轉換시켜 Florisil column chromatography로 精製하지 않고 직접 GLC-ECD로 分析하였다.

試料의 抽出, 精製 및 GLC-ECD 分析까지의 全 過程을 要約하면 Fig. 2와 같다.

8. 回收率

水質 3 L, 底泥土 10 g, 붕어 5 g에 0.01~0.04 ppm 標準農藥混合液 및 1 ppm 標準 PCBs液 (Aroclor 1254)을 各各 5 ml씩 처리하여 1日間 放置한 後 本 實驗法에 의해 分析, 그 回收率을 구하였다.

9. GLC分析

GLC分析條件은 Table 2와 같다. OV-1 column은 定量에, SE-30 및 SE-30/QF-1 column은 確認에 利用하였다. 定量은 peak의 높이를 基準으로 하였다.

Table 2. GLC parameters for PCBs, organochlorine insecticides and DCB\*

| Parameter                | PCBs & organochlorine insecticides                                      |
|--------------------------|---|
| Detector                 | Ni-63 ECD   |
| Column                   | 1.8 m×0.6 cm (od) U-tube glass column                                   |
| Racking material         | 3% OV-1, 5% SE-30 & 5% SE-30 /5% QF-1 on Chromosorb W, HP (80~100 mesh) |
| Temperature              | injection port 230°C, column oven 200°C, detector block 275°C           |
| N <sub>2</sub> flow rate | carrier 70 ml/min<br>scavenger 20 ml/min                                |
| Sensitivity              | 3.2×10 <sup>-9</sup> afs  |

\*DCB; the same as those for PCBs & organochlorine insecticides except packing material (2.5% OV-1) and column oven temperature (240°C)

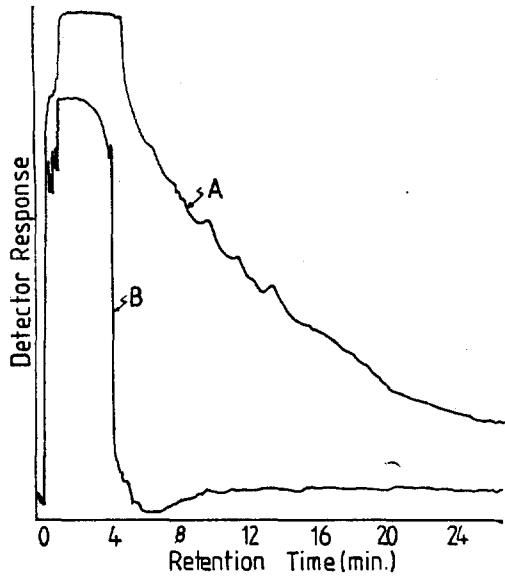
III. 結果 및 考察

1. PCBs와 有機鹽素系 殺虫劑의 分離

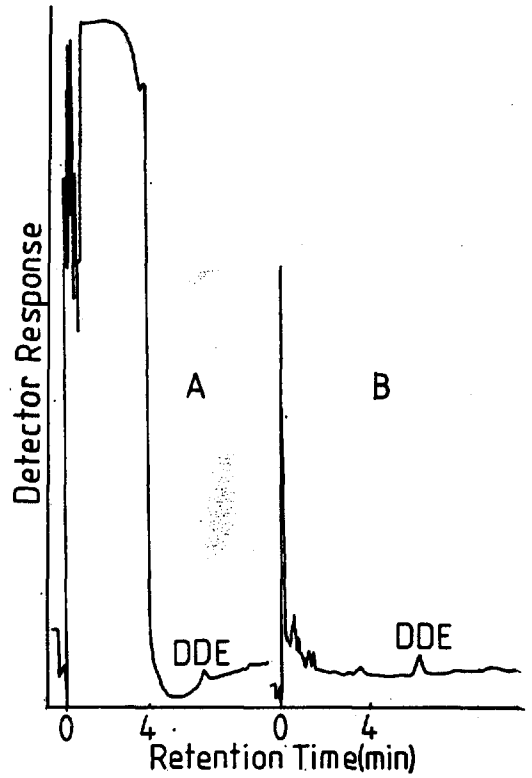
Florisil column chromatography로 hexanes分劃에는 heptachlor, aldrin, p, p'-DDE, 元素黃 및 PCBs(Aroclor 1254)가 溶出되었고, hexanes/ether 1:1(v/v)分劃에는 α-BHC, γ-BHC, heptachlor epoxide, dieldrin, α-endosulfan, β-endosulfan, p, p'-DDD 및 p, p'-DDT가 溶出되었다. 이는 朴等<sup>(7)</sup> 및 Reynolds<sup>(1)</sup>의 結果와 一致하였다.

2. 元素黃에 依한 干涉과 脫黃

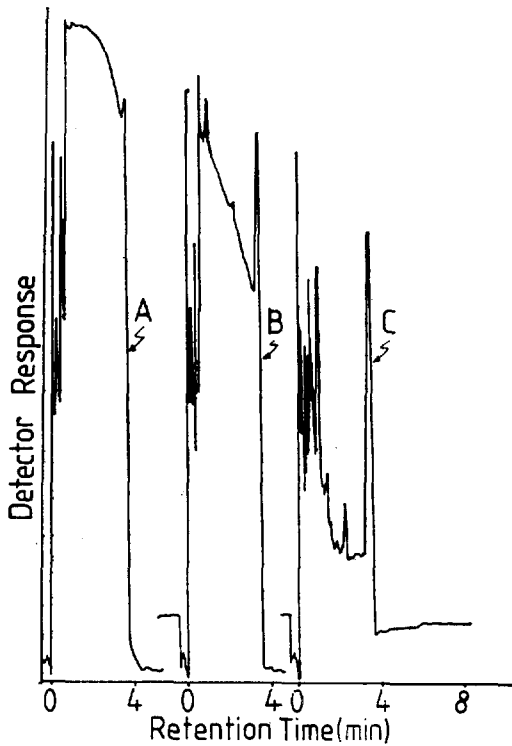
底泥土 抽出液의 hexanes分劃의 한 chromatogram의 例는 Fig. 3과 같다. Fig. 3.A는 hexanes分劃의 1/4 濃縮液을 그대로, Fig. 3.B는 同濃縮液을 稀釋하여 (20~40倍) 얻은 chromatogram으로 hexanes分劃中에는 分析에 干涉하는 不純物이 存在함을 알 수 있었다. 이 不純物은 FPD의 sulfur mode에서 陽性을 보였을 뿐만 아니라 注入量을 달리하는 元素黃의 chromatogram (Fig. 4)과의 對照, 그리고 文獻<sup>(8,15)</sup>등을 根據로 元素黃으로 判斷되었다. 本 試驗에서 元素黃의 干涉은, 微弱하나, 水質試料의 一部에서도 관찰되었다. copper powder에 依한 脫黃效果는 Fig. 5, Fig. 6과 같다. 底泥土 및 水質 抽出液의 效果의인 脫黃으로, aldrin, p, p'-DDE 및 PCBs成分의 分析이 可能하였다. 低水準의 元素黃은 chromatogram上에서 몇개의 peak로 構成되는 獨特한 chromatogram 樣相을 보여주므로 同一한



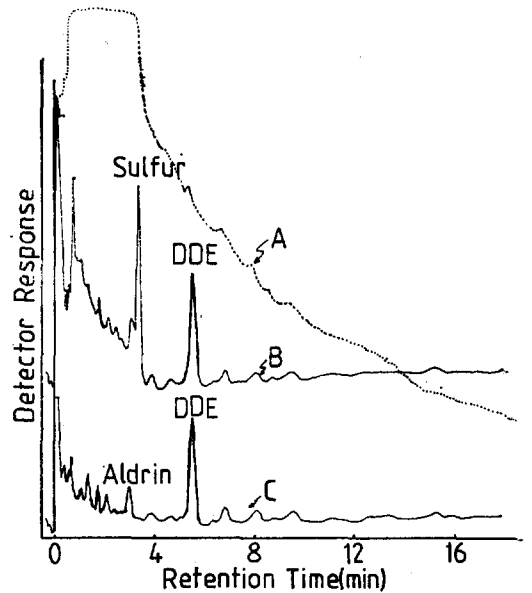
**Fig. 3. Typical chromatograms of sediment extracts**  
 A : not diluted  
 B : diluted to 20~40 fold



**Fig. 5. Chromatograms of water extracts**  
 A : before desulfurization  
 B : after desulfurization



**Fig. 4. Chromatograms of standard elemental sulfur**  
 A : 500 ng, B : 100 ng, C : 20 ng

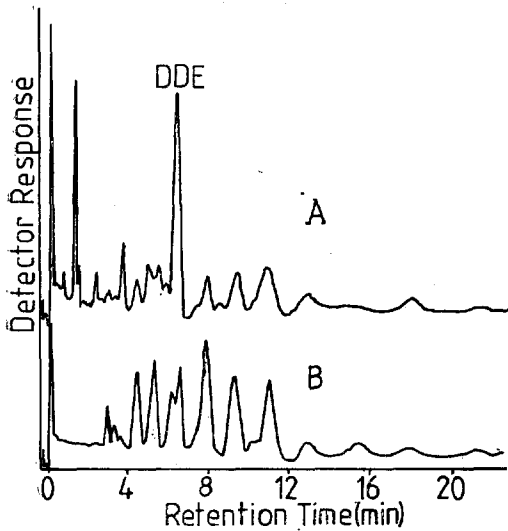


**Fig. 6. Chromatograms of sediment extracts.**  
 A : before desulfurization  
 B : after partial desulfurization  
 C : after complete desulfurization

retention time을 갖는 農藥이나 PCBs로 誤認할 可能性이 있다. 따라서 底泥土 등의 環境試料 分析時 元素黃의 存在如否를 먼저 조사하여야 한다. 濃縮된 抽出液에 copper powder나 Raney nickel 등을 加하여 化學的으로 脫黃시킬 때 黃含有 農藥의 分解가 일어날 수 있다는 報告가 있으나<sup>(8)</sup>, 本 試驗에서는 黃含有 農藥인 endosulfan의 分解는 觀察되지 않았으며, 다른 農藥 및 PCBs의 分解도 觀察되지 않았다.

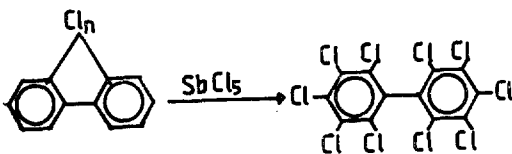
**3. PCBs 殘留分의 perchlorination**

西湖의 環境試料에서 抽出되는 PCBs殘留分의 chromatogram樣相은 Fig. 7에서 Aroclor 1254의 그것과



**Fig. 7. Comparison of chromatographic pattern**  
 A : fish extracts  
 B : standard Aroclor 1254

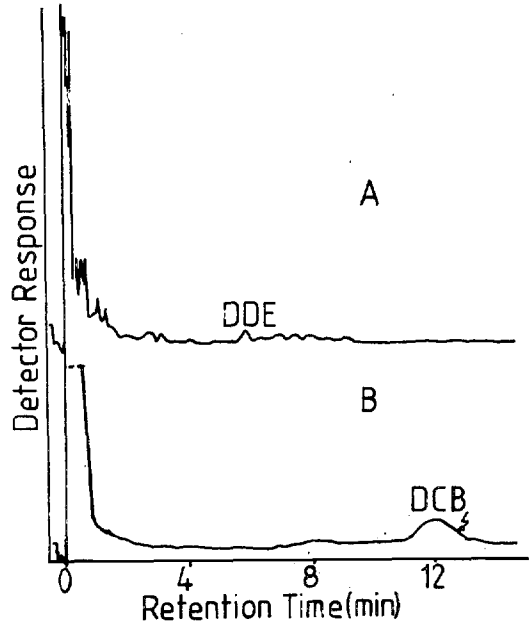
유사하였으므로 本 實驗에서는 Aroclor 1254를 reference로 하여 PCBs를 分析하였다. Aroclor 1254가 10 ng ~5 μg 水準에서 SbCl<sub>5</sub>에 依해 DCB로 轉換되는 率은 95~104%였다. Trotter等<sup>(9)</sup>과 Huckins等<sup>(10)</sup>은 PCBs가 低水準일때 bromine과 DCB로 汚染된 SbCl<sub>5</sub>가 perchlorination에 依한 PCBs分析에 制限因子라고 報告하



n : number of chlorine

**Fig. 8. Perchlorination of PCBs to DCB**

였으나, 本 試驗에 使用한 SbCl<sub>5</sub>에는 bromine이나 DCB 등의 汚染物質은 觀察되지 않았다. Fig. 8에서, DCB로 轉換된 PCBs에, 平均鹽素數 5개인 Aroclor 1254와 鹽素數가 10개인 DCB의 分子量 比率 326.4/499에서, conversion factor 0.65를 適用하여 PCBs를 定量하였다<sup>(17)</sup>. 分析이 어려운 低水準의 PCBs殘留分의 個別成分을 ECD에 예민한 DCB로 perchlorination시킴으로써 PCBs分析이 可能하였던 例는 Fig. 9와 같다. 이와 같



**Fig. 9. Chromatograms of water extracts**  
 A : before perchlorination  
 B : after perchlorination  
 (refer to Table 2 for GLC parameters)

이, perchlorination 시킴으로써 0.04 ng의 高感度로 PCBs의 定量 및 確認이 可能하였다. hexanes分割에 溶出되는 p, p'-DDE를 비롯한 有機鹽素系 化合物도 鹽素化反應이 觀察되었으나 DCB分析에는 干涉하지 않았다. hexanes分割에 油脂의 含量이 많으면, SbCl<sub>5</sub>添加로 內容物은 자주빛으로 變하였을 뿐 아니라 DCB peak 前後에서 干涉이 일어났으며, 심한 경우는 별도의 Florisil column chromatography精製가 필요하였다.

**4. 回收率**

PCBs 및 有機鹽素系 殺虫劑의 回收率은 Table 3과 같다. 殘留分析時 回收率 補正은 하지 않았다.

**Table 3. Recovery of PCBs and organochlorine insecticides from environmental samples\***

| Samples       | Recovery(%)** |               |               |                       |                      |             |                |        |          |           |           |           |
|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------|----------------------|-------------|----------------|--------|----------|-----------|-----------|-----------|
|               | PCBs          | $\alpha$ -BHC | $\gamma$ -BHC | $\alpha$ -Endo sulfan | $\beta$ -Endo sulfan | Hepta chlor | Hepta. epoxide | Aldrin | Dieldrin | p, p'-DDD | p, p'-DDE | p, p'-DDT |
| Waters        | 97            | 98            | 100           | 98                    | 100                  | 67          | 102            | 100    | 105      | 105       | 98        | 102       |
| Sediments     | 91            | 94            | 95            | 93                    | 96                   | 65          | 94             | 97     | 95       | 103       | 95        | 95        |
| Crucian carps | 91            | 90            | 88            | 85                    | 91                   | 61          | 90             | 86     | 90       | 92        | 90        | 88        |

\*average of duplicates

\*\*spiking level: 0.016~0.5 ppm for organochlorine insecticides, 1.6 ppb~0.5 ppm for PCBs

**Table 4. Residues of PCBs and organochlorine insecticides in crucian carps (on fresh weight basis)**

| Size(cm) | Organs  | Residues in $\mu$ g/g (ppm) |               |               |                       |                      |           |           |           |           |  |
|----------|---------|-----------------------------|---------------|---------------|-----------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|
|          |         | PCBs                        | $\alpha$ -BHC | $\gamma$ -BHC | $\alpha$ -Endo sulfan | $\beta$ -Endo sulfan | Diel drin | p, p'-DDD | p, p'-DDE | p, p'-DDT |  |
| 7~9      | Whole   | 0.12                        | 0.003         | 0.006         | ND*                   | 0.001                | 0.003     | 0.003     | 0.014     | 0.024     |  |
|          | Muscle  | 0.015                       | 0.002         | 0.003         | ND                    | ND                   | ND        | T**       | 0.003     | 0.012     |  |
| 11~15    | Viscera | 0.28                        | 0.002         | 0.003         | ND                    | ND                   | T         | 0.001     | 0.014     | 0.013     |  |
|          | Gills   | 0.19                        | 0.003         | 0.004         | ND                    | ND                   | T         | 0.001     | 0.053     | 0.027     |  |
|          | Muscle  | 0.047                       | 0.003         | 0.004         | ND                    | ND                   | 0.002     | T         | 0.004     | 0.020     |  |
| 16~19    | Viscera | 0.32                        | 0.004         | 0.004         | 0.002                 | 0.002                | 0.004     | 0.004     | 0.035     | 0.016     |  |
|          | Gills   | 0.23                        | 0.005         | 0.005         | ND                    | ND                   | 0.003     | T         | 0.040     | 0.020     |  |
|          | Muscle  | 0.031                       | 0.003         | 0.003         | T                     | T                    | 0.001     | 0.002     | 0.005     | 0.021     |  |
| 20~25    | Viscera | 0.36                        | 0.004         | 0.006         | T                     | T                    | 0.008     | 0.012     | 0.035     | 0.032     |  |
|          | Gills   | 0.32                        | 0.005         | 0.004         | T                     | T                    | 0.001     | 0.002     | 0.052     | 0.032     |  |

\*not detected

\*\*trace (<0.001 ppm)

**5. 붕어中 PCBs 및 農藥의 殘留水準**

붕어의 體長 및 部位別 PCBs 및 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留水準은 Table 4와 같다. 檢出頻度가 높은 成分은 PCBs,  $\alpha$ -BHC,  $\gamma$ -BHC, dieldrin, p, p'-DDE 및 p, p'-

DDT였다. Aldrin, heptachlor, heptachlor epoxide, endosulfan의 殘留水準은 0.001 ppm 以下였다. 전반적 으로, 體長이 클수록 그 殘留水準이 增加하는 傾向이 었으나 현저한 차이는 없었으며, 部位別로는 근육보다 내장 및 아가미에서 그 殘留水準이 높았다. 이는 體長

**Table 5. Residues of PCBs and organochlorine insecticides in sediments (on air dry weight basis)**

| Sampling site | Residues in $\mu$ g/g (ppm)* |               |               |                       |                      |                |        |           |           |           |  |
|---------------|------------------------------|---------------|---------------|-----------------------|----------------------|----------------|--------|-----------|-----------|-----------|--|
|               | PCBs                         | $\alpha$ -BHC | $\gamma$ -BHC | $\alpha$ -Endo sulfan | $\beta$ -Endo sulfan | Hepta. epoxide | Aldrin | p, p'-DDD | p, p'-DDE | p, p'-DDT |  |
| L             | 0.038                        | T**           | 0.001         | T                     | T                    | T              | T      | 0.001     | 0.001     | 0.002     |  |
| R             | 0.050                        | T             | 0.001         | 0.002                 | T                    | T              | ND***  | 0.002     | 0.003     | 0.003     |  |
| C             | 0.088                        | T             | T             | T                     | T                    | T              | 0.002  | 0.004     | 0.009     | 0.120     |  |
| O             | 0.080                        | T             | T             | T                     | T                    | T              | 0.002  | 0.010     | 0.008     | 0.090     |  |

\*average of 5 replicates

\*\*trace (<0.0005 ppm)

\*\*\*not detected

**Table 6. Residues of PCBs and organochlorine insecticides in unfiltered waters**

| Sampling site | Date of sampling | Residues in $\mu\text{g/liter}$ (ppb) |               |               |                       |                      |                |           |           |           |
|---------------|------------------|---------------------------------------|---------------|---------------|-----------------------|----------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|
|               |                  | PCBs                                  | $\alpha$ -BHC | $\gamma$ -BHC | $\alpha$ -Endo sulfan | $\beta$ -Endo sulfan | Hepta. epoxide | p, p'-DDD | p, p'-DDE | p, p'-DDT |
| L             | 11/28/81         | 0.020                                 | T*            | 0.003         | 0.008                 | T                    | T              | T         | 0.001     | 0.015     |
|               | 12/30/81         | 0.015                                 | 0.004         | 0.011         | 0.005                 | T                    | 0.001          | 0.004     | 0.001     | 0.021     |
|               | 1/29/82          | 0.017                                 | 0.003         | 0.015         | 0.010                 | T                    | 0.004          | T         | 0.001     | 0.034     |
|               | 2/26/82          | 0.036                                 | 0.004         | 0.010         | 0.011                 | 0.003                | ND**           | ND        | 0.001     | 0.016     |
|               | 3/30/82          | 0.093                                 | T             | T             | T                     | ND                   | T              | ND        | 0.002     | 0.88      |
|               | 4/30/82          | 0.034                                 | 0.003         | 0.002         | T                     | ND                   | T              | ND        | T         | 0.022     |
|               | mean             | 0.036                                 | 0.002         | 0.007         | 0.006                 | T                    | T              | T         | 0.001     | 0.16      |
| R             | 11/28/81         | 0.10                                  | 0.002         | 0.005         | 0.052                 | 0.007                | 0.001          | 0.018     | 0.003     | 0.034     |
|               | 12/30/81         | 0.14                                  | 0.001         | 0.006         | 0.069                 | 0.009                | T              | 0.027     | 0.003     | 0.056     |
|               | 1/29/82          | 0.10                                  | 0.002         | 0.005         | 0.063                 | 0.007                | 0.001          | 0.006     | 0.005     | 0.071     |
|               | 2/26/82          | 0.11                                  | 0.003         | 0.008         | 0.040                 | 0.013                | T              | T         | 0.002     | 0.073     |
|               | 3/30/82          | 0.15                                  | T             | 0.003         | 0.005                 | T                    | T              | T         | 0.005     | 0.98      |
|               | 4/30/82          | 0.087                                 | 0.001         | 0.005         | 0.010                 | T                    | T              | T         | 0.003     | 0.042     |
|               | mean             | 0.11                                  | 0.002         | 0.005         | 0.040                 | 0.006                | T              | 0.009     | 0.004     | 0.21      |
| C             | 11/28/81         | 0.024                                 | 0.005         | 0.012         | 0.004                 | T                    | 0.001          | T         | 0.001     | 0.013     |
|               | 12/30/81         | 0.061                                 | 0.004         | 0.011         | 0.009                 | T                    | 0.001          | 0.010     | 0.001     | 0.013     |
|               | 2/26/82          | 0.065                                 | 0.002         | 0.007         | 0.009                 | T                    | T              | ND        | T         | 0.016     |
|               | 4/30/82          | 0.075                                 | 0.002         | 0.005         | T                     | T                    | ND             | ND        | 0.002     | 0.036     |
|               | mean             | 0.056                                 | 0.003         | 0.009         | 0.006                 | T                    | T              | 0.003     | 0.001     | 0.020     |
| O             | 11/28/81         | 0.021                                 | 0.006         | 0.015         | 0.007                 | T                    | 0.003          | T         | 0.002     | 0.023     |
|               | 12/30/81         | 0.020                                 | 0.004         | 0.007         | 0.013                 | 0.003                | 0.001          | 0.003     | T         | 0.015     |
|               | 1/29/82          | 0.020                                 | 0.003         | 0.015         | ND                    | T                    | 0.001          | ND        | 0.002     | 0.039     |
|               | 2/26/82          | 0.020                                 | T             | 0.008         | 0.016                 | 0.003                | T              | ND        | T         | 0.016     |
|               | 3/30/82          | 0.034                                 | ND            | 0.001         | T                     | ND                   | T              | ND        | 0.002     | 0.25      |
|               | 4/30/82          | 0.019                                 | 0.002         | 0.003         | T                     | ND                   | ND             | ND        | ND        | 0.013     |
|               | mean             | 0.022                                 | 0.004         | 0.008         | 0.006                 | 0.001                | 0.001          | T         | 0.001     | 0.059     |

\*trace (<0.001 ppb)

\*\*not detected

이 클수록, 油脂含量이 높을수록 그 殘留水準이 높다. 이는 一般의인 傾向과 일치하였다. p, p'-DDE가 p, p'-DDT의 주요 分解代謝物로 보이며, p, p'-DDE/p, p'-DDD+p, p'-DDE+p, p'-DDT는 근육에서 보다 油脂含量이 높은 내장<sup>(18,19)</sup> 및 아가미<sup>(18,19)</sup>에서 1~2로 높았다.

**6. 底泥土中 PCBs 및 農藥의 殘留水準**

底泥土中 PCBs 및 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留水準은 Table 5와 같다. 檢出頻度 및 水準이 높은 성분은 PCBs와 DDT 및 그 分解代謝物이었다. 全般的으로 L과 R地點의 殘留水準이 C와 O地點보다 크게 낮았는데 이

는 L, R地點의 底泥土가 모래위주였으며 물의 흐름으로 最近에 形成되었던 것으로 추측된다. C와 O地點에서 aldrin이 0.002 ppm水準으로 檢出되었다. 이는 C와 O地點의 底泥土는 形成時期가 오래되었을 뿐 아니라 그 嫌氣性때문에 aldrin이 dieldrin 등으로 轉換이 지연되었을 것<sup>(18)</sup>으로 추측된다. C와 O地點의 p, p'-DDT 殘留水準은 각각 0.12 ppm, 0.090 ppm으로 L과 R地點의 水準보다 30~60배정도 높았으나 PCBs의 殘留水準은 각각 0.088, 0.080 ppm으로 L과 R地點의 水準보다 1.5~2배정도 높았다. 이는 國內에서 DDT의 使用歷史가 PCBs의 歷史보다 길어 C와 O地點의 底



泥土에 DDT가 오랜기간 蓄積되어 있는 것으로 보인다. L과 R地點의 PCBs殘留水準은 각각 0.038 ppm, 0.050 ppm으로 R地點이 근소하나마 높은水準을 나타냈다.

7. 水質中 PCBs 및 農藥의 殘留水準

西湖의 두 流入口, 中央 및 流出口에 對한 月別 PCBs 및 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留水準은 Table 6과 같다. 檢出頻度 및 水準이 높은 成分은  $\alpha$ -BHC,  $\gamma$ -BHC, endosulfan, p, p'-DDE, p, p'-DDT였다. 月別로는 11, 12, 1, 2月の PCBs와 DDT 및 그 分解代謝物을 제외한 全成分의 殘留水準이 3, 4月の 水準보다 높았다. 이는 水量이 많은 3, 4월에 각 成分이 稀釋된 것으로 推測된다. 地點別로는, R地點의 殘留水準이 全般的으로 높았다. 특히 R地點의 endosulfan 殘留水準은 0.046 ppb로 L地點의 水準보다 7배정도 높았다. 이는 인근 연초제조의 廢水에 기인한 것으로 推測된다(endosulfan은 담

배해충 방제용으로 등록된 農藥임). 또한 R地點에서는 黃이 多量 檢出되었는데, 이는 化石燃料<sup>(8)</sup>消費가 많은 都市의 下水에 기인하는 것으로 推測된다. 全 p, p'-DDT 및 PCBs의 L, R과 O地點에 對한 月別 變化量은 Fig. 10과 같다. 3月中에 全 p, p'-DDT 및 PCBs의 殘留水準이 全地點에서 증가되었는데, 이는 試料採取 3日前에 27 mm의 비가 내려 과수원 등 農耕地 土壤의 流失 및 大氣中 粉塵의 沈積등을 通해 DDT 및 그 分解代謝物과 PCBs가 水界<sup>(18, 19)</sup>로 移行된 것으로 推測된다. 全 p, p'-DDT 및 PCBs의 殘留水準은 모두 R>L>O順이었고 3月을 제외하고는 PCBs의 水準이 DDT水準보다 높았다. R地點의 PCBs 殘留水準이 L地點의 水準보다 3배나 높았다. 이는 R地點으로 産業廢水뿐만 아니라 都市下水가 流入되기 때문인 것으로 推測되나 확인할 수는 없었다.

C地點의 水質, 底泥土와 붕어 (7~9 cm, 전체) 中 檢出頻度 및 殘留水準이 높은 PCBs, p, p'-DDD, p, p'-DDE 및 p, p'-DDT의 殘留水準을 要約하면 Table 7과 같다. PCBs의 殘留水準은 水質에서 가장 낮아 0.056 ppb였고 底泥土와 붕어에서는 각각 88 ppb, 120 ppb였다. 全 p, p'-DDT의 殘留水準은 水質이 0.023 ppb로 가장 낮았고, 붕어가 41 ppb였으며, 底泥土는 133 ppb로 가장 높았다. 水質 및 底泥土의 경우, 全 p, p'-DDT殘留分은 주로 p, p'-DDT 形態로 殘留하였으나, 붕어의 경우에는 p, p'-DDE가 全 p, p'-DDT의 34%에 達하였다. 水質, 底泥土 및 붕어中의 全 p, p'-DDT와 PCBs의 殘留量을 比較하면, 水質과 붕어에서는 PCBs의 殘留水準이 p, p'-DDT의 水準보다 각각 2.4배, 2.9배정도 높았다. 반면 底泥土에서는 PCBs의 殘留水準보다 全 p, p'-DDT의 水準이 높았다. 底泥土中 全 p, p'-DDT의 殘留水準이 높았던 것은 이 殘留性 農藥이 아직 底泥土의 深層에 상당히 退積되어 있을 可能性을 배제할 수 없다.

水質 및 底泥土에서 R地點의 PCBs殘留水準이 L地點의 水準보다 높은 事實은 都市下水가 産業廢水와 더불어 西湖의 PCBs汚染源中의 하나라고 推測되나 본 試驗으로 확실히 不能했다.

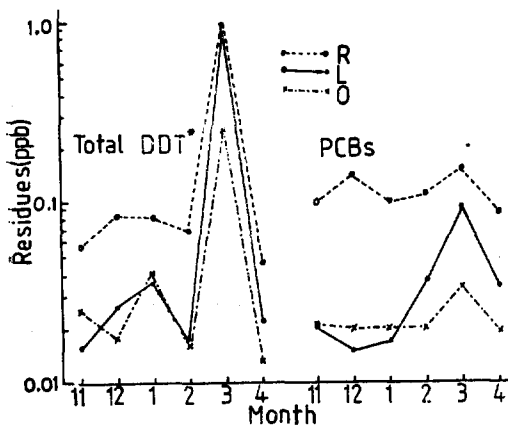


Fig. 10. Monthly variation of total DDT and PCBs in waters  
Total DDT\* = p, p'-DDD + p, p'-DDE + p, p'-DDT

Table 7. Summary of PCBs and DDT residues in waters, sediments and crucian carps

| Samples        | Residues (ppb) |           |           |           |           | PCBs/total DDT |
|----------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------|
|                | PCBs           | p, p'-DDD | p, p'-DDE | p, p'-DDT | Total DDT |                |
| Waters at C    | 0.056          | 0.003     | 0.001     | 0.019     | 0.023     | 2.4            |
| Sediments at C | 88             | 4         | 9         | 120       | 133       | 0.7            |
| Crucian carps  | 120            | 3         | 14        | 24        | 41        | 2.9            |

#### IV. 要 約

西湖 環境試料 水質 22點, 底泥土 20點, 붕어 19點을 1981. 9. ~1982. 4. 間 採取하여 PCBs 및 有機鹽素系 殺虫劑를 GLC로 分析한 結果는 다음과 같다.

1) 環境試料의 殘留分析에 干涉하는 元素黃은 copper powder를 添加하여 제거하였다.

2) 西湖 環境試料中에 存在하는 PCBs殘留分은 Aroclor 1254인 것으로 判斷되었으며, SbCl<sub>5</sub>로써 PCBs를 DCB로 轉換시켜 最少檢出量 0.04 ng 水準에서 PCBs殘留分을 分析하였다.

3) PCBs는 全 試料에서 檢出되었으며 그 殘留水準의 範圍는 水質에서는 0.015~0.15 ppb, 底泥土에서는 0.038~0.088 ppm, 10 cm내의 水에서 0.091 ppm이었다.

4) 中央 및 流出口의 底泥土를 제외한 全 試料에서 PCBs의 殘留水準이 全 p, p'-DDT의 水準보다 높았다.

5) 水質中 PCBs의 殘留水準은 流入口別 차이가 있었는데 右側 流入口의 殘留水準이 左側 流入口의 水準보다 3배나 높았다. 그러나 西湖 環境試料에서 觀察된 PCBs 汚染源은 確實치 않았다.

6) 國內 環境試料에서 PCBs의 汚染을 처음 陽性的으로 確認하였다.

#### 參 考 文 獻

1. Reynolds, L. M. (1970): Pesticide residue analysis in the presence of polychlorobiphenyls(PCB's), *Residue Reviews*, **34**, 27.
2. Farrell, T. J. (1980): Glass capillary gas chromatography of chlorinated dibenzofurans, chlorinated anisoles, and brominated biphenyls, *J. Chromatogr. Sci.*, **18**, 10.
3. Peakall, D. B. (1974): Polychlorinated biphenyls: occurrence and biological effect, *Residue Reviews*, **44**, 1.
4. Jensen, S. (1966): Report of a new chemical hazard, *New Scientist*, **32**, 612.
5. Henderson, C., Inglis, A. and Johnson, W. L. (1971): Organochlorine insecticide residues in fish-Fall 1969 National Pesticide Monitoring Program, *Pest. Monit. J.*, **5**, 1.
6. 朴昌奎, 朴魯東 (1980): 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留分分析, 第二報 工團周邊의 河川 및 田畚土壤分析, 韓國農化學會誌, **23**(1), 58.
7. 宋哲, 李興在, 金仁福, 李哲遠, 金己媛 (1975): 食品中の PCB에 關한 研究 (第 1 報), 국립보건의연구원보, **12**, 163.
8. Schutzmann, R. L., Woodham, D. W. and Collier, C. W. (1971): Removal of sulfur in environmental samples prior to gas chromatographic analysis for pesticide residues, *J. AOAC.*, **54**, 1117.
9. Trotter, W. J. and Young, S. J. V. (1975): Limitation on the use of antimony pentachloride for perchlorination of polychlorinated biphenyls, *J. AOAC.*, **58**, 466.
10. Berg, O. W., Diosady, P. L. and Rees, G. A. V. (1972): Column chromatographic separation of polychlorinated biphenyls from chlorinated hydrocarbon pesticides, and their subsequent gas chromatographic quantitation in terms of derivatives, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **7**, 338.
11. Miles, J. R. W. and Harris, C. R. (1973): Organochlorine insecticides in streams draining agricultural, urban-agricultural, and resort areas of Ontario, Canada-1971, *Pest. Monit. J.*, **6**, 363.
12. Chau, A. S. Y. and Lee, H. B. (1980): Analytical reference materials. III. Preparation and homogeneity test of large quantities of wet and dry sediment reference materials for long term polychlorinated biphenyl quality control studies, *J. AOAC.*, **63**, 947.
13. Erney, D. R. (1974): Rapid screening method for analysis of chlorinated pesticide and polychlorinated biphenyl residues in fish, *J. AOAC.*, **57**, 576.
14. Crist, H. L. and Moseman, R. F. (1977): Simplified micro perchlorination method for polychlorinated biphenyls in biological samples, *J. AOAC.*, **60**, 1277.
15. Ahling, B. and Jensen, S. (1970): Reversed liquid-liquid partition in determination of polychlorinated biphenyl(PCB) and chlorinated pesticides in water, *Anal. Chem.* **42**, 1483.
16. Huckins, J. N., Swanson, J. E. and Stalling, D. L. (1974): Perchlorination of polychlorinated biphenyls, *J. AOAC.*, **57**, 416.
17. Armour, J. A. (1973): Quantitative perchlorination of polychlorinated biphenyls as a method for confirmatory residue measurement and identification, *J. AOAC.*, **56**, 987.

18. Kearney, P. C. (1973): Pesticides in aquatic environments, in *Pesticides in Aquatic Environments*, edited by Kahn, M. A. Q., Plenum Press, London and New York.
19. Haque, R., Kearney, P. C. and Freed, V. H. (1973): *Dynamics of Pesticides in Aquatic Environments*, Plenum Press, London and New York.