

민물 붕어 (Crucian carp)에 축적된 Dioxin, Furan 및 DL-PCBs 농도

문자용 · 문동호* · 정기호

부산대학교 화학과, *환경관리공단 중앙검사소

(2009년 6월 20일 접수; 2009년 6월 27일 수정; 2009년 7월 13일 채택)

Accumulated Levels of Polychlorinated Dibenz-p-dioxins, Dibenzofurans and Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Freshwater Fish (Crucian carp)

Ji Yong Moon, Dong-Ho Moon* and Gi Ho Jeong

Department of Chemistry, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*Environmental Management Co., Analytical Research Center, Incheon 404-170, Korea

(Manuscript received 20 June, 2009; revised 27 June, 2009; accepted 13 July, 2009)

Abstract

Concentrations of dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) were determined in crucian carp collected from eight locations mainly along the Nakdong River during 2004. Total dioxin concentrations which include concentrations of dioxins, furans and DL-PCBs ranged from 0.053 to 0.614 pg WHO-TEQ g⁻¹ wet wt. with a mean of 0.342±0.213 pg WHO-TEQ g⁻¹ wet wt. The proportions of dioxins, furans and DL-PCBs to total dioxin TEQ were 4%, 12% and 84%, respectively. The results suggest that concentrations of dioxin-like polychlorinated biphenyls should be determined when total dioxin TEQ accumulated in freshwater fish is investigated.

Key Words : Dioxin, Furan, DL-PCB, Crucian carp

1. 서 론

다이옥신(PCDDs, polychlorinated dibenzo-p-dioxins), 퓨란(PCDFs, polychlorinated dibenzofurans) 및 DL-PCBs(dioxin-like polychlorinated biphenyls)는 물에 대한 용해도는 낮고 지질(lipid)에 대한 용해도는 높기 때문에 잔류성이 매우 높은 유기오염물질로서

전체 지구환경 중에 광범위하게 분포되어 있다^{1,2)}. PCDDs 및 PCDFs (PCDDs/DFs)는 의도적으로 생산하지는 않았지만 다양한 산업활동 과정에서 부산물로 생성되고 있으며, 친지질성(lipophilic)으로 인해 먹이사슬을 통해 사람의 몸에 흡수되고 있다^{3,4)}. 이들은 주로 음식 섭취를 통해 사람의 몸에 흡수되는 것으로 알려져 있으며^{5,6)}, 센 독성으로 인해⁷⁾ 일반 시민들에게도 큰 관심의 대상이 되고 있다.

PCDDs/DFs 및 PCBs가 강물 속에 함유된 농도는 표준 물 분석법으로 측정하여도 검출한계 미만으로

Corresponding Author : Gi Ho Jeong, Department of Chemistry, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
Phone: +82-51-510-3233
E-mail: ghjeong@pusan.ac.kr

나타나지만 이들 잔류성 화학종들은 수생 생물의 조직에 농축되고^{8,9)} 먹이사슬 위로 이동하면서 수백만 배 이상으로 급격히 축적정도가 높아진다¹⁰⁾. 이들 잔류성 유기오염물질에 대한 동족체(congener) 데이터는 다양한 발생원으로부터 투입되는 PCDDs 와 PCDFs의 혼합물을 잘 알 수 있으며 이들의 환경 중 거동을 이해하는 데 매우 유용하다^{11~13)}. 한편, 물고기 체내 PCDDs/DFs의 분포와 이동은 먹이 사슬을 통한 생물농축을 평가하는 데 매우 중요하다⁹⁾.

우리나라 민물고기 체내에 축적된 PCDDs/DFs 및 DL-PCBs의 동족체별 농도와 생물농축 특성에 관련된 자료는 매우 제한되어 있다. 붕어(crucian carp, *Carassius auratus*)는 우리나라에 널리 분포되어 있으며 채집하기 쉽고 개체수가 많아 잔류성 유기오염물질의 생물농축 정도를 연구할 수 있는 좋은 대상이다. 이들은 민물에서 이동하면서 바닥에 서식하고 있다¹⁴⁾. 붕어의 산란기는 4월에서 7월 사이로 알려져 있으며, 강, 호수, 연못 및 개천 등 고여 있거나 유속이 느린 곳에 서식하며 식물, 작은 갑각류, 벌레 및 유기 퇴적물 등 광범위한 종류의 먹이를 먹는다¹⁵⁾.

본 연구에서는 주로 낙동강 유역에 서식하는 붕어 체내에 축적된 PCDDs/DFs 및 DL-PCBs의 축적 정도를 조사하고 한강, 금강 및 영산강 유역에서 한 지점씩을 선정해 채집한 붕어로부터 데이터를 낙동강 유역에서 구한 데이터와 비교하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료준비

붕어 채취지점은 낙동강 유역 다섯 지점과 한강, 금강 및 영산강 유역에서 한 지점씩 비교 지점을 선정하여 총 여덟 지점이며, 채집 시기는 2004년 5월부터 7월 사이였다. 시료 채취 지점은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 시험재료 및 시험항목

붕어의 껍질과 뼈를 제거한 근육 부분만을 분석 시료로 하였으며 최종 분석까지 -20°C에 보관하였다. 분석에 사용된 시료는 여러 개체의 근육 시료를 혼합하여 균질화한 후 통합 시료로 만들어 사용하였다. 다이옥신과 퓨란(PCDDs/DFs)은 2,3,7,8-치환

Table 1. Description of sampling sites

Site Name	Location
Chilgok	Gwanho-ri Yagmok-myeon Chilgok-gun Gyungbuk
Goryeong	Samdae-ri Seongsan-myeon, Goryeong-gun, Gyungbuk
Saha	Hadan-2-dong Saha-gu, Busan
Jinjoo	Chocheon-dong Jinjoo-si Gyungnam
Yeojoo	Hyoji-ri Hongcheon-myeon Yeojoo-gu Gyunggi
Cheongwon	Goongpyung-ri Gangoi-myeon Cheongwon-gun Chungbuk
Mooan	Myungsan-ri Mongtan-myeon Mooan-gun Jeonnam
Joonam	Daesan-myeon Dong-eup Changwon-si Kyungnam

된 7종의 PCDDs 동족체 및 10종의 PCDFs 동족체의 농도, 그리고 PCBs는 다이옥신과 유사한 구조를 갖는 DL-PCBs 12종의 동족체의 붕어 체내 축적농도를 분석하였다.

2.3. 실험 및 시험기기

시료는 균질기(homogenizer)로 10,000-18,000 rpm으로 약 30분 동안 균질화 시켰다. 지질(lipid) 함량은 U.S. EPA 1613법에 근거하여 속슬렛 추출법에 의해 측정하였으며¹⁶⁾, 평균 1.6%로 나타났다. 균질화된 시료에 PCDDs/DFs 및 DL-PCBs의 정제용 표준물질을 첨가하고 200 mL의 2N-KOH 용액을 넣고 수직 진탕기를 이용하여 알칼리분해가 완료될 때까지 2시간 동안 혼들어 주었다. 시료에 150 mL의 2%-NaCl 용액을 첨가한 후 100 mL의 n-Hexane으로 액-액 추출을 3회 실시하였다. 추출액을 PCDDs/DFs 분석용 및 DL-PCBs 분석용으로 일정량씩 나누어 따로 분석하였다.

PCDDs/DFs 분석을 위해 추출액을 황산 처리한 후 다층 실리카겔 컬럼, 활성 알루미나 컬럼, 마지막으로 활성탄이 충진된 실리카겔 컬럼(Wako 019-11941)을 순서대로 사용하여 불순물을 제거하고 순수한 시료를 만들었다. 다층 실리카겔 컬럼에는 시료 주입 후 n-Hexane으로 용출시켰다. 다층 실리카겔 컬럼 용출액을 활성 알루미나 컬럼에 옮겨 넣은

후 2%-디클로로메탄을 함유한 n-Hexane을 흘려서 방해물질을 제거하고, 이어서 50%-디클로로메탄을 함유한 n-Hexane으로 용출시켰다. 활성탄 함유 실리카겔 컬럼에는 시료 주입 후 흡착을 위해 약 30분 정도 방치한 다음 n-Hexane을 흘려보내고, 이어서 25%-디클로로메탄을 함유한 n-Hexane을 흘려보낸 후 톨루엔으로 용출시켜 받은 시료를 K-D 농축기 (Kuderna-Danish Evaporator)를 이용하여 5~10 mL 까지 농축하였다. 마지막으로, 질소 가스를 통과시켜 최종 농축한 후 실린지 첨가용 내부표준물질 0.5 ng을 첨가하여 정량 분석하였다.

DL-PCBs 분석과정은 PCDDs/DFs 분석과정과 거의 동일하다. 활성 알루미나 컬럼 정제 과정에서 n-Hexane으로 방해물질을 제거하고, 이어서 5%-디클로로메탄을 함유한 n-Hexane으로 용출시켰으며 활성탄 함유 실리카겔 컬럼 정제 과정에서는 시료 주입 후 약 30분 정도 방치한 다음 n-Hexane을 흘려보내고 5%-디클로로메탄을 함유한 n-Hexane으로 용출하여 받은 후 K-D농축기를 이용하여 5~10 mL 까지 농축하였다. 질소 가스를 통과시켜 최종 농축한 후 실린지 첨가용 내부표준물질 0.1 ng을 첨가하여 정량 분석하였다.

기체크로마토그래피의 모세관 컬럼은 PCDDs/DFs 분석용으로는 강극성 컬럼인 SP-2331(Supelco)을 사용하였고, DL-PCBs의 분석을 위해서는 비극성 컬럼인 DB-5 MS(Agilent J&W)를 사용하였다. 질량분석계는 이중 수속형(double-focusing type, Autospec Ultima, UK)을 사용하였다. 독성등가환산 농도(TEQ)는 세계보건기구(WHO)에서 정한 인간/야생동물에 대한 독성등가환산계수(TEF)를 사용하였다^[17].

2.4. QA 및 QC

검량선 작성是为了 위해 다섯 단계의 농도로 혼합된 정량용 표준물질을 사용하여 각각의 상대반응계수(relative response factor, RRF)를 구하였고 상대반응계수의 상대표준편차(RSD)는 20% 이내의 것을 사용하였다. 검량선 작성是为了 위하여 정량용 표준물질 정량을 고분해능 기체크로마토그래피/질량분석기(HRGC/HRMS)에 주입한 후 각각의 선택이온에 대한 크로마토그램을 작성하여 천연(native) 표준물질의 피아크 면적과 이에 대응하는 ¹³C-치환 표준물질

의 피아크 면적으로부터 상대반응계수를 구하였으며 정량에는 그 평균값을 사용하였다.

목표정량한계(DL)는 50 g의 시료로부터 최종 추출 시료의 부피가 40 μL인 것을 사용하여 4- 및 5-Cl PCDDs/DFs는 0.1 pg/g, 6- 및 7-Cl PCDDs/DFs는 0.2 pg/g, 8-Cl PCDD/DF는 0.5 pg/g 그리고 DL-PCBs는 0.2 pg/g으로 설정하였다. 본 연구에 발표된 농도는 소위 말하는 'lower-bound' 값이다. 다시 말하면 목표정량한계보다 낮은 농도는 0(zero)으로 간주하였다.

PCDDs/DFs 정량은 검출된 각 2,3,7,8-동족체와 이에 대응하는 ¹³C₁₂체 및 ³⁷Cl₄체를 내부표준물질로 한 상대검량선법을 이용하여 정량분석하였으며 시료 중에 OCDF는 ¹³C₁₂-OCDF가 침가되지 않아 ¹³C₁₂-OCDD를 이용한 상대검량선법으로 정량하였다. 또한, ¹³C₁₂-2,3,7,8-T₄CDD 등 15종의 내부표준물질에 대한 농도를 절대검량선법으로 측정하여 회수율을 계산하였고, 정량피아크의 S/N비는 4 이상으로 하였다. DL-PCBs 정량은 검출된 각 동족체와 이에 대응하는 ¹³C₁₂체를 내부표준물질로 한 상대검량선법을 이용하여 정량하였다. 또한, ¹³C₁₂-3,4,4',5-T₄CB 등 12종의 내부표준물질에 대한 농도를 절대검량선법으로 측정하여 회수율을 계산하였고, 역시 정량피아크의 S/N비는 4 이상으로 하였다. ¹³C₁₂-2,3,7,8-T₄CDD와 ¹³C₁₂-3,4,4',5-T₄CB를 포함한 17종의 ¹³C-치환 내부표준물질의 회수율은 PCDDs/DFs의 경우 50~115%(평균 75.0%)이었고 DL-PCBs의 경우 66~120%(평균 96.8%)이었다.

실험실 method blank는 15~20개의 시료마다 한번씩 측정하였다. Blank로부터 방해물질과 오염물질은 나타나지 않았다. 우리는 이 분석법을 매년 스웨덴 Umeå 대학교에서 주도하는 환경 매질 중 PCDDs/DFs에 관한 'International Inter-calibration Study'에 적용하였다. 이 분석법은 2,3,7,8-치환 PCDDs/DFs 및 DL-PCBs의 분석법으로 만족스러운 결과를 얻는 것으로 승인된 바 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PCDDs/DFs 및 DL-PCBs 농도

동족체별 및 채집 지점별 붕어 체내에 축적된 PCDDs/DFs 및 DL-PCBs 농도를 Table 2에 나타내었다. 결과로 나타낸 값은 각 동족체별 농도에 해당되

Table 2. Site- and congener-specific concentrations of PCDDs, PCDFs and DL-PCBs in crucian carp during 2004 (pg WHO-TEQ g⁻¹ wet wt.)

	Chilgok	Goryeong	Saha	Jinjoo	Yeojoo	Cheongwon	Mooan	Joonam	Total
2,3,7,8-TCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,7,8-PeCDD	-	-	-	-	-	-	-	0.103	0.103
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,7,8-TCDF	0.020	-	-	-	0.011	-	-	0.028	0.059
1,2,3,7,8-PeCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4,7,8-PeCDF	0.138	-	-	-	-	0.060	-	0.081	0.279
1,2,3,4,7,8-HxCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4,4',5-T4CB (81)	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*
3,3',4,4'-T4CB (77)	0.001	0.001	0.001	0.000*	0.001	0.001	0.001	0.001	0.007
2,3,3',4,4'-P5CB (105)	0.010	0.038	0.030	0.001	0.004	0.004	0.005	0.004	0.096
2,3,4,4',5-P5CB (114)	0.003	0.014	0.010	0.000*	0.001	0.002	0.002	0.002	0.034
2,3',4,4',5-P5CB (118)	0.029	0.118	0.091	0.003	0.013	0.010	0.014	0.014	0.292
2',3,4,4',5-P5CB (123)	0.001	0.002	0.002	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.005
3,3',4,4',5-P5CB (126)	0.379	0.294	0.287	0.047	0.121	0.159	0.112	0.231	1.630
2,3,3',4,4',5-H6CB (156)	0.020	0.068	0.043	0.002	0.008	0.009	0.008	0.007	0.165
2,3,3',4,4',5'-H6CB (157)	0.005	0.015	0.009	0.000*	0.002	0.002	0.002	0.002	0.037
2,3',4,4',5,5'-H6CB (167)	0.000*	0.001	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.001
3,3',4,4',5,5'-H6CB (169)	0.008	0.003	0.003	-	0.002	0.003	-	0.005	0.024
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB (189)	0.000*	0.001	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.001
Subtotal (PCDDs)	-	-	-	-	-	-	-	0.103	0.103
Subtotal (PCDFs)	0.158	-	-	-	0.011	0.060	-	0.109	0.338
Subtotal (DL-PCBs)	0.456	0.555	0.476	0.053	0.152	0.190	0.144	0.266	2.292
Total TEQ, pg g ⁻¹ wet wt.	0.614	0.555	0.476	0.053	0.163	0.250	0.144	0.478	2.733

-: Below the detection limit; *: Above the detection limit, but TEQ levels are less than 0.0005.

는 TEF값을 적용하여 pg WHO-TEQ g⁻¹ wet wt.로 환산한 것이다. PCDDs는 주남저수지를 제외한 모든 지점에서 검출한계 미만으로 나타났으며, 주남저수지에서도 1,2,3,7,8-PeCDD 한 동족체만 0.103 pg TEQ g⁻¹으로 검출되었다. PCDFs는 네 지점에서 하나 또는 두 종의 동족체가 검출되었고, 다른 네 지점에서는 모든 동족체가 검출한계 미만으로 나타났다. 검출된 동족체는 2,3,7,8-TCDF와 2,3,4,7,8-PeCDF로서 WHO TEF값이 각각 0.1과 0.3인 것이다. 지점별 총 PCDFs 농도는 고령, 사하, 진주 및 무안 등 네 지점의 검출한계 미만으로부터 칠곡 지점의

최대 0.158 pg TEQ g⁻¹ 등으로 나타났다. 검출된 PCDDs 및 PCDFs는 모두 4- 또는 5-염화물이며 여섯 개 이상의 염소 원자가 치환된 동족체는 모든 지점에서 검출한계 미만으로 나타났다. 이 결과는 고염화 동족체에 대한 '생체-퇴적물 축적계수'(biota-sediment accumulation factor, BSAF)에 일부 원인이 있는 것으로 보인다. PCDDs/DFs의 BSAF값은 치환되는 염소 원자의 개수가 증가할수록 감소되며, DL-PCBs의 BSAF값은 PCDDs 및 PCDFs의 BSAF값보다 훨씬 높은 것으로 보고되었다¹⁸⁾. BSAF값은 생체의 지질-기준(fat-normalized) 농도를 퇴적토의 탄

소-기준(carbon-normalized) 농도로 나눈 값이다. 치환된 염소 원자의 개수가 많은 고염화 PCDDs/DFs의 검출빈도가 낮은 것은 이들의 검출한계가 높은 것에도 일부 원인이 있는 것으로 보인다. 즉, 본 연구에서 염소 원자가 여섯 개 이상 치환된 PCDDs/DFs의 검출한계는 0.2 또는 0.5 pg/g인데 반해 넷 또는 다섯 개의 염소 원자가 치환된 것들의 검출한계는 0.1 pg/g이다. 한편, DL-PCBs는 PCB-169 (3,3',4,4',5,5'-hexa-CB)만 진주와 무안에서 검출한계 미만으로 나타난 것을 제외하면 모든 지점에서 12종의 동족체가 모두 검출된 것으로 나타났다. 다만 PCB-126 및 PCB-169를 제외한 다른 동족체의 경우 TEF 값이 0.0001 또는 0.00003으로 매우 낮아 검출한계 이상으로 나타났지만 TEQ값으로 환산한 결과 0.0005 pg TEQ g⁻¹ 미만으로 나타난 것은 0.000으로 표시하였다. 지점별 DL-PCBs 농도는 진주 지점의 최소 0.053 pg TEQ g⁻¹로부터 칠곡 지점의 0.614 pg TEQ g⁻¹까지 분포되어 있는 것으로 나타났다.

Fig. 1은 각 지점별 PCDDs, PCDFs 및 DL-PCBs의 농도를 모두 합한 총 다이옥신 농도를 나타낸 것이다. 전체 채집 지점에서 측정된 총 다이옥신 농도의 평균값과 표준편차는 0.342 ± 0.213 pg TEQ g⁻¹ wet wt.이며, 칠곡에서 채집한 봉어에서 0.614 pg TEQ g⁻¹으로 가장 높게 나타났고 이어서 고령(0.555), 주남저수지(0.478) 및 사하(0.476)에서 상대적으로 높게 나타났다. 그러나 최대 0.614 pg TEQ g⁻¹ wet wt.으로 비교적 낮은 농도를 보이고 있다. 나머지 평균보다 낮게 검출된 네 지점은 청원(0.250 pg TEQ g⁻¹),

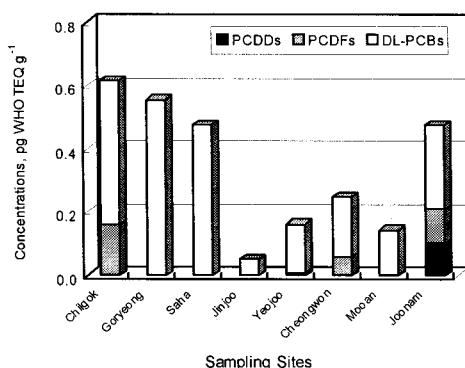


Fig. 1. Concentrations of PCDDs, PCDFs and DL-PCBs in crucian carp from each sampling site.

여주(0.163), 무안(0.144) 순으로 나타났으며, 마지막으로 가장 낮게 검출된 지점은 진주로서 0.053 pg TEQ g⁻¹이었다. 평균보다 높은 네 지점의 총 다이옥신 농도는 평균 0.531 ± 0.067 pg TEQ g⁻¹ wet wt.로서 전체 농도의 78%를 차지하며, 평균보다 낮은 네 지점에서는 평균 0.153 ± 0.081 pg TEQ g⁻¹ wet wt.로서 전체 농도의 22%를 차지하고 있다. PCDDs, PCDFs 및 DL-PCBs는 모두 물에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 강의 상류로부터 하류로 강물에 의해 운반되어 영향을 미치는 효과는 매우 미미하고 대부분 인접 지역의 오염원에 의해 영향을 받는다. 상대적으로 높게 나타난 칠곡, 고령, 사하 지점은 각각 구미, 대구, 부산의 산업화된 지역에 가까운 곳이고, 낮게 나타난 진주, 여주, 청원 및 무안은 산업화가 낮은 지역에 위치하고 있는 지역적 특성이 총 다이옥신의 농도에 영향을 미치고 있는 것으로 보인다. 주남저수지는 PCDDs, PCDFs 및 DL-PCBs가 모두 검출되었을 뿐만 아니라 평균보다 높은 농도를 나타낸 지점인데 이는 창원시 인근 낙동강 하류에 위치하고 있으면서 유속이 현저히 느린 특성을 보이고 있는 지역적 요인이 작용한 것으로 판단된다.

PCDDs와 PCDFs의 검출 빈도와 농도를 비교해보면, PCDDs는 한 지점에서만 0.103 pg TEQ g⁻¹으로 검출되었지만 PCDFs는 네 지점에서 검출되었고 총 농도는 0.338 pg TEQ g⁻¹으로서 PCDDs보다 검출 빈도와 농도가 모두 높게 나타났다. 이러한 현상은 우리나라 민물고기에서 나타나는 특성으로 보고되었다¹⁹⁾. PCDDs는 제초제인 pentachlorophenol(PCP)과 chloronitrofen(CNP)에 불순물로 함유되어 있다^{13,20)}. Octa- 및 hepta-CDDs의 농도는 PCP의 사용을 반영하며, tetra- 및 penta-CDDs의 농도는 주로 CNP에 유래하는 것으로 알려져 있다²⁰⁾. 치환된 염소 원자의 개수가 작은 PCDFs는 연소과정에서 발생하는 것으로 인식되고 있다. 따라서, 본 연구에서 채집한 하천 또는 저수지에 서식하는 봉어에 축적된 PCDDs/DFs는 주로 연소과정에 기인한 것이며, 제초제로부터의 기여는 상대적으로 낮은 편이다.

3.2. PCDDs/DFs 및 DL-PCBs 비율

Fig. 2는 각 지점별 PCDDs, PCDFs 및 DL-PCBs의 상대적인 비율을 나타낸 것이다. Fig. 3은 전체 여덟 지점의 농도를 모두 합한 값의 비율을 나타낸 것이

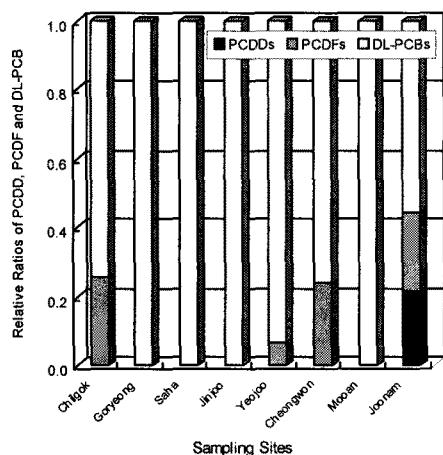


Fig. 2. Relative ratios of PCDDs, PCDFs and DL-PCBs in crucian carp from each sampling site.

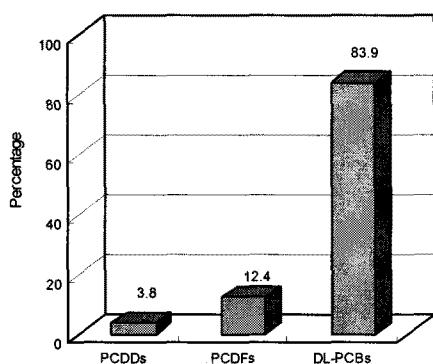


Fig. 3. Proportions of PCDDs, PCDFs and DL-PCBs to total dioxin levels in crucian carp. (Summed for eight sampling sites)

다. PCDDs는 주남저수지 한 지점에서만 검출되었고, PCDFs는 칠곡, 여주, 청원 및 주남저수지 등 네 지점에서 검출되었다. 한편, DL-PCBs는 채집한 여덟 지점 모두에서 검출되었다. PCDDs, PCDFs 및 DL-PCBs 등 세 화학종이 모두 검출된 주남저수지에서는 PCDDs와 PCDFs의 비율이 20%를 약간 초과하는 수준이고, PCDFs가 검출된 나머지 세 지점 중 칠곡과 청원에서는 PCDFs의 비율이 다이옥신 총 농도의 25% 정도이고 여주에서는 6.7%로 비교적 낮은 수준이다. 나머지 고령, 사하, 전주 및 무안에서는 PCDDs 및 PCDFs는 모두 검출한계 미만으로 나타났고 DL-PCBs만 검출되었다. Fig. 3에 나타낸

바와 같이 여덟 지점 농도를 모두 합한 경우 총 다이옥신 농도 중 PCDDs의 백분율은 4%, PCDFs 12%, 그리고 DL-PCBs 84%로 높아지고 있다. 붕어를 대상으로 2002년과 2003년에 조사한 결과에서도¹⁹⁾ 총 다이옥신 농도 중 DL-PCBs의 비율이 각각 60% 및 72%로 아주 높게 나타났다. 이러한 결과는 DL-PCBs의 BSAF값이 PCDDs와 PCDFs보다 훨씬 높다는 보고와 일치한다¹⁸⁾. Naito 등은 일본 동경만에서 채집한 sea bass의 다이옥신 농도를 조사하여 DL-PCBs의 BSAF값은 22 내지 283, 2,3,4,7,8-PCDFs는 0.01 내지 5, 그리고 2,3,4,7,8-PCDDs는 0.002 내지 12임을 보고하였다¹⁸⁾. 본 연구에서 나타난 붕어 체내에 축적된 총 다이옥신 중 DL-PCBs가 차지하는 비율은 일본에서 같은 대상으로 조사된 값인 54%²¹⁾ 및 58%보다는²²⁾ 높은 값이다. 이것은 지점별 차이에 기인하는 것으로 DL-PCBs가 총 다이옥신 중 월등하게 가장 높은 비율을 나타내는 것이 일반적인 경향인 것은 동일하다. 즉, 붕어 체내에 축적된 TEQ로 표시한 총 다이옥신 농도는 주로 DL-PCBs의 농도에 기인한 것이다. 따라서 물고기 체내의 다이옥신 농도를 측정하기 위해서는 PCDDs/DFs뿐만 아니라 DL-PCBs의 농도가 반드시 함께 측정되어야 한다는 것을 알 수 있다.

3.3. 외국 데이터와의 비교

유럽연합(EU)에서 동물사료와 식품에 대한 규제 기준은 $3 \text{ pg WHO-TEQ g}^{-1}$ wet wt.로 설정되어 있다²³⁾. Table 2에 나타낸 바와 같이 본 연구의 어느 지점에서도 EU의 규제 기준을 초과하는 경우는 나타나지 않았으며, 최대값인 $0.614 \text{ pg TEQ g}^{-1}$ 도 EU 규제 기준의 5분의 1 수준으로 매우 낮다. 본 연구에서 조사한 여덟 지점의 붕어 체내에 축적된 총 다이옥신 농도는 평균 0.342 ± 0.213 (중앙값, median: 0.363) pg TEQ g^{-1} 로 나타났다.

독일 Elbe강에서 2002년에 채집한 bream(몸이 납작한 잉어과의 담수어), European chub(황어属의 민물고기) 및 ide(*Leuciscus idus*)를 혼합한 시료에 축적된 PCDDs/DFs 및 DL-PCBs를 모두 합한 총 다이옥신 농도는 2.2 ± 1.2 (중앙값: 1.7) pg TEQ g^{-1} wet wt.로 나타났다²⁴⁾. 일본의 Tama강 등 14개의 강 또는 호수에서 2003년부터 2005년까지 3년간 채집한 붕어(crucian carp) 체내에 축적된 총 다이옥신 농도는

Table 3. Comparison of total dioxin (PCDDs/DFs and DL-PCBs) levels in freshwater fishes from several locations (including this study), pg WHO-TEQ g⁻¹ wet wt.

Location	Mean±Stddev	Median	Range	Reference
Nakdong river, etc. Korea	0.342±0.213	0.363	0.053-0.614	this study
Tama river etc. Japan	0.565±0.322	0.570	0.059-1.17	ref. 25)
Qiantangjiang river, China	1.24±1.06	1.19	0.05-3.64	ref. 26)
Elbe river, Germany	2.2±1.2	1.7	0.55-4.1	ref. 24)
Mississippi river, USA		1.1	0.1-4.3	ref. 27)

0.565±0.322 (중앙값: 0.570) pg TEQ g⁻¹ wet wt.로 나타났다²⁵⁾. 중국 동부의 저장성에서 가장 큰 강인 Qiantangjiang강에서 2004년에 채집한 붕어(crucian carp) 체내에 축적된 총 다이옥신 농도는 1.24±1.06 (중앙값: 1.19) pg TEQ g⁻¹ wet wt.로 나타났다²⁶⁾. 한편, 미국 남부 미시시피강에서 2006년에 채집한 메기(catfish)에 축적된 총 다이옥신 농도는 0.1-4.3 (중앙값 1.1) pg TEQ g⁻¹ wet wt.로 나타났다²⁷⁾. Table 3은 본 연구와 다른 나라의 민물고기 체내 다이옥신류 축적정도에 대한 데이터를 정리한 것이다. 독일의 Elbe강, 중국의 Qiantangjiang강 및 미국 Mississippi 강에서 채집한 민물고기에 축적된 총 다이옥신 농도 중 일부는 EU 규제기준을 초과한 것도 나타나고 있다. 우리나라와 일본에서 측정된 값이 상대적으로 낮은 범위에 속하며 최대값도 EU 규제기준 미만으로 측정되었다.

4. 결 론

본 연구에서 채집한 민물고기 체내에 축적된 PCDDs/DFs 및 DL-PCBs를 합한 총 다이옥신 농도는 0.053~0.641 (평균 0.342±0.213) pg TEQ g⁻¹ wet wt.로 매우 낮은 편이며 최대값도 EU 규제기준인 3 pg TEQ g⁻¹ wet wt.의 약 5분의 1 수준이다. PCDDs는 한 지점에서만 검출되었고, PCDFs는 네 지점에서 그리고 DL-PCBs는 모든 지점에서 검출되었다. 본 연구에서도 PCDFs가 PCDDs보다 검출 빈도와 농도가 모두 높게 나타나는 우리나라에서의 일반적인 경향을 따르고 있으며, 주로 연소과정에서 발생된 것으로 나타났다. 일본, 중국, 독일 및 미국 등 몇몇 외국에서 채집된 민물고기와의 비교에서도 우리나라의 민물고기에 보다 낮은 수준의 다이옥신류가 축적되어 있는 것으로 나타났다. 총 다이옥신 농도 중 PCDDs의 백분율은 4%, PCDFs 12% 그리고

DL-PCBs 84%로서 DL-PCBs의 비율이 다른 두 성분에 비해 아주 높게 나타났다. 이 결과는 민물고기의 총 다이옥신 농도 측정시 반드시 DL-PCBs를 포함해야 함을 보여주고 있다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- Ballschmiter K., Hackenberg R., Jarman W. M., Looser E., 2002, Man-made chemicals found in remote areas of the world: The experimental definition for POPs, Environ. Sci. Pollut. R. International, 9, 274-288.
- Becher G., Haug L. S., Thomsen C., 2004, Worldwide comparison on the quality of analytical determination PCDD/PCDF and dioxin-like PCB in food, Talanta, 63, 1115-1122.
- European Commission, 2000, Reports on tasks for scientific cooperation. Assessment of dietary intake of dioxins and related PCBs by the population of EU Member States, Report SCOOP Task 3.2.5 (Dioxins), Final Report, 7 June 2000.
- European Commission, 2001, Opinion of the Scientific Committee on Food on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Food, CS/CNTM/DIOXIN/20 final.
- Birmingham B., Gilman A., Grant D., Salminen J., Boddington M., Thorpe B., While I., Toft P., Armstrong V., 1989, PCDD/PCDF multimedia exposure analysis for the Canadian population: Detailed exposure estimation, Chemosphere, 19, 637-642.
- Beck H., Dross A., Mathar W., 1994, PCDD and PCDF exposure and levels in humans in Germany, Environ. Health Persp., 102(1), 173-185.
- Webster T., Commoner B., 1994, Overview: The di-

- oxin debate. In: Schecter, A. (Ed.), Dioxins and Health, Plenum Press, New York, 1-50.
- 8) Bonn B. A., 1998, Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran concentration profiles in sediment and fish tissue of the Willamette Basin, Oregon. Environ. Sci. Technol., 32, 729-735.
 - 9) Landi M. T., Consonni D., Patterson D. G. J., Needham L. L., Lucier G., Brambilla P., Cazzaniga M. A., Mocarelli P., Pesatori A. C., Bertazzi P. A., Caporaso N. E., 1998, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin plasma levels in Seveso 20 years after the accident, Environ. Health Persp., 106, 273-277.
 - 10) Colborn T., Dumanoski D., Myers J. P., 1996, Our Stolen Future, Penguin Book Ltd., New York, 26pp.
 - 11) Creaser C. S., Fernandes A. R., Harrad S. J., Cox E. A., 1990, Levels and sources of PCDDs and PCDFs in urban British soils, Chemosphere, 21, 931-938.
 - 12) Evers E. H. G., Klamer H. J. C., Laane R. W. P. M., Govers H. A. J., 1993, Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran residues in estuarine and coastal North Sea sediments: Source and distribution, Environ. Toxicol. Chem., 12, 1583-1598.
 - 13) Sakurai T., Suzuki N., Masunaga S., Nakanishi J., 1998, Origin attribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediment and soil from a Japanese freshwater lake area through congener-specific data analysis, Chemosphere, 37, 2211-2224.
 - 14) Riede K., 2004. Global register of migratory species - from global to regional scales, Final Report of the R&D-Projekt 808 05 081. Federal Agency for Nature Conservation, Bonn, Germany, 329pp. (cited from the website: <http://www.fishbase.org/References/FBRefsummary.cfm>)
 - 15) Man S. H., Hodgkiss I. J., 1981, Hong Kong freshwater fishes, Urban Council, Wishing Printing Company, Hong Kong, 75pp. (cited from the website: <http://www.fishbase.org/References/FBRefsummary.cfm>)
 - 16) U.S. EPA Method 1613 Revision B, 1996, Tetra-Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS.
 - 17) Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A. T. C., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J. P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy W.W., Kubiak T., Larsen J. C., Rolaf van Leeuwen F. X., Liem A. K. D., Nolt C., Peterson R. E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F., Zacharewski T., 1998, Toxic equivalency factors (TEFs) for PCB, PCDD, PCDF for humans and wildlife, Environ. Health Persp., 106, 775-792.
 - 18) Naito W., Jin J., Kang Y. S., Yamamoto M., Masunaga S., Nakanishi J., 2003, Dynamics of PCDDs/DFs and coplanar-PCB in an aquatic food chain of Tokyo Bay, Chemosphere, 53, 347-362.
 - 19) Jeong G. H., Kim Y. B., Joo C. H., You J. C., Chang Y.S., 2004, Four Year Trends of 2,3,7,8-substituted Dioxin Levels in a Freshwater Fish, Korea, Organohalogen Compounds, 66, 1796-1805.
 - 20) Masunaga S., Takasuga T., Nakanishi J., 2001, Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations, Chemosphere, 44, 873-885.
 - 21) Kajiwara Y., Kashiwagi N., Kadokami K., 2007, Nationwide study of dioxins in the freshwater fish *Carassius auratus (gibelio) langsdorffii* (crucian carp) in Japan: Concentrations and estimation of source contribution ratios, Chemosphere, 69, 1177-1187.
 - 22) Environmental Agency, Japan (EAJ), 1999, Nationwide survey on dioxins in fiscal year 1988 (in Japanese), <http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/report/result1998/inex.html>.
 - 23) EU, 2002, Commission Recommendation of 4 March 2002 on the reduction of the presence of dioxins, furans, and PCB in feeding stuffs and foodstuffs. Official J. Eur. Committee L67, 69-73. (Notified under document number C(2002) 836).
 - 24) Stachel B., Christoph E. H., Götz R., Herrmann T., Krüger F., Kühn T., Lay J., Löffler J., Päpke O., Reincke H., Schröter-Kermani C., Schwartz R., Steeg E., Stehr D., Uhlig S., Umlauf G., 2007, Dioxins and dioxin-like PCBs in different fish from the river Elbe and its tributaries, Germany, J. Hazard. Mater., 148, 199-2009.
 - 25) Kajiwara Y., Kashiwagi N., Kadokami K., 2007, Nationwide study of dioxins in the freshwater fish *Carassius auratus (gibelio) langsdorffii* (crucian carp) in Japan: Concentrations and estimation of source contribution ratios, Chemosphere, 69, 1177-1187.
 - 26) Han J., Shen H., Tie X., Zhang W., Zhu G., Ren Y., 2007, Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans and polychlorinated biphenyls in fresh fishes from Qiantangjiang River, China, Chemosphere, 68, 112-119.
 - 27) Scott L. L. F., Staskal D. F., Williams E. S., Luksemburg W. J., Urban J. D., Nguyen L. M., Haws L. C., Birnbaum L. S., Paustenbach D. J., Harris M. A., 2009, Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in southern Mississippi catfish and estimation of potential health risks, Chemosphere, 74, 1002-1010.