Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 24, No. 6, 484-492, 2011
http://dx.doi.org/10.5806/AST.2011.24.6.484

주요 하천 및 호수에 서식하는 붕어 (*Carassius auratus* and *Carassius cuvieri*) 근육에 축적된 2,3,7,8-치환 PCDDs, PCDFs 및 DL-PCBs 분석

정기호★ · 문지용 · 문동호[1]
부산대학교 화학과, [1]한국환경공단
(2011. 8. 18. 접수, 2011. 10. 13. 수정, 2011. 11. 4. 승인)

Analysis of 2,3,7,8-substituted PCDDs, PCDFs, and DL-PCBs in muscle of crucian carp (*Carassius auratus* and *Carassius cuvieri*) from major rivers and lakes

Gi Ho Jeong★, Ji Yong Moon and Dong-Ho Moon[1]
Department of Chemistry, Pusan National University, Busan, Korea
[1]Korea Environment Corporation, Incheon, Korea
(Received August 18, 2011; Revised October 13, 2011; Accepted November 4, 2011)

요 약: 우리나라 주요 하천수계의 대표적인 지점 한 곳씩 선정하여 이곳에 서식하는 붕어에 대한 PCDDs, PCDFs 및 DL-PCBs의 체내 축적 정도를 분석하고 분포특성을 살펴보았다. 회수율은 PCDDs 및 PCDFs는 50.6%~88.3%, DL-PCBs는 52.3%~93.2%이었으며, 붕어 체내에 축적된 PCDDs, PCDFs 및 DL-PCBs를 모두 합한 Σdioxins은 평균 0.39 pg TEQ g^{-1} wet wt., 중앙값 0.14 pg TEQ/g wet wt., 그리고 농도 범위는 0.047-1.0 pg TEQ/g wet wt.으로 나타났다. PCDDs 및 PCDFs는 일부 시료에서 검출된 반면, DL-PCBs는 모든 시료에서 검출되었으며 Σdioxins에 대한 기여도가 83.6%로서 가장 높았다. 다음으로 PCDFs와 PCDDs가 각각 Σdioxins의 12.7%와 3.7%를 기여하고 있었다.

Abstract: Bioaccumulation status and distribution characteristics of PCDDs, PCDFs and DL-PCBs in cruian carp collected from the four representative sites of major river systems in Korea were investigated. The recovery rates of PCDDs and PCDFs ranged from 50.6% to 88.3%, and those of DL-PCBs ranged from 52.3% to 93.2%. The mean, median and concentration range of Σdioxins, which represents the total concentratons of PCDDs, PCDFs and DL-PCBs accumulated in the muscle of crucian carp, were 0.39, 0.14 and 0.047-1.0 pg TEQ/g wet wt., respectively. DL-PCBs were detected above the detection limit from all the samples, whereas PCDDs and PCDFs were detected from limited crucian samples. The relative contribution of DL-PCBs to Σdioxins was remarkably larger than those for PCDDs and PCDFs. The percent contribution was 83.6% for DL-PCBs, and followed by 12.7% and 3.7% for PCDFs and PCDDs, respectively.

Key words : PCDDs, PCDFs, DL-PCBs, freshwater fish, carp

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)51-510-3233 Fax : +82-(0)51-516-7421
E-mail : ghjeong@pusan.ac.kr

1. 서 론

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) 등은 스톡홀름협약에 기재된 대표적인 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, 이하 POPs)이다.[1] 이 중 2,3,7,8-자리에 염소 원자가 치환된 7 종의 PCDD 동종이성체(congener), 10 종의 PCDF 동종이성체 그리고 ortho-자리에 염소 원자가 없거나(non-ortho) 염소 원자 하나만 치환된(mono-ortho) 12 종의 DL-PCB 동종이성체들이 그 구조적 특성 때문에 독성이 가장 높고 생체농축성이 매우 높은 주요 건강 위해성 물질이다.[2]

이들은 환경 중에 노출된 후에도 오랫동안 변하지 않고 그대로 남아 있고, 공기와 물의 흐름에 따라 전 지구환경에 널리 분포되어 있으며, 지질(lipid)에 대한 용해도가 높기 때문에 먹이사슬의 높은 단계에서 매우 높은 농도로 축적되어 인체를 비롯한 생물체에 독성을 나타내고 있다. POPs 물질이 사람에게 전달되는 경로는 주로 육류, 유제품 및 어류 등 음식물 섭취에 의한 것으로 보고되어 있다.[3-5] 특히 어류 제품의 섭취에 따른 다이옥신류에 대한 노출을 조사하기 위해 다양한 어류의 체내에 축적된 PCDDs, PCDFs 및 DL-PCBs의 농도를 구하기 위한 연구가 여러 연구자들에 의해 수행되어 왔다.[6-11]

붕어는 우리나라에 널리 분포되어 있고, 채집하기가 비교적 쉽기 때문에 POPs에 대한 생체 축적도를 조사하기에 좋은 대상이다. 이 종은 유럽과 아시아의 호수나 연못 그리고 물흐름이 느린 강에서 서식하고 있다.[12]

본 연구의 목적은 우리나라 대표적인 하천 및 호수에 서식하는 붕어에 대한 PCDDs, PCDFs 및 DL-PCBs의 체내 축적 정도를 파악하는 데 있다. 이미 1999년부터 2004년까지 5차에 걸쳐 한강, 낙동강, 금강 및 영산강 등 주요 하천의 20 내지 30 개 지점에서 채집한 붕어에 대한 다이옥신류에 대한 축적 정도를 조사한 바 있기 때문에[6] 본 연구에서는 각 하천수계의 대표적인 지점 한 곳씩 선정하여 축적 정도와 분포 특성을 비교하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 시료채집

조사지역은 국립환경과학원에서 선정한 한강수계의 복하천, 금강수계의 대청댐, 영산강수계의 담양댐 그리고 낙동강하구언으로 하였다. 조사대상 종은 붕어류를 붕어(*Carassius auratus*)와 떡붕어(*Carassius cuvieri*)로 구분하여 지점별로 20 개체 이상을 채집하였으며, 이 가운데 수컷은 최소 5 개체 이상을 확보하였다. 개체의 크기는 성어로서 가능한 한 동일 크기(연령)를 채집하였다. 붕어와 떡붕어 가운데 한 종만이 우점하고 있는 3 개 지점(복하천, 담양댐, 낙동강하구언)에서는 해당 종만 채집하였으며, 두 종이 혼재하는 지점(대청댐)에서는 두 종을 분리해서 모두 채집하였다. 조사기간 동안 채집된 지점별, 생물종별, 성별 개체수는 *Table* 1과 같다.

채집은 2005년 11월에 실시하였으며 낙동강하구언은 11월 5일, 복하천은 11월 6일 그리고 대청댐과 담양댐은 11월 7일에 각 지점의 상황을 대표할 수 있는 위치에서 수행하였으며, 조사 지점의 상황에 따라 지역 주민과 채집 전문가의 조언에 의해 투망, 자망, 족대 및 낚시 등을 이용하여 주간과 야간에 실시하였다. 채집 후에는 어체를 해부하여 내장을 제거한 다음, 개체 번호를 표지하고 냉동실에 보관하였다.

Table 1. Descriptions of carps collected from four river systems

Water System	Sampling site	Species	Number of individuals			Sex ratio (Female : Male)
			Total	Female	Male	
Han River	Bokha stream	*C. auratus*	20	13	7	1 : 0.54
Geum River	Daecheong-dam	*C. auratus*	29	23	6	1 : 0.26
		C. cuvieri	20	13	7	1 : 0.54
Yeongsan River	Damyang-dam	*C. cuvieri*	20	9	11	1 : 1.2
Nakdong River	Nakdong estuary	*C. cuvieri*	20	8	12	1 : 1.5
	Subtotal (*C. auratus*)		49	36	13	1 : 0.36
	Subtotal (*C. cuvieri*)		60	30	30	1 : 1.0
		Total	109	66	43	1 : 0.65

2.2. 시약

분석에 사용된 모든 시약류는 PCDDs/DFs 및 DL-PCBs 분석 시 불순물에 의한 영향이 미치지 않는 것을 확인한 후 사용하였다. 무수황산나트륨은 잔류농약 시험용을 사용 전에 디클로로메탄으로 속슬레 장치에서 4 시간 이상 세척한 후 건조하여 사용하였다. 수산화칼륨은 특급시약 혹은 그 이상의 것을, 염화나트륨은 특급시약 혹은 그 이상의 것을 사용 전에 400 °C에서 1 시간 가열처리 후 사용하였다. 황산은 유해중금속 측정용 특급시약을 사용하였고, 유기용매인 n-헥산, 톨루엔, 디클로로메탄은 다이옥신 시험용을, 에탄올은 HPLC 등급 잔류농약 시험용을 그리고 노난도 잔류농약 시험용을 사용하였다. 실리카 겔은 컬럼크로마토그래피용 실리카 겔 분말(0.063-0.200 mm, 70-230 mesh)을 속슬레 장치에서 6 시간 이상 디클로로메탄으로 세척 후 건조하여 보관하였고, 사용하기 전에 130 °C에서 18 시간 이상 활성화시킨 후 데시케이터에서 약 30분간 방냉하여 곧바로 사용하였다. 2%-수산화칼륨 실리카 겔은 실리카 겔 98 g에 대하여 50 g/L KOH 용액 40 mL를 넣어 충분히 혼합한 후 50 °C에서 감압 농축 건조하여 사용하였다. 22%- 및 44%-황산 실리카 겔은 실리카 겔 78 g에 황산 22 g과 실리카 겔 56 g에 황산 44 g을 넣어 충분히 혼합한 후 사용하였다. 10%-질산은 실리카 겔은 실리카 겔 75 g에 대하여 400 g/L $AgNO_3$ 용액 25 mL를 넣어 혼합한 후 50 °C에서 감압 농축 건조하여 사용하였다. 알루미나는 컬럼크로마토그래피용(활성도 1, 염기성) 일정량을 도가니에 넣고 회화로(furnace)에서 500 °C로 8 시간 동안 건조시킨 후 130 °C에서 보관하다가 사용 전에 꺼내어 사용하였다. 실리카 겔 함유 활성탄은 다이옥신 분석용으로 실리카 겔이 함유된 Wako사의 활성탄을 사용하였다.

2.3. 실험방법

균질화시킨 시료에 정량용 다이옥신 표준물($^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD 등 15 종)과 $^{13}C_{12}$-정제용 PCB 표준물을 첨가한 후 2 N KOH 200 mL를 넣어 알칼리 분해하고, 2% NaCl 150 mL와 n-헥산 100 mL로 1차 추출하고, 다시 n-헥산 100 mL씩 사용하여 두 번 더 추출하였다. 마지막으로 사용한 헥산 세정수는 10:1 H_2O:n-헥산이었다. 추출액을 일정량씩 분취하여 PCDDs/DFs 분석과 DL-PCBs 분석을 따로 실시하였다. PCDDs/DFs와 DL-PCBs 분석을 위해서는 황산 처리, 다층 실리카 겔 컬럼 정제, 알루미나 컬럼 정제, 활성탄 컬럼 정제를 순서대로 실시하였고 마지막으로 $^{13}C_{12}$-시린지 첨가용 내부표준물질을 첨가하여 분해능 10,000 이상의 GC/MS를 사용하여 정량분석하였다. 컬럼 정제에 사용한 용매의 양과 혼합비는 PCDDs/DFs와 DL-PCBs를 분석하는 각 과정에서 조금씩 다르게 사용되었다.

2.4. 기기분석

붕어의 근육 시료에서 분석한 17 종의 PCDDs 및 PCDFs 그리고 12 종의 DL-PCBs 동종이성체는 다음과 같다: PCDDs: 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 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. PCDFs: 2,3,7,8-TCDF; 1,2,3,7,8-PeCDF; 2,3,4,7,8-PeCDF; 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. DL-PCBs: non-ortho-PCBs: TeCB-77; TeCB-81, PeCB-126, HxCB-169. Mono-ortho PCBs: PeCB-105; PeCB-114; PeCB-118; PeCB-123; HxCB-156; HxCB-157; HxCB-167; HpCB-189.

각 동종체의 2 개 이온을 선택이온검출법(SIM)으로 검출하고, 그 선택이온의 면적비를 검사하여 PCDDs/DFs 및 DL-PCBs인 것을 확인한 후 크로마토그램의 피크 면적으로부터 상대검량선법으로 정량하였다. PCDDs/DFs는 강극성 컬럼인 SP-2331을 사용하고, DL-PCBs는 비극성 컬럼인 DB-5MS를 사용하여 분석하였다. 정량분석에는 이중 집중 질량분석계(double-focusing mass spectrometer, Autospec Ultima, Micromass, UK)를 사용하였다. 기체크로마토그래프-질량분석계의 다른 자세한 기기분석 조건은 *Table* 2에 정리하였다.

2.5. 유효성 시험

2.5.1. 검량선

검량선 작성을 위해 다섯 단계의 농도로 혼합된 정량용 표준물을 사용하여 각각의 상대반응계수(Relative Response Factor, RRF)를 구하였으며 검량선 상대반응계수 값의 상대표준편차(RSD)는 20% 이내의 것을 사용하였다. 정량용 표준물 일정량을 GC/MS에 주입한 후 각 선택이온에 대한 크로마토그램을 작성하여 각 자연(native) 표준물질의 피크 면적과 이에 대응하는 표지(labeled) 표준물질의 피크 면적으로부터 RRF를 구하였으며 정량에는 그 평균값을 사용하였다. GC/MS는 시료분석조건과 동일한 조건에서 분해능 10,000 이상으로 조절(tuning)한 다음, PCDDs/DFs는 4염화물에서 8염화물의 선택이온들을 최소 4 개 이상의 그룹

Table 2. Instrumental conditions of gas chromatograph and mass spectrometer

Analyte	Equipment		Condition
PCDDs, PCDFs	GC	Column	SP2331, 60 m × 0.32 mm, ID: 0.2 μm
		Carrier gas	Helium
		Injection port temperature	260 °C
		Injection mode	Splitless 60 sec, Purge off time: 60 sec
		Oven temperature programming	120 °C (1 min) → 10 °C/min → 200 °C (2 min) → 3 °C/min → 260 °C (20 min)
	MS	Interface temperature	275 °C
		Ionization mode	EI
		Electron energy	32 eV
		Ion source temperature	270 °C
		Detection mode	SIM 4 function
DL-PCB	GC	Column	DB-5MS, 60 m × 0.25 mm, ID:0.2 μm
		Carrier gas	Helium
		Injection port temperature	300 °C
		Injection mode	Splitless 60 sec, Purge off time: 60 sec
		Oven temperature programming	150 °C (1 min) → 20 °C/min → 185 °C (3 min) → 2 °C/min → 245 °C (3 min) → 6 °C/min → 300 °C (10 min)
	MS	Interface temperature	275 °C
		Ionization mode	EI
		Electron energy	32 eV
		Ion source temperature	300 °C
		Detection mode	SIM 4 function

으로, DL-PCBs는 4염화물에서 7염화물의 선택이온들을 최소 3 개 이상의 그룹으로 나누어 마그네트 전환 방식으로 PFK에 대한 질량검정을 실시하였다. 각 그룹은 최소한 하나 이상의 잠금질량을 사용하였고 1회 사이클 시간은 1,000 msec 이내로 하였으며, PFK 질량검정결과는 PFK의 이론치와 실측치의 차이가 5 ppm 이하를 만족하게 하였다.

분석 시료를 1-2 μL 분취하여 GC/MS에 주입한 다음 선택이온들에 대한 크로마토그램을 그려서, 얻어진 크로마토그램상의 피크와 체류 시간이 같고 측정한 2개의 선택이온의 피크 면적비가 동위체의 면적비에 대하여 ±15% 이내에 있으면 정량하였다.

PCDDs/DFs 정량은 검출된 각 2,3,7,8-이성체와 이에 대응되는 $^{13}C_{12}$-체 및 $^{37}Cl_4$-체를 내부표준물질로 상대검량선법을 이용하여 정량하였으며 시료 중에 OCDF는 $^{13}C_{12}$-OCDF가 첨가되지 않아 $^{13}C_{12}$-OCDD를 이용한 상대검량선법으로 정량하였다. 또한, $^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD 등 15종의 내부표준물질에 대한 농도를 절대검량선법으로 회수율을 계산하였으며, 정량 피크의 S/N 비는 4 이상으로 하였다. DL-PCBs 정량은 검출된 각 이성체와 이에 대응하는 $^{13}C_{12}$-체를 내부표준물질로 상대검량선법을 이용하여 정량하였다. 또한, $^{13}C_{12}$-3,4,4',5-TeCB 등 12 종의 내부표준물질에 대한 농도를 절대검량선법으로 회수율을 계산하였으며, 정량 피이크의 S/N 비는 4 이상으로 하였다. 각각의 동종이성체(isomer)에 대한 독성등가지수(TEF)는 WHO (2005)-TEF 값(http://www.who.int/ipcs/assessment/tef_update/en/)을 사용하였다. 농도 측정값이 목표정량한계 이하의 경우에는 불검출(ND)로 처리하였고, 환산계수를 곱하여 값이 0일 경우에는 0으로 표시하였다.

2.5.2. 목표정량한계

"내분비계 장애물질 측정분석방법"(국립환경연구원, 2002)을 참조하여 염화물의 종류에 따라 목표정량한계를 설정하였고, 동 방법에서 규정되어 있지 않은 DL-PCBs에 대해서는 일본 환경청 "다이옥신류에 관

Table 3. Target detection limit of PCDDs/DFs and DL-PCBs (50 g, 40 μL), pg/g wet wt.

Substances	Tetra and penta	Hexa and hepta	Octa
PCDDs/DFs	0.1	0.2	0.5
DL-PCBs	0.2	0.2	-

Table 4. Recovery rates of PCDDs/DFs and DL-PCBs, %

Item	PCDDs/DFs	DL-PCBs
Criteria	50~120	50~120
Mean	66.6	71.2
Max.	88.3	93.2
Min.	50.6	52.3

한 수생생물조사 잠정메뉴얼"을 참조하여 설정하였다(*Table* 3).

2.5.3. 회수율

분석 후 회수율 결과는 아래 *Table* 4와 같으며 모든 시료가 "내분비계 장애물질 측정분석방법"(국립환경연구원, 2002)에서 정한 기준 내에서 분석되었다. 본 연구에서 표시하는 농도값은 검출한계 미만으로 나타난 값을 0으로 설정하고 계산한 값이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 붕어 근육 내 PCDDs/DFs 및 DL-PCBs의 농도

붕어 채집 지점별로 각 동종이성체에 대한 농도를 *Table* 5에 나타내었다. 붕어 채집 지점은 한강 수계의 복하천, 금강 수계의 대청댐, 영산강 수계의 담양댐 그리고 낙동강 수계의 낙동강하구언으로 정했다. 복하천에서는 붕어(*Carassius auratus*), 담양댐과 낙동강하구언에서는 떡붕어(*Carassius cuvieri*) 한 종만 우점하고 있었고 대청댐에서는 두 종이 혼재하여 두 종 모두 실험대상으로 설정하였다. 채집한 모든 종은 암수 개체를 구분하여 따로 분석하였다. 2,3,7,8-치환 PCDFs 10 종 중 hexaCDF 4 종과 1,2,3,4,7,8,9-hepaCDF 및 OCDF 등 6 종의 동종이성체는 모든 개체에서 전혀 검출되지 않았다. 2,3,7,8-PCDDs 7 종 중 1,2,3,7,8-pentaCDD만 유일하게 복하천에서 채집된 붕어에서 검출한계 이상으로 나타났다. 전 지점에 걸쳐 PCDDs/DFs에 대한 검출비율은 7.1% 정도로 매우 낮게 나타났다. 모든 지점에 대한 총 PCDDs/DFs 농도는 0.50 pg TEQ/g wet wt.이었으며, 이 중 염소 원자가 4 개 또는 5 개 결합된 tetra- 및 penta- 동종이성체가 전체의 90%에 해당되는 0.45 pg TEQ/g wet wt.로 나타났다. 이렇게 나타난 원인 중 하나로는 결합된 염소 원

Table 5. Site specific concentrations of PCDDs, PCDFs and DL-PCBs in the muscle of carp, pg WHO TEQ/g wet wt.

Substances	Daecheon g_cuv_f	Daecheon g_cuv_m	Daecheon g_aur_f	Daecheon g_aur_m	Damyang _cuv_f	Damyang _cuv_m	Bokha _aur_f	Bokha _aur_m	Estuary _cuv_f	Estuary _cuv_m	Congener sum
2,3,7,8-TCDF	0.053	-	-	-	-	-	0.020	-	0.011	0.014	0.098
1,2,3,7,8-PeCDF	0.004	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-	0.009
2,3,4,7,8-PeCDF	0.077	-	0.065	-	-	-	0.098	-	-	-	0.24
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-	-	0.039	-	-	-	-	-	-	-	0.039
1,2,3,7,8-PeCDD	-	-	-	-	-	-	0.11	-	-	-	0.11
PCB-81(3,4,4',5-)	0	-	0	-	-	-	0.001	0	-	-	0.001
PCB-77(3,3',4,4'-)	0.001	0	0.001	0	0.001	0	0.005	0.001	0	0	0.009
PCB-105(2,3,3',4,4'-)	0.002	0	0.006	0.001	0.001	0.001	0.018	0.027	0.001	0.002	0.059
PCB-114(2,3,4,4',5-)	0	0	0	0	0	0	0.001	0.002	0	0	0.003
PCB-118(2,3',4,4',5-)	0.006	0.001	0.015	0.002	0.003	0.002	0.046	0.079	0.002	0.005	0.16
PCB-123(2',3,4,4',5-)	0	0	0	0	0	0	0.001	0.001	0	0	0.002
PCB-126(3,3',4,4',5-)	0.37	0.067	0.25	0.095	0.083	0.044	0.67	0.37	0.085	0.15	2.2
PCB-156(2,3,3',4,4',5-)	0.001	0	0.002	0	0	0	0.006	0.011	0	0.001	0.021
PCB-157(2,3,3',4,4',5'-)	0	0	0	0	0	0	0.001	0.002	0	0	0.003
PCB-167(2,3',4,4',5,5'-)	0	0	0.001	0	0	0	0.002	0.004	0	0	0.007
PCB-169(3,3',4,4',5,5'-)	0.027	0.008	0.013	0.010	-	-	0.024	-	-	0.007	0.089
PCB-189(2,3,3',4,4',5,5'-)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Subtotal(PCDFs)	0.13	-	0.10	-	-	-	0.12	-	0.011	0.014	0.38
Subtotal(PCDDs)	-	0	-	-	-	-	0.11	-	-	-	0.11
Subtotal(PCDDs/DFs)	0.13	0	0.10	-	-	-	0.24	-	0.011	0.014	0.50
Subtotal(DL-PCBs)	0.41	0.076	0.29	0.11	0.088	0.047	0.78	0.49	0.088	0.17	2.5
TotalTEQ(pgg^{-1}wet wt.)	0.54	0.076	0.39	0.11	0.088	0.047	1.0	0.49	0.099	0.18	3.0

'–: below the detection limit, 0: above the detection limit but less than 0.0005 pg WHO TEQ/g wet wt., cuv: Carassius cuvieri, aur: Carassius auratus, f: female, m: male.

자수가 6개 이상으로 많은 동종이성체는 생체-퇴적물 축적도(biota-sediment accumulation factor, BSAF) 값이 낮은 데 기인된 것으로 보인다. Naito 등은 다이옥신의 BSAF 값은 결합된 염소 원자수가 증가할수록 감소되고, DL-PCBs의 BSAF 값은 PCDDs 및 PCDFs의 BSAF 값보다 크다는 연구 결과를 발표한 바 있다.[13] 염소 원자수가 많은 동종이성체의 검출비율이 낮은 또 다른 원인은 이들의 검출한계가 0.2 또는 0.5 pg/g으로 염소 원자가 4 개 또는 5 개 결합된 동종이성체의 검출한계인 0.1 pg/g보다 높은 데도 기인된다. 다이옥신류의 검출농도 범위는 검출한계 이하로부터 최대 0.113 pg TEQ/g wet wt.이었다. PCDDs와 PCDFs 둘 다 penta-치환체가 가장 높은 농도를 나타내고 있지만 농도값은 0.1 pg TEQ/g wet wt. 수준으로 매우 낮은 편이다.

PCDFs는 PCDDs에 비해 검출비율과 농도가 모두 상대적으로 높게 나타났다. PCDFs는 검출한계 이상으로 나타난 경우가 10 회인데 비해 PCDDs는 2 회만 검출되었고, 이 중 하나는 0.0005 pg TEQ/g wet wt.로 나타나 *Table*에서는 0으로 표시되었다. 모든 지점에서 합한 농도 ΣPCDFs는 0.38 pg TEQ/g wet wt. 그리고 ΣPCDDs는 0.11 pg TEQ/g wet wt.으로서 ΣPCDFs가 3.5 배 정도 더 높게 나타났다. ΣPCDFs의 농도가 이 정도로 훨씬 높게 나타나는 경향은 우리나라 주요 하천에 서식하는 붕어(*Carassius auratus*)를 대상으로 2000년부터 5년간 조사한 자료에서도 같은 경향을 보이고 있다.[6] PCDDs는 제초제로 사용되는 pentachlorophenol (PCP)과 chloronitrofen (CNP)에 불순물로서 함유되어 있는 것으로 보고된 바 있다.[14,15] OCDD 및 HpCDD 농도는 PCP를 사용한 결과 나타나는 것인데 반해 TCDD 및 PeCDD는 주로 CNP로부터 유도된 것으로 알려져 있다.[15] 한편, 염소 원자수가 적은 PCDFs는 연소 과정 동안 발생하는 것으로 알려져 있다. 우리나라 하천과 호수에 서식하는 붕어에 축적된 PCDDs/DFs 중 PCDFs의 비중이 상대적으로 높은 것은 다이옥신류의 생성이 연소 과정에 기인된 영향이 제초제의 불순물에 의한 영향보다 더 높기 때문인 것으로 추정된다.

3.2. PCDDs/DFs 및 DL-PCBs의 비율

DL-PCBs는 12종의 동종이성체 중 한 번도 검출되지 않은 것은 없었으며, 검출비율도 PCDDs/DFs보다 훨씬 높은 92% 정도로 나타났다. 모든 지점에서의 검출값을 합한 ΣDL-PCBs는 2.5 pg TEQ/g wet wt.로서 전체 다이옥신류 농도의 84% 정도를 기여하고 있다. 우리나라 주요 하천에 서식하는 같은 어종을 대상으로 조사한 다른 연구결과도 ΣDL-PCBs가 전체 다이옥신류 농도의 67%를 기여하는 것으로 보고된 바 있다.[6] 민물고기 체내의 다이옥신류 축적에 관한 일본에서의 연구 결과도 DL-PCBs가 전체 다이옥신류 농도의 54% 내지 58%를 기여하여 가장 중요한 물질임을 보여주고 있다.[16] 이러한 결과는 민물고기의 총 다이옥신 축적도 중 DL-PCBs로부터의 기여도가 매우 높고 총 다이옥신 TEQ 값을 측정할 경우 DL-PCBs를 분석항목에 반드시 포함시켜야 한다는 것을 제시하고 있다. 앞에서 언급한 DL-PCBs의 BSAF 값이 PCDDs/DFs의 BSAF 값보다 크다는 Naito 등의 연구결과도 DL-PCBs가 전체 다이옥신류의 축적도에 대한 높은 기여도를 일부 설명하고 있다. Naito 등은 동경만에 서식하는 바다 배스(sea bass, 북미산 농어류)를 대상으로 연구한 결과에서 DL-PCBs의 BSAF 값은 22-283 범위로 나타나는데 반해 2,3,7,8-PCDDs는 0.002-12 그리고 2,3,7,8-PCDFs는 0.01-5 범위의 값을 갖는 것으로 보고하였다.[13] DL-PCBs 동종이성체에 대한 $WHO_{(2005)}$-TEF 값은 PCB 126이 0.1로서 가장 높고, 다음으로 PCB 169가 0.03으로 비교적 높은 편이다. 나머지 ortho-위치에 염소 원자가 결합되지 않은 2 개 동종이성체 중 PCB 77이 0.0001, PCB 81이 0.0003으로 매우 낮은 독성등가계수(TEF) 값을 가지고 있다. DL-PCBs 중 ortho-위치에 염소 원자가 결합된 나머지 8 종의 동종이성체에 대한 TEF 값은 모두 0.00003으로 아주 낮은 값이다. 따라서, PCB 126 및 169가 전체 TEQ 값에 기여할 가능성이 가장 높다. 본 연구에서는 ΣDL-PCBs 중 PCB 126이 기여하는 비율이 88%로서 압도적으로 높다. TEF 값이 두 번째로 높은 PCB 169의 ΣDL-PCBs에 대한 기여도는 3.6%로서 그리 높지 않은데 비해 TEF 값이 0.00003으로 아주 낮은 PCB 118의 기여도가 6.4%로서 두 번째로 높다. PCB 126과 PCB 118의 두 동종이성체가 붕어 근육에 축적된 ΣDL-PCBs에 대한 기여도가 첫 번째와 두 번째로 높게 나타나는 것도 우리나라 주요 하천에서 조사한 이전의 결과와 같은 경향을 보이는 것이다.[6] 전체적으로 PCDDs/DFs 및 DL-PCBs에서 기여도가 가장 높은 주 동종이성체는 각각 1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,4,7,8-PeCDF 및 PCB 126이며 이들 세 화학종이 총 TEQ 값의 85%를 기여하고 있다.

3.3. 채집 지점별 농도 분포

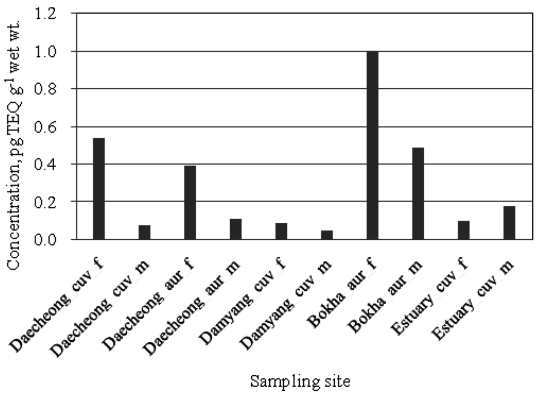

Fig. 1. Site specific concentrations of dioxins in crucian carp (pg TEQ/g, wet wt.).

붕어 채집 지점에 따른 다이옥신류 축적도의 범위는 최소 0.076 pg TEQ/g wet wt. (대청댐 떡붕어 수컷)부터 최대 1.0 pg TEQ/g wet wt. (복하천 붕어 암컷)까지 분포되어 있다(*Fig.* 1). 복하천에서 채집된 암 · 수 붕어 모두 상대적으로 가장 높은 농도를 보이고 검출빈도도 가장 높지만 이번에 조사한 모든 지점에서 다이옥신류의 농도가 매우 낮게 나타나고 있어 지점별 차이는 크지 않다. 지점별 농도 분포 특성을 보면, 복하천에서 암 · 수 붕어별로 각각 가장 높은 값을 보이고 담양댐에서는 각각 가장 낮은 값을 보이고 있다. 대청댐에서 채집된 붕어와 떡붕어는 암 · 수별로 각각 비교하면 비슷한 농도를 나타내고 있으며, 낙동강하구언에서 채집된 떡붕어의 암 · 수 사이의 농도 차이도 크지 않다. 이런 사실은 붕어의 서식 환경이 체내 다이옥신 축적도에 가장 중요한 요인이 됨을 보여주는 것으로 해석된다.

암 · 수 붕어별 농도 차이는 지점별 차이보다 더 뚜렷이 나타나고 있다. 낙동강하구언 수컷 떡붕어가 같은 지점의 암컷보다 0.08 pg TEQ/g wet wt. 정도 더 높은 것을 제외하면 다른 네 쌍의 데이터는 붕어와 떡붕어 구별 없이 암컷에서의 농도가 더 높게 나타나고 그 차이는 대략 2 배에서 7 배에 이르고 있다. 그러나 농도의 차이가 최대 0.48 pg TEQ/g wet wt.로 매우 낮고 낙동강하구언에서는 수컷 붕어에서 더 높은 농도로 관찰되어 암컷 붕어에서 더 높은 농도를 나타내는 경향에 일관성이 없으므로 현재까지 관찰한 데이터로는 뚜렷한 경향이라고 설명하기는 어려워 보인다. 붕어의 산란기는 4월부터 6월 사이로 알려져 있다. 이 기간 중 암컷 붕어로부터 알로 전이되는 다이옥신의 비율은 근육 중 농도를 기준으로 약 20% 정도인 것으로 보고되어 있다.[16] 이러한 전이 현상이 산란 기간 중 암 · 수 붕어 사이의 체내 다이옥신 농도의 차이를 일으킬 수 있는 원인으로 설명된다. 그러나 본 연구에서는 겨울철인 11월과 12월에 걸쳐 채집하였으므로 산란기와는 관련이 없다.

3.4. 외국 자료와의 비교

본 연구에서 조사한 다섯 지점 10 종의 붕어 체내에 축적된 총 다이옥신류 농도는 평균 0.39 ± 0.31, 중앙값 0.14, 그리고 농도 범위는 0.047-1.0 pg TEQ/g wet wt.으로 나타났다. 유럽연합(EU)에서는 물고기 근육 및 어류 제품에 대한 다이옥신류의 최대 허용 농도를 4 pg WHO-TEQ/g wet wt.으로 설정하고 있다.[17] *Table* 5에 나타낸 바와 같이, 본 연구에서 조사한 주요 하천 수계 4 개 지점에서 채집한 암수를 구별한 10 종의 붕어류에 축적된 다이옥신류 농도는 어느 지점에서도 EU 허용 기준을 초과한 경우는 없었으며, 최대값인 1.0 pg TEQ/g wet wt.도 EU 허용 기준의 1/4 수준으로 매우 낮다.

민물고기를 대상으로 한 다이옥신류 축적도를 조사한 사례는 외국에서도 그리 흔치 않다. 최근 아프리카 Ghana의 Volta호를 중심으로 Bosumtwe호 및 Weija호에서 2008년에 채집한 메기(catfish)와 틸라피아(tilapia, 아프리카산의 온대 담수어의 총칭) 체내에 축적된 2,3,7,8-치환 PCDDs/DFs와 DL-PCBs를 합한 총농도(Σdioxins)는 평균 0.24 pg TEQ/g wet wt.로 보고되었다.[7] 미국 Mississippi강에서 2006년에 채집한 메기(catfish)에 축적된 Σdioxins는 0.1-4.3 (중앙값 1.1) pg TEQ/g wet wt.으로 나타났다.[8] 독일 Elbe강의 몇몇 지점에서 2003년에 채집된 민물고기(bream, European chub 및 ide) 체내에 축적된 Σdioxins 분포는 4.4-8.5 (중앙값 7.7) pg TEQ/g wet wt.으로 보고되었으며, 이 값은 같은 연구자가 동일 지점에서 1995년에 채집한 같은 종류의 물고기 체내에 축적된 것으로 보고된 Σdioxins 값 6.4-14.6 (중앙값 11.9) pg TEQ/g wet wt.보다는 감소되었다.[9] 핀란드의 Päijänne호, Oulujärvi호 및 Puruvesi호 등 내륙 호수에서 2001년부터 2002년에 걸쳐 채집한 모캐(burbot)와 농어(perch)를 비롯한 9 종의 민물고기에 축적된 Σdioxins 값은 0.11-7.24 (중앙값 0.97) pg TEQ/g wet wt.로 보고되었다.[10]

우리나라 물고기 체내에 축적된 다이옥신류의 농도와 다른 나라에서의 측정 결과와의 비교는 정확하게 두 지역간의 오염 정도의 차이를 비교할 수 있는 것은 아니다. 이것은 검출한계의 차이와 검출한계 미만

으로 나타난 데이터 처리 방식의 차이, 분석 대상 동종이성체(congener) 종류의 차이, 대상 어종의 차이 그리고 채집 및 조사 시기의 차이 등이 분석결과에 영향을 주기 때문이다. 그러나 이러한 한계에도 불구하고 지역간 또는 국가간 비교를 통해 우리의 오염 정도에 대한 상황을 파악하기 위해 몇몇 다른 나라의 민물고기에 축적된 PCDDs/DFs 및 DL-PCBs의 수준을 비교하였다. 독일의 Elbe강의 물고기에서 가장 높은 농도의 Σdioxins이 검출되었고(4.4~8.5 (중앙값 7.7) pg TEQ/g wet wt.), 미국의 Mississippi강과(0.1~4.3 (중앙값 1.1) pg TEQ/g wet wt.) 핀란드의 내륙호수(0.11~7.24(중앙값 0.97) pg TEQ/g wet wt.) 물고기에서는 Σdioxins의 농도범위와 중앙값이 서로 비슷하게 나타났으며, 본 연구에서 조사된 것보다 약간 높게 나타났다. 아프리카 Ghana의 호수에서 채집한 물고기에서는 Σdioxins의 농도범위 0.0044~0.29, 평균 0.24 pg TEQ/g wet wt.로서 가장 낮게 나타났다. 독일 Elbe강의 물고기는 최저 농도가 EU의 허용치를 초과하고 있으며, 미국 Mississipi강과 핀란드 내륙호수의 물고기에서도 일부는 EU 허용 기준치 4 pg WHO-TEQ/g wet wt.를 초과하고 있다. 아프리카 Ghana의 호수에 서식하는 물고기는 최대값이 EU 허용 농도의 10분의 1보다 낮은 값이다. 본 연구에서 조사된 결과는 Ghana에서의 결과보다는 높지만 다른 나라의 경우와 비교할 때 매우 낮은 수준의 다이옥신류가 물고기 체내에 축적된 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서 우리나라 4대강 수계의 하천과 호수에서 채집한 붕어 체내에 축적된 PCDDs, PCDFs 및 DL-PCBs를 모두 합한 Σdioxins은 평균 0.39 ± 0.31, 중앙값 0.14, 그리고 농도 범위는 0.047~1.0 pg TEQ/g wet wt.으로 매우 낮은 농도를 보이고 있으며, 최대값도 EU의 물고기 근육 및 어류 제품에 대한 다이옥신류의 최대 허용 농도인 4 pg WHO-TEQ/g wet wt.의 4분의 1 수준이다. PCDDs는 1,2,3,7.8-PeCDD 가 복하천에서 채집된 암컷 붕어에서만 검출되었고, PCDFs는 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8- 및 2,3,4,7,8-PeCDF, 그리고 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 등이 담양댐을 제외한 나머지 지점에서 검출되었다. 한편, DL-PCBs는 모든 지점에서 검출되었으며 Σdioxins에 대한 기여도가 83.6%로서 가장 높고, 다음으로 PCDFs와 PCDDs가 각각 12.7%와 3.7%를 기여하고 있다. 물고기 체내에 축적된 다이옥신류의 함량에서 PCDFs가 PCDDs에 비해 Σdioxins에 대한 기여도가 크게 높은 것은 우리나라에서 일반적인 경향이며 이는 PCDDs/DFs의 축적이 주로 연소과정에 기인됨을 나타내는 것이다. 그러나 Σdioxins에서 DL-PCBs가 차지하는 비율이 압도적으로 높기 때문에 PCBs에 의한 오염 저하가 더욱 중요한 것으로 보이며, 물고기에 대한 다이옥신류의 분석에 DL-PCB를 포함시키는 것이 반드시 필요한 것임을 보여주고 있다.

감사의 글

이 연구는 환경부와 국립환경과학원의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), 2004. <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/tabid/673/language/en-US/Default.aspx>.
2. M. J. DeVito, L. S. Birnbaum, W. H. Farland and T. A. Gasiewicz, *Environ. Health Perspect.*, **103**, 820-831 (1995).
3. B. Birmingham, A. Gilman, D. Grant, J. Salminen, M. Boddington, B. Thorpe, I. While, P. Toft and V. Armstrong, *Chemosphere*, **19**, 637-642 (1989).
4. J. Sweetman, R. E. Alcock, J. Wittsiepe and K. C. Jones, *Environ. Int.,* **26**, 37-47 (2000).
5. US Environmental Protection Agency (USEPA), 2003. Draft Exposure and Human Health Risk Assessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds, Parts I, II, and III. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Exposure Assessment and Risk Characterization Group, Washington, D.C.
6. G. H. Jeong, H. J. Kim, J. Y. Moon, S. K. Jeon, C. H. Joo, K. Choi and Y. S. Chang, *Chemosphere*, **75**, 1221-1225 (2009).
7. S. Adu-Kumi, M. Kawano, Y. Shiki, P. O. Yoboah, D. Carboo, J. Pwamang, M. Morita and N. Suzuki, *Chemosphere*, **81**, 675-684 (2010).
8. L. L. F. Scott, D. F. Staskal, E. S. Williams, W. J. Luksemburg, J. D. Urban, L. M. Nguyen, L. C. Haws, L. S. Birnbaum, D. J. Paustenbach and M. A. Harris, *Chemo-*

sphere, **74**, 1002-1010 (2009).
9. B. Stachel, E. H. Christoph, R. Götz, T. Herrmann, F. Krüger, T. Kühn, J. Lay, J. Löffler, O. Päpke, H. Reincke, C. Schröter-Kermani, R. Schwartz, E. Steeg, D. Stehr, S. Uhlig and G. Umlauf, *J. Hazardoud Materials*, **148**, 199-209 (2007).
10. P. Isosaari, A. Hallikainen, H. Kiviranta, P. Vuorinen, R. Parmanne, J. Koistinen and T. Vartiainen, *Environ. Pollut.*, **141**, 213-225 (2006).
11. US Environmental Protection Agency (USEPA), 2007. National Lake Fish Tissue Study (Online). US Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Washington, D.C. <http://www.epa.gov/waterscience/fish/study>.
12. S. H. Man, I. J. Hodgkiss, 1981. Hong Kong Freshwater Fishes. Urban Council, Wishing Printing Company, Hong Kong, p. 75 <http://www.fishbase.org/References/FBRefsummary.cfm>.
13. W. Naito, J. Jin, Y. S. Kang, M. Yamamuro, S. Masunaga and J. Nakanishi, *Chemosphere*, **53**, 347-362 (2003).
14. T. Sakurai, N. Suzuki, S. Masunaga and J. Nakanishi, *Chemosphere*, **37**, 2211-2224 (1998).
15. S. Masunaga, T. Takasuga and J. Nakanishi, *Chemosphere*, **44**, 873-885 (2001).
16. Y. Kajiwara, N. Kashiwagi and K. Kadokami, *Chemosphere*, **69**, 1177-1187 (2007); Environmental Agency, Japan (EAJ), 1999. Nationwide survey on dioxins in fiscal year 1988 (Japanese). <http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/report/result1998/incex.html>.
17. EC, 2001. Council Regulation (EC) No 2375/2001 of 29 November 2001 amending Commission Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Communities L 321:1e5.