

## 유류 오염지역의 수산물 중 다환방향족탄화수소류 (PAHs) 분석 및 위해평가

정지윤 · 최찬웅 · 염태경 · 조경희 · 박세령 · 신호상<sup>1</sup> · 이광호 · 이효민<sup>★</sup>

식품의약품안전평가원 위해분석연구과, <sup>1</sup>공주대학교 환경교육과  
(2009. 11. 25. 접수, 2010. 2. 23. 승인)

### Analysis and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seafood from oil contaminated bay

Jiyeon Jeong, Chanwoong Choi, Taikyung Ryeom, Kyounghee Cho, Seryung Park,  
Hosang Shin<sup>1</sup>, Kwangho Lee and Hyomin Lee

*Risk Analysis & Research Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation,  
Korea Food and Drug Administration, Seoul 122-704, Korea*

<sup>1</sup>*Dept. of Environmental Education, Kongju National University, Chungnam 314-701, Korea*

(Received November 25, 2009; Accepted February 23, 2010)

**요 약:** 허베이 스피리트호 유류유출 사고 후 지역주민들의 수산물 섭취로 인한 건강 위해도를 평가하기 위하여, 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MSD)를 이용하여 유류유출 지역 주민들이 직접 채취 및 구입한 수산물 중 다환방향족탄화수소류(PAHs) 16종을 분석하였다. 시료는 KOH로 가수분해하여 Methylene chloride로 추출하였다. 추출액 중의 16개의 PAHs는 실리카/플로리실 정제컬럼을 이용하여 Methylene chloride : n-헥산(1:9) 혼합용액으로 용출하였고 GC-MSD의 SIM을 이용하여 분석하였다. 16개의 PAHs의 평균 회수율은 79~85%이었으며, 126개의 시료에서 0.17~6.04 µg/kg 수준으로 검출되었고, Benzo(a)pyrene의 독성등가계수(TEF)를 적용한 Benzo(a)pyrene 독성등가량(TEQ<sub>BaP</sub>)은 0~0.91 µgTEQ/kg 수준이었다. 또한 유류유출 지역 주민들의 벤조피렌의 일일 평균 노출량은  $5.5 \times 10^{-8}$  mg/kg bw/day 이었고, PAHs 일일 평균 만성노출량은  $1.3 \times 10^{-5}$  mgTEQ/kg bw/day이었다. 그리고 안전마진(MOE)과 초과발암위해도는 각각  $1.8 \times 10^6$ ,  $9.8 \times 10^{-8}$ 으로 사람에게 위해영향발생 우려가 낮은 수준이었다.

**Abstract:** To assess health risk for the intake among residents after the Hebei Spirit oil spill, 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in seafood samples from oil contaminated bay were determined by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MSD) and samples were personally collected and purchased by residents. Samples were hydrolyzed with KOH and extracted with methylene chloride. The extracted solution were cleaned up using silica/florisil column and 16 PAHs were eluted by methylene chloride : n-hexane (1:9) mixture and determined by GC-MSD in Selected Ion Monitoring (SIM) mode. The mean recoveries for 16 PAHs ranged from 79% to 85%. The 16 PAHs levels in 126 samples ranged from 0.17 to 6.04 µg/kg and the TEQ<sub>BaP</sub> (Toxic Equivalents) levels in 126 samples were calculated using benzo(a)pyrene toxic equivalency

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-380-1783 Fax : +82-(0)2-389-7007

E-mail : stopyoon@korea.kr

factor for individual 16 PAHs and ranged from 0 to 0.91  $\mu\text{gTEQ/kg}$ . The average Benzo(a)pyrene dietary exposure of residents was  $5.5 \times 10^{-8}$  mg/kg bw/day and the average PAHs chronic dietary exposure was  $1.3 \times 10^{-5}$  mg TEQ/kg bw/day. The margin of exposure (MOE) and the excess cancer risk and were  $1.8 \times 10^6$  and  $9.8 \times 10^{-8}$ , respectively. Therefore, the assessment result was considered as low concern for health risk.

**Key words:** PAHs, oil spill, seafood,  $\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ , MOE

## 1. 서 론

2007년 12월 유조선 허베이 스피리트호 유류 유출 사고로 태안반도 해안 일대가 원유로 오염되었으며, 오염도 조사 및 위해평가의 일환으로 다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)에 대한 분석이 이루어졌다.<sup>1,2</sup> PAHs는 최소 두 개 이상의 벤젠고리가 결합된 매우 안정된 구조의 유기화합물로서, 탄소와 수소를 함유하는 유기물질이 고온에서 열분해 또는 불완전연소로 인하여 발생하기도 하고 원유나 타르 등에 존재하기도 한다.<sup>1,6</sup> 또한, 체내에서 에폭사이드(epoxide) 형태로 대사되어 세포의 유전자 및 단백질과 반응하여 독성을 일으키고, benzo(a)pyrene 등 일부 PAHs는 유전독성과 발암성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>6-8</sup> 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 2006년 재평가를 통하여 benzo(a)pyrene을 group 2A (인체발암가능물질)에서 group 1 (인체발암물질)로 상향조정하였으며, dibenzo(a,h)anthracene 등 3종을 group 2A로, benzo(a)anthracene 등 11종을 group 2B (인체발암우려물질)로, acenaphthene 등 45종을 group 3 (인체발암성으로 분류할 수 없는 물질)으로 분류하였다. 미국 환경청(EPA)에서는 이들 화합물 중 우선순위를 정하여 16개 PAHs에 대하여 관리하고 있다.<sup>9,10</sup>

PAHs와 같이 동일한 독성기전을 가진 화합물의 경우 대표 물질의 독성을 기준으로 상대독성계수 (Toxic Equivalency Factors, TEFs)를 정하여 동시노출에 대한 위해평가를 하고 있다. PAHs의 경우는 benzo(a)pyrene의 독성을 기준으로 (TEF=1) 다른 화합물들에게 TEFs를 부여하였다. PAHs의 위해평가에 있어 인체노출량 산출을 위해 각 화합물들의 오염도에 각각의 TEFs를 곱하여 benzo(a)pyrene 독성당가량 (Toxic Equivalents,  $\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ )을 산출하며, 위해도 결정을 위해 benzo(a)pyrene의 동물독성실험의 용량-반응 결과로부터 산출된 독성값을 적용함으로써 PAHs의 인체노출량을 산출하고 있다.<sup>11-13</sup>

1990년 미국 식품의약품안전청(FDA)에서는 Exxon Valdez 유류유출 사고 이후 수산물 섭취에 의한 인체 위해평가를 위해  $\text{TEQ}_{\text{BaP}}$  방법을 사용하였다.<sup>14</sup> Exxon Valdez 유류유출 이후로  $\text{TEQ}_{\text{BaP}}$  방법은 여러 다른 유류유출에서 수산물 조업 중단이나 재조업하는 활동 수준을 산출하기 위해서 사용되었다. 우리나라에서도 허베이 스피리트호 유류유출 사고 이후 태안지역 위판장을 통해 시중에 유통되는 어류는 지속적으로 모니터링을 실시하고 있으며, 그 결과 안전한 것으로 확인되고 있으나 지역주민들의 경우는 상대적으로 오염된 환경에서 생활하고 있고, 위판장, 시장뿐만 아니라 직접 채취한 어패류를 섭취할 수 있어 상대적으로 오염된 어패류를 섭취할 가능성이 있다. 따라서 지역주민들의 건강관리를 위해서 지역 환경오염도 조사와 함께 오염지역 어패류의 오염도 조사가 병행되어야 하며 지역주민들의 식품섭취실태조사를 반영한 총체적자료를 근거로 현노출의 안전여부판단 및 장·단기적 건강위해평가 수행이 요구된다. 본 연구에서는 식품섭취실태 자료와 지역에서 소비되는 어패류의 PAHs 오염도 자료를 확보하고 동시에 이를 토대로 유류 유출 사고지역 주민들의 PAHs 노출수준을 평가하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 대상식품 선정

수산물 섭취실태를 조사하기 위해 태안지역 주민 100명을 무작위로 선정하여 식품섭취빈도조사법 및 식이기록법을 이용한 식이섭취조사를 수행하였으며, 지역 주민의 수산물 구입경로, 주로 섭취하는 수산물, 섭취 빈도수 등을 확인하였다. 어패류 1회 섭취량은 「사진으로 보는 음식의 눈대중량, 대한영양사회, 1999」를 참고하였다. 대상식품은 설문조사에서 지역주민이 주로 섭취하는 수산물로 선정하였다. 그 결과, 굴, 멸치, 우럭포, 가자미, 전어, 바지락, 고등어, 갈치, 장어, 조개, 노래미, 삼치, 소라, 고등, 조기, 홍합, 밴댕이, 우럭, 망

등어, 골뱅이, 꽃게, 전복, 가재, 해삼, 광어, 대하, 오징어 등 총 27종 126개의 수산물을 직접 채취하거나 시장에서 구입하였다. 시료는 분쇄 및 균질화한 후 -20 °C의 압소에서 보관하여 분석에 사용하였다.

2.2. 수산물 중 PAHs 오염도 분석

2.2.1. 분석대상물질

PAHs 분석은 naphthalene (NA), acenaphthylene (ACL), acenaphthene (AC), fluorene (FL), phenanthrene (PHE), anthracene (AN), fluoranthene (FA), pyrene (PY), benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (CRY), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), dibenzo[a,h]anthracene (DahA), indeno(1,2,3-cd)pyrene (IcdP), benzo[g,h,i]perylene (BghiP) 등 16종을 대상으로 하였으며, phenanthrene-d<sub>10</sub>을 내부표준물질로 사용하였다. 실험과정에서 사용한 모든 표준 원액 및 표준액과 혼합액은 밀봉하여 -20 °C의 압소에서 보관하여 사용하였다.

2.2.2. 검정곡선 작성

농도가 0~5 µg/kg이 되도록 표준용액을 첨가하고 내부표준물질 5.0 µg/kg을 첨가하여 2 µL를 GC-MSD에 주입하였다. 표준물질과 내부표준물질과의 피이크 면적의 비로부터 표준물질 각각의 검정곡선을 작성하고 검정곡선에 의하여 시료를 정량하였다.

2.2.3. 시료 전처리

냉동 보관한 시료를 실온으로 해동한 후 약 5 g을 칭량하고 1 M KOH-ethanol 용액 100 mL와 함께 플라스크에 넣고 내부표준물질 1 mL를 첨가하였다. 이 용액을 균질화한 후 가열추출기(80 °C)에서 3시간 동안 알칼리 분해시키고 신속히 냉각시켰다. 이 용액을 분액깔때기에 옮긴 후, methylene chloride 20 mL를

넣고 10분간 2회 반복 진탕 추출하였다. Methylene chloride 추출액을 무수황산나트륨으로 탈수한 후 회전식 감압농축기를 사용하여 2 mL까지 농축시키고 n-헥산 10 mL로 재용해시켰다. 미리 n-헥산으로 씻은 실리카겔-플로리실 컬럼에 시료의 전처리액을 부하하여 컬럼에 흡착시키고, methylene chloride : n-헥산 (1:9) 혼합용액 80 mL로 16개의 PAHs를 용출시켰다. 용출액을 회전식 감압농축기를 사용하여 2 mL까지 농축시킨 후 질소가스를 이용하여 0.2 mL까지 농축시키고 GC-MSD에 일정량을 주입하여 분석하였다.

2.2.4. 기기분석 조건

Agilent 7890 Gas Chromatography(GC)에 direct interface로 연결된 5975 MSD를 사용하였다. 모든 시료는 HP 7673A autosampler를 사용하여 GC에 주입하고 data system으로는 HP GG1701AA MSD chemstation을 이용하였다. 이온화에 사용한 전자에너지는 70 eV 이고 electron multiplier는 autotune 값보다 300 V 더 증가시켜 사용하였으며 dwell time은 50 m sec로 조절하고 전처리된 시료들을 분석하기 위하여 질량 스펙트럼상의 특성 이온(characteristic ion)만을 선택하여 분석하는 Selected Ion-Monitoring (SIM) 방법을 이용하였다(Table 1, 2).

2.3. 인체노출평가

2.3.1. 인체노출량 산출

유류유출지역 수산물 중 benzo(a)pyrene 분석결과에 따른 각각의 수산물에 대한 평균 오염도에 지역주민 대상의 설문조사에 따른 평균 섭취량 및 우리나라 성인 평균 체중 60 kg을 반영하여 지역주민들의 benzo(a)pyrene 1일 인체노출량을 산출하였다(식 1).<sup>15</sup> 설문조사에 따른 유류유출지역 주민들의 1일 평균 섭취량은 어류 65.43 g/day, 패류 41.18 g/day, 기타 수산물 4.46

Table 1. Analytical condition of GC/MSD

Gas chromatography -Mass spectrometry	Agilent 7890 GC-Agilent 5975MSD
Column	HP-5 ms (Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 30 m×0.25 mm I.D×0.25 µm, film thickness)
Carrier Gas flow	He at 1.0 mL/min
Injection mode	Split ratio (1:2)
Injection port temp.	300 °C
Oven temp. program	50 °C (1 min)→10 °C/min→1805 °C/min→310 °C
Ion Source	El mode, 230 °C, 70 eV
Transfer line temp.	280 °C

Table 2. Monitoring ion of target compounds

Compounds	Quantification ion, m/z	Qualification ion, m/z
Acenaphthene	154	153, 152
Acenaphthylene	152	151, 153
Anthracene	178	176, 179
Benzo(a)anthracene	228	229, 226
Benzo(b)fluoranthene	252	253, 125
Benzo(k)fluoranthene	252	253, 125
Benzo(g,h,i)perylene	276	138, 277
Benzo(a)pyrene	252	253, 125
Chrysene	228	226, 229
Dibenzo(a,h)anthracene	278	139, 279
Fluoranthene	202	101, 203
Fluorene	166	165, 167
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	138, 227
Naphthalene	128	129, 127
Phenanthrene	178	179, 176
Phenanthrene-d <sub>10</sub> (ISTD)	188	188
Pyrene	202	200, 203

g/day 수준이었으며, 1일 고섭취량(95th percentile)은 어류 226.00 g/day, 패류 123.33 g/day, 기타 수산물 19.66 g/day 수준이었다. 또한 PAHs와 같이 동일한 독성기전을 가진 화합물의 동시노출에 대한 위해평가를 위하여 분석된 16개 PAHs 각각의 오염도에 benzo (a)pyrene의 독성을 기준으로 한 각각의 상대독성계수 (Toxic Equivalency Factors, TEFs)를 곱하여 benzo(a) pyrene 독성등가량(Toxic Equivalents, TEQ<sub>BaP</sub>)을 산출하였다 (Table 3). 산출된 TEQ<sub>BaP</sub>에 미국의 Exxon Valdez 유류

Table 3. TEFs of 16 PAHs

	Compounds	Abbreviation	CAS No.	EPA TEFs
1	Naphthalene	NA	91-20-3	-
2	Acenaphthylene	ACL	208-96-8	-
3	Acenaphthene	AC	83-32-9	-
4	Fluorene	FL	86-73-7	-
5	Phenanthrene	PHE	85-01-8	-
6	Anthracene	AN	120-12-7	-
7	Fluoranthene	FA	206-44-0	-
8	Pyrene	PY	129-00-0	-
9	Benzo[a]anthracene	BaA	56-55-3	0.1
10	Chrysene	CRY	218-01-9	0.01
11	Benzo[b]fluoranthene	BbF	205-99-2	0.1
12	Benzo[k]fluoranthene	BkF	207-08-9	0.1
13	Benzo[a]pyrene	BaP	50-32-8	1
14	Dibenzo[a,h]anthracene	DahA	53-70-3	1
15	Benzo[g,h,i]perylene	BghiP	191-24-2	-
16	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	IcdP	193-39-5	0.1

유출시 건강위해평가에서 오염된 어패류 중 PAHs 감소를 등을 고려하여 노출기간 10년을 적용한 사례 등의 PAHs 초과발암위해도에 대한 선행 연구사례 및 서해안 원유유출량(약 12,547 kL)과 지역적 특성 등을 감안하여 본 연구에서는 유류유출로 인한 PAHs 노출기간 10년, 기대수명 70년, 평균체중 60 kg을 고려하여 PAHs 1일 만성 인체노출량을 산출하였다(식 2).<sup>14,16</sup>

$$\text{Benzo(a)pyrene의 1일 인체노출량} = \sum_{i=1}^n \frac{C_i \times IR_i}{BW} \quad (1)$$

$i$  : 분석된 수산물의 종류

$C_i$  : 수산물  $i$ 의 오염도( $\mu\text{g/kg}$ )

$IR_i$  : 식품  $i$ 의 대상 1일 평균섭취량(g/day)

$BW$  : 평균체중 (60 kg)

PAHs 화합물의 만성 1일 인체노출량

$$= \sum_{i=1}^n \frac{C_i \times IR_i \times ED}{BW \times AT} \quad (2)$$

$i$  : 분석된 어패류 종류

$C_i$  : 식품  $i$ 의 오염도( $\mu\text{g TEQ/kg}$ )

$IR_i$  : 식품  $i$ 의 대상 1일 평균섭취량(g/day)

$ED$  : 노출기간 (10년)

$BW$  : 평균체중 (60 kg)

$AT$  : 평균기대수명(70년)

### 2.3.2. 위해도 결정

WHO/JECFA의 벤조피렌 위해평가 전략을 활용한

안전마진(MOE, Margin Of Exposure) 산출 방법 및 US EPA에서 제안하는 발암력에 근거한 초과 발암위해도 산출 방법 모두를 평가에 고려하여 유해영향발생여부를 판단하였다(식 3, 4)<sup>17-19</sup>. WHO에서 제안한 벤조피렌의 BMDL(BenchMark Dose Level)<sub>10</sub> 발암력은 동물발암 시험(2년)에서 산출된 용량-반응 자료를 사람 용량으로 전환(dose-scaling)하고 고용량에서 저용량으로 외삽(low dose extrapolation)시켜 산출된 노출용량에 대한 additive risk의 반응기울기인 0.1 mg/kg bw/day를 적용하였고, 미국 EPA/IRIS에서 제안한 발암력은 벤조피렌을 식이섭취한 마우스에서의 위상부암을 근거로 산출된 발암력 7.3 [(mg/kg bw/day)<sup>-1</sup>]을 적용하였다.

$$MOE = \frac{BMDL \text{ (BenchMark Dose Level, } 0.1 \text{ mg/kg bw/day)}}{\text{Benzo(a)pyrene의 1일 인체노출량 (mg/kg b.w./day)}} \quad (3)$$

- <10,000 : possible concern
- 10,000~1,000,000 : low concern
- >10,000 : negligible concern with action minimizing future exposure
- >1,000,000 : negligible concern

초과발암위해도 = PAHs 화합물의 만성 1일 인체노출량(mg TEQ/kg bw/day) × 벤조피렌 발암력 7.3 [(mg/kg bw/day)<sup>-1</sup>] (4)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PAHs 시험법 검증

16개의 PAHs를 시료 중 10 µg/kg에 해당되는 농도로 혼합하여 GC-MSD로 측정된 결과 Fig. 1과 같은 분리능을 보였다. 또한 16개의 PAHs 모두 검출한계 이하로 확인된 수산물을 균질화 시킨 후 연구방법에서 기술한 농도범위로 분석물질을 첨가한 다음 각 시료를 전처리과정을 거쳐 GC-MSD로 측정하여 검정곡선을 작성한 결과 직선성이 0.99이상 수준이었다(Table 4). 7개의 검출한계용 시료를 분석결과 각각의 평균, 표준편차를 구한 다음 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타내었으며, 각각 0.01-0.02 µg/kg와 0.02-0.05 µg/kg의 범위를 보였다. 16개의 PAHs가 모두 검출한계 이하로 확인된 수산물을 균질화 시킨 후 표준물질 100 µg/kg을 시료 중에 첨가하여 시료 전처리과정을 거쳐 분석한 결과, 회수율은 Table 5와 같이 79~85% 범위를 보였다. 그리고 16개의 PAHs에 대한 정확도와 정밀도 측정을 위하여 PAHs가 검출한계 이하로 확인된 수산물을 균질화 시킨 후 표준물질 및 내부표준물질(pyrene-d10)이 5.0 µg/kg이 되도록 첨가하여 하루에 실험을 5회 반복 시행한 결과, 정확도는 94.0~101.6%, 정밀도

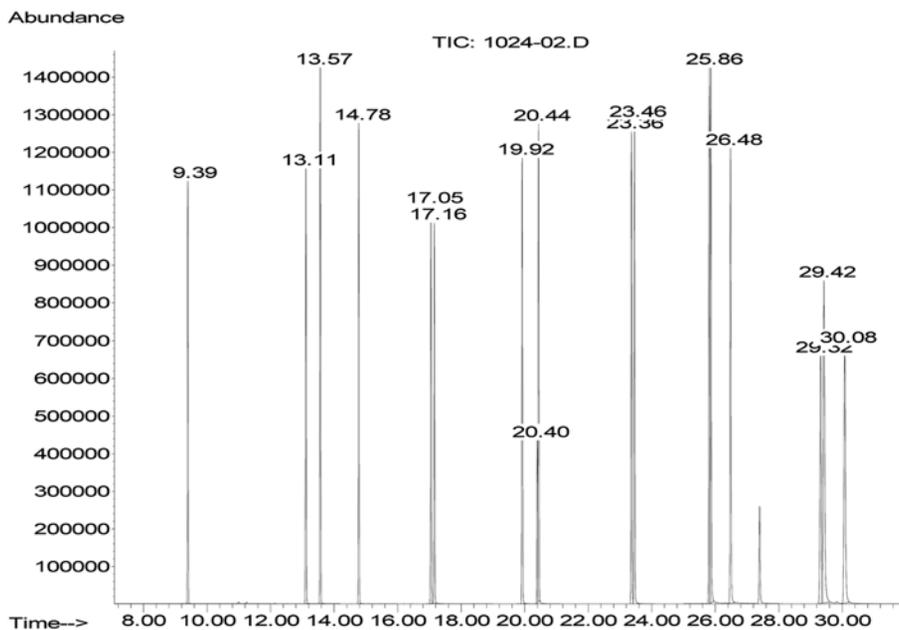


Fig. 1. Chromatogram of PAHs.

Table 4. Linearity and limit of quantification for 16 PAHs

Compounds	y = ax + b			MDL* (µg/kg)	LOQ** (µg/kg)
	a	b	r <sup>2</sup>		
Naphthalene	0.2022	0.0370	0.9917	0.01	0.03
Acenaphthylene	0.1781	0.0221	0.9943	0.01	0.04
Acenaphthene	0.1096	0.0180	0.9947	0.01	0.04
Fluorene	0.1221	0.0117	0.9954	0.01	0.02
Phenanthrene	0.1928	0.0283	0.9938	0.01	0.04
Anthracene	0.1680	0.0025	0.9965	0.01	0.03
Fluoranthene	0.2100	0.0103	0.9957	0.01	0.03
Pyrene	0.2244	0.0285	0.9938	0.01	0.03
Benz(a)anthracene	0.1504	-0.0014	0.9998	0.01	0.04
Chrysene	0.1866	-0.0002	0.9976	0.01	0.04
Benzo(k)fluoranthene	0.1493	-0.0153	0.9947	0.01	0.04
Benzo(b)fluoranthene	0.1293	0.0020	0.9974	0.01	0.05
Benzo(a)pyrene	0.0296	0.0018	0.9986	0.01	0.04
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.0832	-0.0060	0.9964	0.02	0.05
Dibenz(a,h)anthracene	0.0857	-0.0050	0.9943	0.02	0.05
Benzo(g,h,i)perylene	0.0922	-0.0090	0.9955	0.01	0.05

\*MDL: Method Detection Limits

\*\*LOQ: Limit of Quantification (SD\*10, n=7)

Table 5. Recovery for 16 PAHs in seafood (n=5)

Compounds	Found Conc. (µg/kg)	Recovery±SD*
Naphthalene	73.8, 84.9, 85.7, 77.0, 86.4	81.6±5.8
Acenaphthylene	69.6, 80.7, 79.4, 74.0, 91.7	79.1±8.3
Acenaphthene	74.2, 85.0, 84.9, 77.8, 88.4	82.0±5.8
Fluorene	77.8, 89.6, 86.0, 77.7, 88.1	83.8±5.7
Phenanthrene	77.4, 86.5, 87.7, 84.0, 89.9	85.1±4.8
Anthracene	71.1, 81.7, 82.0, 73.7, 85.1	78.7±6.0
Fluoranthene	75.1, 84.2, 82.3, 78.4, 86.3	81.3±4.5
Pyrene	77.8, 80.7, 84.3, 80.5, 90.4	82.7±4.9
Benz(a)anthracene	74.8, 78.5, 81.1, 77.3, 89.0	80.1±5.4
Chrysene	76.0, 78.5, 83.1, 77.5, 90.9	81.2±6.0
Benzo(k)fluoranthene	73.6, 84.2, 86.5, 78.4, 92.8	83.1±7.4
Benzo(b)fluoranthene	76.3, 84.0, 88.6, 81.2, 86.8	83.4±4.8
Benzo(a)pyrene	77.6, 85.0, 80.9, 74.4, 89.0	81.4±5.8
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	75.0, 84.1, 87.9, 78.9, 95.2	84.2±7.9
Dibenz(a,h)anthracene	78.5, 84.7, 82.8, 82.3, 89.9	83.6±4.2
Benzo(g,h,i)perylene	73.1, 83.9, 88.0, 80.4, 87.8	82.6±6.2

\*SD : standard deviation

\*\*Spiked concentration is 100.0 µg/kg.

는 1.78~4.68% 수준이었다(Table 6). 여기서 정확도는 표준물질을 첨가한 시료를 분석한 농도 ( $C_{AM}$ )와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 ( $C_S$ )와의 차이에 대한 첨가농도 ( $C_A$ )의 상대 백분율로서 나타내었으며, 정밀도는 측정값의 상대표준편차(% RSD)로 계산하였다.

### 3.2. 유류유출지역 수산물의 PAHs 오염도

126개의 시료를 추출하여 GC-MSD (SIM)로 정량 분석한 결과는 Table 7과 같았다. naphthalene의 경우는 0.12~3.98 µg/kg 수준으로 검출되었고, fluorene은 불검출~0.38 µg/kg, anthracene은 불검출~0.12 µg/kg, phenanthrene은 불검출~0.88 µg/kg, fluoranthene은 불

Table 6. Accuracy and precision for 16 PAHs analysis in seafood (n=5)

Cingeners	Estimated Conc. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Accuracy (%)	Precision (%)
Naphthalene	4.81, 5.10, 4.96, 4.74, 4.73	97.4	3.20
Acenaphthylene	4.54, 4.84, 4.59, 4.56, 5.02	94.2	4.48
Acenaphthene	4.84, 5.10, 4.91, 4.79, 4.84	97.8	2.50
Fluorene	5.07, 5.37, 4.98, 4.78, 4.82	100.0	4.75
Phenanthrene	5.05, 5.19, 5.07, 5.17, 4.92	101.6	2.15
Anthracene	4.64, 4.90, 4.74, 4.54, 4.65	94.0	2.89
Fluoranthene	4.90, 5.05, 4.76, 4.83, 4.72	97.0	2.67
Pyrene	5.07, 4.84, 4.88, 4.95, 4.95	98.8	1.78
Benz(a)anthracene	4.88, 4.71, 4.69, 4.76, 4.87	95.6	1.82
Chrysene	4.96, 4.71, 4.81, 4.77, 4.97	96.8	2.40
Benzo(k)fluoranthene	4.80, 5.05, 5.01, 4.83, 5.08	99.0	2.63
Benzo(b)fluoranthene	4.98, 5.04, 5.13, 5.00, 4.75	99.6	2.78
Benzo(a)pyrene	5.06, 5.10, 4.68, 4.58, 4.87	97.2	4.68
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	4.89, 5.05, 5.09, 4.86, 5.21	100.4	2.91
Dibenz(a,h)anthracene	5.12, 5.08, 4.79, 5.07, 4.92	100.0	2.75
Benzo(g,h,i)perylene	4.77, 5.03, 5.09, 4.95, 4.81	98.6	2.85

Table 7. Contaminated PAHs level ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) in seafood

Seafood	NA	ACL	AC	FL	AN	PHE	FA	PY	BaA	CRY	BkF	BbF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	TOTAL
oyster	0.28	N.D.*	N.D.	N.D.	0.01	0.23	0.11	0.25	0.29	1.33	0.96	2.02	0.57	N.D.	N.D.	N.D.	6.04
anchovy	3.15	N.D.	N.D.	0.31	0.03	0.33	N.D.	N.D.	0.05	1.11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.98
slice of rock fish	3.98	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.98
flounder	1.99	N.D.	N.D.	0.09	0.01	0.31	0.01	0.08	0.22	0.67	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.34
gizzard shad	1.40	N.D.	N.D.	0.38	0.12	0.88	0.01	0.01	0.01	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.82
manila clam	0.86	N.D.	0.16	0.29	0.05	0.41	0.42	0.16	0.05	0.09	N.D.	0.07	0.04	0.06	N.D.	N.D.	2.65
chub mackerel	1.88	N.D.	N.D.	0.13	0.04	0.24	0.02	0.07	0.07	0.08	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.52
hairtail	2.06	N.D.	N.D.	0.16	0.02	0.26	0.00	N.D.	2.49								
eel	2.18	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.10	0.01	0.18	N.D.	2.46							
shellfish	0.26	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.23	0.07	0.16	0.22	0.54	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.49
greenling	0.44	N.D.	N.D.	0.11	0.01	0.24	0.02	0.12	0.06	0.10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.09
mackerel	0.68	N.D.	N.D.	0.13	N.D.	0.27	N.D.	1.08									
conch	0.36	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.19	0.02	0.12	0.06	0.15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.90
gastropod	0.22	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.24	0.02	0.12	0.12	0.09	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.82
yellow corbina	0.58	N.D.	N.D.	0.06	N.D.	0.08	N.D.	0.73									
sea mussel	0.21	N.D.	N.D.	0.01	0.01	0.16	0.01	0.09	0.06	0.15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.70
large-eyed herring	0.60	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.09	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.70
rock fish	0.33	N.D.	N.D.	0.06	N.D.	0.14	0.01	0.05	0.04	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.67
goby	0.48	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	0.12	N.D.	0.62									
whelk	0.39	N.D.	N.D.	0.04	N.D.	0.05	N.D.	0.48									
blue crab	0.28	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.07	N.D.	N.D.	N.D.	0.04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.40
abalone	0.24	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	0.08	N.D.	0.02	N.D.	0.34							
cray fish	0.24	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	0.05	N.D.	0.32									
sea cucumber	0.14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.07	N.D.	0.21									
flatfish	0.12	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	0.05	N.D.	0.02	N.D.	0.19							
fleshy prawn	0.12	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	0.03	N.D.	0.17									
squid	0.12	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	0.03	N.D.	0.17									

\* N.D. : Not detected

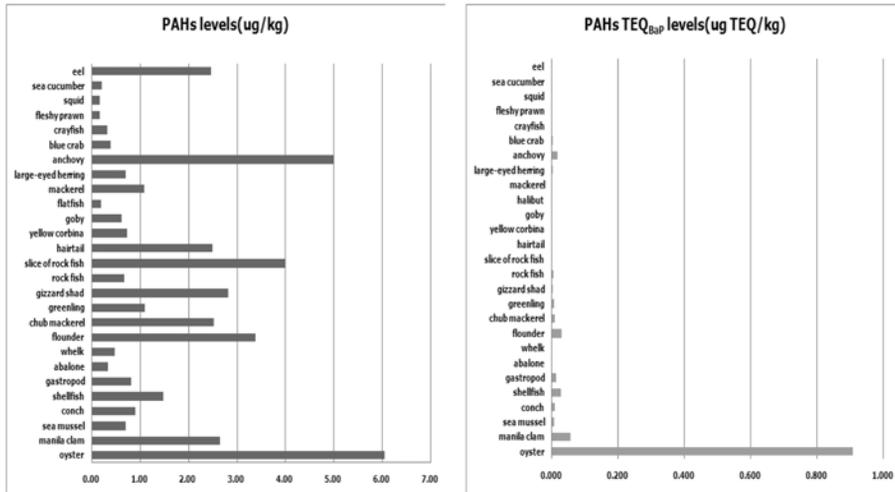


Fig. 1. Chromatogram of PAHs (9.39 min : Naphthalene, 13.11 min : Acenaphthylene, 13.57 min : Acenaphthene, 14.78 min : Fluorene, 17.05 min : Phenanthrene, 17.16 min : Anthracene, 19.92 min : Fluoranthene, 20.40 min : Phenanthrene- $d_{10}$ (ISTD), 20.44 min : Pyrene, 23.36 min : Benzo(a)anthracene, 23.46 min : Chrysene, 25.81 min : Benzo(b)fluoranthene, 25.86min : Benzo(k)fluoranthene, 26.48 min : Benzo(a)pyrene, 29.32 min : Indeno(1,2,3-cd)pyrene, 29.42 min : Dibenz(a,h)anthracene, 30.08 min : Benzo(ghi)perylene)

검출~0.42  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , pyrene은 불검출~0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , benz(a)anthracene은 불검출~0.29  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , chrysene은 불검출~1.33  $\mu\text{g}/\text{kg}$  수준으로 각각 검출되었다. 또한 benzo(b)-fluoranthene과 benzo(a)pyrene은 각각 불검출~2.02  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 불검출~0.57  $\mu\text{g}/\text{kg}$  수준으로 검출되었으며, benzo(k)fluoranthene, acenaphthene 및 indeno(1,2,3-cd)pyrene 경우는 각각 한 개의 시료에서 0.96  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 0.16  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 0.06  $\mu\text{g}/\text{kg}$  수준으로 검출되었다. 그리고 acenaphthylene, dibenz(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene은 모든 시료에서 검출되지 않았다.

시료별 16개의 PAHs 총 오염도를 검토한 결과, 굴이 6.04  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 가장 높았고, 오징어와 대하가 0.17  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 가장 낮았다. 패류 중에서는 바지락 2.65  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 조개 1.49  $\mu\text{g}/\text{kg}$  순으로 오염도가 높았으며, 어류 중에서는 가자미 3.38  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 전어 2.82  $\mu\text{g}/\text{kg}$  순으로 오염도가 높았다. 패류의 오염수준은 허 등<sup>21</sup>의 연구결과와 유사한 수준이었으며, 어류의 경우는 다소 높았다. 그러나 미국의 Exxon Valdez 유류유출 사고지역의 오염수준에 비해서는 매우 낮은 수준이었다.<sup>15</sup> 또한 어류 중 멸치 및 우럭포의 경우 건조제품으로서 비건조제품에 비해 상대적으로 높은 오염도인 각각 4.98  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 3.9  $\mu\text{g}/\text{kg}$  수준이었다. 각각의 시료에 대한 오염도에 benzo(a)pyrene의 독성을 기준으로 한 7개 PAHs 각각의 TEF를 곱하여 TEQ<sub>BaP</sub>을 산출한 결과, 굴이 0.91  $\mu\text{gTEQ}/\text{kg}$ 으로

가장 높았고 바지락이 0.056  $\mu\text{gTEQ}/\text{kg}$ , 가자미가 0.029  $\mu\text{gTEQ}/\text{kg}$  수준이었다. Fig. 2에서와 같이 시료별 총 PAHs 오염도와 TEQ<sub>BaP</sub>의 차이는 독성등가 계수가 높은 PAHs의 오염수준이 낮기 때문으로 사료된다.

### 3.3. 인체노출평가

유류유출지역에서 수거한 수산물의 PAHs 오염도를 고려하여 산출된 지역 주민들의 수산물 섭취에 의한 benzo(a)pyrene의 1일 인체노출량은 평균섭취가  $5.5 \times 10^{-8}$  mg/kg bw/day, 고섭취(95th percentile)가  $1.6 \times 10^{-7}$  mg/kg bw/day 수준이었으며, PAHs 오염도에 TEF를 곱하여 산출한 TEQ<sub>BaP</sub> 수준을 고려한 1일 만성 인체노출량은 평균섭취 및 고섭취가 각각  $1.3 \times 10^{-5}$  mg TEQ/kg bw/day,  $4.1 \times 10^{-5}$  mg TEQ/kg bw/day 수준이었다. 또한 1일 인체노출량을 근거로 산출한 MOE는 평균섭취 및 고섭취가 각각  $1.8 \times 10^6$ ,  $6.1 \times 10^5$  수준으로 사람에게 유해영향발생 우려가 낮은 것으로 나타났으며, 초과발암위해도는 평균섭취 및 고섭취가 각각  $9.8 \times 10^{-8}$ ,  $3.0 \times 10^{-7}$  수준이었다. 이는 미국 FDA에 의해 수행되었던 Exxon Valdez 유류유출, 캘리포니아주의 Kure 유류유출 위해도 결정시 사용된 초과발암위해도  $1.0 \times 10^{-6}$  보다 낮은 값이며, 알래스카주의 Kuroshima 유류유출 위해도 결정시 사용된  $1.0 \times 10^{-5}$  보다 더 낮은 수준이었다.<sup>14,21,22</sup>

#### 4. 결 론

유류유출지역의 수산물 중 PAHs의 오염도 및 지역 주민의 수산물 섭취로 인한 위해평가를 위하여 126개의 시료를 수거하여 16개의 PAHs를 분석하였다. 16종의 PAHs는 실리카겔/플로리실 정제컬럼을 이용하여 methylene chloride : n-헥산(1:9) 혼합용액으로 용출하였고 GC-MSD의 SIM을 이용하여 분석하였다. 16종의 PAHs의 평균 회수율은 79~85%이었으며, 방법검출한계 및 정량한계는 각각 0.01~0.02 µg/kg와 0.02-0.05 µg/kg의 범위를 보였고 직선성도 모두 0.99 이상이었다. 시료별 16개의 PAHs 총 오염도를 검토한 결과, 굴이 6.04 µg/kg으로 가장 높았고, 오징어와 대하가 0.17 µg/kg로 가장 낮았으며, benzo(a)pyrene의 독성등가계수(TEF)를 적용한 TEQ<sub>BaP</sub>은 0~0.91 µgTEQ/kg 수준이었다. 또한 유류유출 지역 주민들의 벤조피렌의 일일 인체노출량은  $5.5 \times 10^{-8}$  mg/kg bw/day~ $1.6 \times 10^{-7}$  mg/kg bw/day 이었고, PAHs 일일 인체 만성노출량은  $1.3 \times 10^{-5}$  mgTEQ/kg bw/day~ $4.1 \times 10^{-5}$  mg TEQ/kg bw/day 이었다. 그리고 안전마진 (MOE)과 초과발암위해도는 각각  $1.8 \times 10^6$ ~ $6.1 \times 10^5$ ,  $9.8 \times 10^{-8}$ ~ $3.0 \times 10^{-7}$  수준으로 사람에게 위해영향발생 우려가 낮은 수준이었다.

#### 참고문헌

1. 국토해양부, 해양오염영향조사 및 생태계 복원연구, 2008.
2. M. Bolger, S. H. Henry and C. D. Carrington, *American Fisheries Society Symposium*, **18**, 837-843(1996).
3. H. H. Yang and C. M. Chen, *Chemosphere*, **56**, 879-887(2004).
4. R. Dabestani and I. N. Ivanov, *Photochemical. Photobiology*, **41**, 10-17(1999).
5. C. Liu, Z. Niu, D. V. Niekerk, J. Xue and L. Zheng, *Re. Environ Contam Toxicol*, **192**, 1-28(2008).
6. WHO, 'Air Quality Guidelines', 2nd Ed., Chap 5.9, 1-24, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000.
7. O. Pelkonene and D. W. Nebert, *Pharmacol Rev.*, **43**, 189-222(1982).
8. Y. C. M. Staal, M. H. M. van Herwijnen, D. S. Pushparajah, M. Umachandran, C. Ioannides, F. J. Schooten and J. H. M. van Delft, *Mutagenesis*, **22**(1), 55-62(2007).
9. IARC, Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, **92**, 2006.
10. 허수정, 우건조, 최동미, *분석과학*, **20**(2), 170-175(2007).
11. J. S. Douglass and D. R. Tennant, 'Food Chemical Risk Analysis', Chapman & Hall, 1997.
12. T. Petry, P. Schmid and C. Schlatter, *Chemosphere*, **32**, 639-648(1996).
13. 이효민, 윤은경, 박경아, 김윤희, 정소영, 권기성, 김명철, 송인상, 이철호, 양지선, 양기화, *J. Fd Hyg. Safety*, **19**(1), 1-8(2004).
14. Bolger, M. and C. Carrington, *Society of Environmental Toxicology and Chemistry*, 195-204(1999).
15. 산업복지부 기술표준원, 제 5차 한국인 인체치수조사 사업 보고서, 2004.
16. 심재영, 황진희, 염태경, 오우용, 성수경, 장동덕, 이효민, *식품의약품안전청연구보고서*, **11**, 873-889(2007).
17. Technical Report Series (TRS) 930-JECFA 64/61, Polycyclic aromatic hydrocarbons, 2005.
18. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. EPA/600/R-93/089. Cincinnati: Office of Health and Environmental Assessment, U.S. Environmental Protection Agency, **20**, 1993.
19. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Integrated Risk Information System (IRIS), CASRN 50-32-8, 2001.
20. 허수정, 박성국, 진선희, 최동미, *분석과학*, **22**(1), 109-117(2009).
21. Susan Luscutoff, California Department of Health Services, 18 December. 5 pp. 1997.
22. Alaska Department of Health and Social Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry : Health Consultation. M/V Kuroshima Oil Spill, Alaska. 1999.