

# 굴, 김 및 조피볼락에서 다환성방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)의 잔류에 미치는 요인에 대한 연구

김강전, 최상훈<sup>1</sup>, 박관하<sup>1</sup>

한국생명공학연구원 바이오평가센터

<sup>1</sup>군산대학교 해양과학대학 수산생명의학과

## Factors Affecting Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Oyster, Laver and Rockfish

Kang-Jeon Kim, Sang-Hoon Choi<sup>1</sup> and Kwan Ha Park<sup>1</sup>

Bio-Evaluation Center, KIRBB, Ochangeup, Cheongwongun, Korea

<sup>1</sup>Department of Aquatic Life Medicine, College of Ocean Science and Technology, Kunsan National University, Korea

### ABSTRACT

A total of 15 different residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in each 20 samples of Pacific oysters, dried laver and rockfish obtained from seafood markets were analyzed. The prevalence of samples in which more than one PAH residues were found was 75% in oyster, 35% in rock fish hepatopancreas, 0% in rockfish muscle and laver, respectively. To estimate factors contributing to this residue level difference among organisms, tissue concentrations were analyzed after exposing three organisms to phenanthrene, a representative PAH, with concentration of 0.01 or 0.1 µg/mL for 2 weeks. Phenanthrene levels after exposure were higher in the oyster digestive gland, laver and rockfish hepatopancreas, but were lower in the oyster whole meat or rockfish muscle. This finding disproved that any close relationship between the residue difference of market samples and concentrating properties of PAHs. The second possible factor analyzed was total lipid contents in the three organisms. Although higher lipid level in hepatopancreas of rockfish may contribute accumulation of PAH residues in the rockfish, lipid factor did not affect to PAH levels in other organism samples. Activity of 7-ethoxyresorufin-O-deethylase (EROD), a kind of cytochrome P<sub>450</sub> enzyme, was measured to evaluate the eliminated amount of PAHs through metabolism. The higher EROD activity in rockfish, compared to that in oyster, was likely to contribute to the lower PAH residues in the rockfish. More factors, such as different exposure history, organisms' ability to escape, ingestion through prey organisms, and post-harvest loss, should be studied in the future.

**Key words:** oyster, laver, rockfish, PAHs, phenanthrene, concentration, lipid, EROD activity.

### 서 론

유류 물질에서 유래된 다환성 방향족 탄화수소(polycyclic

aromatic hydrocarbons; PAHs)는 정유공업, 알루미늄 공업, 콜타르 산업, 발전소나 고무생산의 부산물, 자동차 배기가스, 도로의 아스팔트 침출 등으로 인해 해양으로 배출되고 있다(Brezezniccki and Przybylski, 1996; Matheson *et al.*, 1983; Neff, 1979). 우리나라의 경우 phenanthrene, fluoranthene, anthranthene 및 benzo[a]pyrene 등 수종의 PAHs가 수생환경 내에서 검출되고 있다(환경처보고서, 1992).

PAHs는 수중에 용해된 형태나 먹이사슬을 통해서 수생생

Received October 24, 2008; Accepted December 6, 2008  
Corresponding author: Kwan Ha Park  
Tel: +82 (63) 469-1885 e-mail: khpark@kunsan.ac.kr  
1225-3480/24310

물에 축적되며 여과섭식을 하는 패류에는 최고 1,000 배 정도까지도 축적되는 것이 보고되어 있다(Brunson *et al.*, 1998; Hellou *et al.*, 1994; Ma *et al.*, 1995; Mendza *et al.*, 1997; van Hattum *et al.*, 1998). PAHs가 연구의 대상이 되는 이유는 많은 종류의 PAHs가 인간을 포함한 다양한 생물에 독성이 있으며, 특히 benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene 및 indeno[1,2,3-cd]pyrene 등은 발암물질이므로 식용 해양 생물체의 잔류는 식품위생학적으로 심각한 문제를 야기한다(Canovas *et al.*, 1998; Phillips, 1983). 대부분의 PAHs는 비교적 안정하여 잘 파괴되지 않으며(Cerniglia, 1997), PAHs의 높은 지용성 때문에 노출 시 수생생물, 포유동물 및 인간의 위장관 내에서 매우 용이하게 흡수되고 흡수 후에는 가식 부위 특히 지방조직에 축적이 용이하게 일어난다(Meador *et al.*, 1995). 동물에 섭취된 PAH는 체내 화학물질 대사효소계에 의해 지용성이 낮은 물질로 전환되며, 이렇게 변화된 대사물질은 배설이 용이해 진다(Thorsen *et al.*, 2004). 따라서 생물이 가진 화학물질의 대사능력의 차이는 PAHs의 잔류량을 감소시키는 데 결정적으로 기여한다(Aas and Klungsøyr, 1998; Escartin and Porte, 1999).

본 연구에서는 국내에서 소비되는 주요 수산식품 중 그 소비량에서 대표적인 것으로 생각되는 패류, 해조류 및 어류에서 PAHs의 잔류 정도를 조사하여 그 차이를 비교하였다. 생물 종간의 차이가 있는 지를 살펴보고, 그 차이의 원인 규명을 위하여 실험실에서 PAHs 중의 하나인 phenanthrene을 세 가지 생물에 동일하게 노출시킨 후 축적성 차이를 비교하였다. 또한 PAHs의 잔류성에 영향을 미치는 다른 요인으로 생각되는 총지질량 및 약물대사효소의 활성도를 평가하였다.

## 재료 및 방법

### 1. PAHs 분석용 시중 시료의 수집

서울, 대전, 대구, 부산 및 군산에서 생물 종별로 지역마다 4개의 시료를 최대한 생산지가 중복되지 않도록 구입하였다. 참굴(*Crassostrea gigas*) (각장 5.4-9 cm) 및 조피볼락(*Sebastes schlegeli*) (100-200 g)은 살아 있는 상태로, 김은 가공 건조된 상태의 것은 사용하였다.

### 2. 실험실에서 phenanthrene을 이용한 PAHs 축적 실험

#### 1) 참굴에 대한 phenanthrene의 노출

사용된 참굴(*Crassostrea gigas*)은 각장 5.4-6.8 cm, 각고 6.3-7.8 cm, 육중 9.6-11.6 g이었다. 직사각형 플라스틱 수조 (40 × 25 × 17 cm)에 4 liter의 여과해수를 채운 뒤 수온은 18°C ± 1°C로 유지하였고 폭기장치를 이용하여 산소를 공급

하였으며, 20일 동안 수조 내에서 충분히 적응시킨 후 실험에 사용하였다. 실험수에 fluoranthene을 0.01 및 0.1 µg/mL의 농도가 되도록 용해시킨 후, 수조 위에 유리를 덮고 차광하여 광에 의한 파괴를 최대한 방지하였으며 3일에 1회씩 환수하면서 2주간 노출시켰다.

#### 2) 참김에 대한 phenanthrene의 노출

양식생육 초기의 참김(*Porphyra tenera*)을 10 × 10 mm의 크기로 절단하고 온도 7°C, 14°C 및 21°C, 조도 1,000 ± 150 Lux, 광주기 16 h-light/8 h-dark의 조건에서 2일 동안 적응시켰다. Flask에 100 mL의 배양용 해수용액에 시험물질인 phenanthrene을 0.01 및 0.1 µg/mL의 농도가 되도록 하고 김엽체를 넣어 2주간 배양한 후 엽체에 존재하는 phenanthrene의 농도를 측정하였다. 배양액은 PAHs가 검출되지 않은 해수를 0.2 µm Whatman GF/C filter paper로 여과하여 영양염류를 강화하여 사용하였다. 영양염류는 여과해수 1 L에 NaNO<sub>3</sub> 100 mg, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 20 mg, Na<sub>2</sub>-EDTA 3 mg, FeCl<sub>3</sub> 387 µg, MnCl<sub>2</sub> 432 µg, ZnCl<sub>2</sub> 31 µg, CoCl<sub>2</sub> 12 µg, CuSO<sub>4</sub> 5 µg, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 126 µg 및 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 3.53 mg을 각각 가하여 사용하였다.

#### 3) 조피볼락에 대한 phenanthrene의 노출

조피볼락(*Sebastes schlegeli*)을 양식장에서 입수하여 사용하였다. 즉 PAHs 오염이 되지 않은 것으로 확인된 해수 90 L가 든 수조에 조피볼락 10 마리씩을 넣고 phenanthrene을 0.01 및 0.1 µg/mL의 농도로 2주간 노출시킨 후 간체장 및 근육을 별도로 분리하여 분석하였다.

## 3. 시료에서의 PAHs의 분석

### 1) 김에서의 추출

실험실에서 배양한 김을 0.45 µm filter로 거르고 5 mL의 methylene chloride가 든 유리관에 넣어 실온에서 초음파 분쇄기(ultrasonicator) 40 KHz, 30분간 추출하였다. Methylene chloride를 nitrogen blow로 날리고 0.5 mL의 acetonitrile를 가해 용해한 후 HPLC를 이용하여 phenanthrene의 분석에 사용하였다.

시중 시료인 김은 시료 20 g을 취해 믹서로 갈아 desiccator에서 하룻밤 건조하고 칭량하여 thimble에 넣고 Soxhlet apparatus 내에서 250 mL의 methylene chloride를 가해 70°C에서 18시간 추출하였다. 추출된 용액을 rotary evaporator로 30°C에서 2-3 mL가 되도록 농축하고 작은 유리관으로 옮겨서 30°C에서 nitrogen blow로 완전히 건조시켰다. Acetonitrile 10 mL를 가해 용해하고 Sep-Pak C18을 통과시켰다. 다시 silica gel 10 g을 methanol로 현탁하고 직경 2 cm, 길이 30 cm의 유리 column에 충전하고 methylene chloride로 column을 씻은 다음, methylene chloride로 추출하여 2 mL가 되도록 농축한 시료를 통과시켜

목적하는 PAH가 유출되는 분획을 nitrogen blow로 건조시키고 acetonitrile 0.5 mL를 가해 분석에 사용하였다.

2) 굴 및 조피볼락의 추출

PAH를 추출하기 위한 방법은 Lawrence and Das(1986)의 방법을 일부 변형한 것을 사용하였다. 즉, 시료 20 g을 잘게 세절한 후 H<sub>2</sub>O:methanol (1:9) 혼액 30 mL에 KOH 3.37 g을 가하여 4시간 동안 환류시켜 비누화 하였다. 이 시료를 실온에서 식히고 20% methanol 40 mL을 가해 분액여두에서 cyclohexane 80 mL로 2회 PAHs(phenanthrene 동일)를 추출하였다. 추출액을 1-2 mL가 되도록 rotary evaporator로 농축한 뒤 20 g의 silica gel이 충전된 유리 column(직경 2 cm x 길이 30 cm)의 상부에 loading하고 불순물을 흡착하여 정제하였다. Cyclohexane 100 mL로 PAHs를 유출시키고 rotary evaporator로 1-2 mL까지 다시 농축한 다음 nitrogen blow로 완전히 건조시켰다. 시료에 acetonitrile 1 mL를 가하여 녹인 후 PAHs의 농도를 HPLC로 측정하였다.

3) HPLC-fluorescence detection을 이용한 PAH의 분석

HPLC를 이용한 PAHs의 분석에는 fluorescence detection 방법(EPA, 1986)을 사용하였다. 분리용 column은 PAH column(C14 reversed phase, 15 cm x 4.6 mm, 5 μm, Supelco)을 사용하였으며 이동상은 (A) acetonitrile:water (1:2)와 (B) 100% acetonitrile을 사용하여 1.5 mL/min의 속도로 gradient mode로 흘리면서 분리하였다. Gradient는 초기 5분 동안에 100%의 (A)로 유지하고, 5-30분 동안 (B)가 100%로 변화하도록 직선적으로 변화시킨 후, (B) 100% 상태를 10분 동안 유지시키는 방법을 사용하였다. 이때 분리된 물질을 fluorescence detector (Waters 474 Model)의 파장을 변화 프로그램을 사용하여 λ<sub>ex</sub> 270 nm(excitation 파장)/ λ<sub>em</sub> 323 nm(emission 파장)에서 naphthalene, acenaphthene 및 fluorene을, 248/374nm에서는 phenanthrene, anthracene, 270/400 nm에서 fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene 및 chrysene을, 290/418 nm에서 benzo(a)fluoranthene, benzo(k) fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene 및 benzo(g,h,i)perylene의 5 종을, 270/490 nm에서는 indeno(1,2,3-cd)pyrene의 peak를 각각 검출하였다.

4. 총 지질함량의 분석

Phenanthrene의 노출시험에 사용한 것과 동일한 참굴, 김업체 및 조피볼락 시료를 시료의 종류에 따라 1-5 g을 취해 상법에 따라 분석하였다. 즉, 시료를 작은 조각으로 잘라 동결 건조하고, Soxhlet 추출장치에 사용하는 thimble에 넣고 ethyl ether를 가해 60℃에서 15시간 동안 추출하였다. 추출

액을 rotary evaporator에서 휘발시킨 후 건조기에서 105℃로 1시간 가열하여 남아 있는 수분을 모두 날리고 제거한 후 칭정량하였다.

5. 7-ethoxyresorufin-O-deethylase(EROD)의 분석

시료 200 mg을 취해 1 mL의 빙냉시킨 50 mM TRIS buffer(1 mM EDTA, 1 mM dithiothrietal, 150 mM KCl, pH 7.5)를 가해 균질화 하였다. 균질액을 10,000 x g로 3℃에서 20분간 원심분리하여 상층액을 취하였다. 상층액 중의 EROD 활성을 Stagg and McIntosh(1998)의 방법에 따라 96-well fluorometric plate reader로 측정하였다. 효소 활성은 상층액 중의 단백질 농도를 Sigma kit(micro-Lowry 법, Lowry *et al.*, 1951)를 사용하여 분석하였고 pmoles/min/mg protein으로 표현하였다.

6. 통계

결과를 mean ± S.D.로 표현하였다. 시험군 간의 차이에 대한 유의성검정을 위해 3군 이상의 비교에는 one-way ANOVA 분석 후 Newman-Keul's t-test를 사용하여 실험군 간의 비교를 하였으며, 2 군의 비교에는 unpaired t-test를 사용하여 분석하고 p < 0.05 미만인 경우 통계학적 유의성이 있다고 판단하였다.

7. 시약

Phenanthrene(순도 97.0% 이상)은 Junsei Chemicals (Tokyo, Japan)에서, HPLC용 용매는 Fisher Scientific (Fisher Scientific Korea Ltd, 서울)에서, 기타 시약은 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다. HPLC용 PAHs standard는 Supelco에서 구입하였다. Phenanthrene은 우선 acetone에 용해한 후 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.

결 과

1. 시중 유통시료에서의 PAHs 잔류량

시험에 사용한 3종의 생물에서의 PAHs 잔류량은 Table 1에 표시하였다. 분석대상인 총 15종의 PAHs류 중에서 단 1종의 화학물질이라도 검출된 시료의 빈도가 가장 높은 것은 참굴이었다(20시료 중 15시료로 75%). 조피볼락의 간체장에서는 20개 중 7개의 시료에서 검출되었으며(35%), 조피볼락의 근육과 가공된 건조김에서는 PAHs류가 전혀 검출되지 않았다.

PAHs 총잔류량의 평균을 보면, 조사된 참굴과 조피볼락 각각 20 개체를 기준으로 계산하면 조피볼락 간체장에서의 농도가 참굴에서의 평균 농도보다 높았으나, 한 종류의 PAH라도 검출된 시료들(참굴 15종, 조피볼락 7종)만을 대상으로 계산

하면 두 생물 종의 잔류량간에 차이가 발견되지 않았다.

### 2. Phenanthrene의 축적성

시험생물 3종에서의 PAHs 축적경향을 파악하기 위해 해양 환경에서 가장 흔하게 발견된다고 알려진 PAHs의 하나인 phenanthrene에 2주간 노출시킨 후 생체에 축적된 농도를 측정 한 결과는 Table 2와 같다. Static system에서 노출된 이 시험에서 참굴의 소화선, 김 엽체 및 조피볼락 간체장에서 축적은 사육수의 10-24 배 정도로 통계분석 결과, 노출 농도에 따라 생물 종 간의 다소간의 변동은 있으나 전반적으로는 큰 차이가 나타나지 않았다. 한편 참굴의 소화선을 제외한 전체 육질부나 조피볼락의 근육에서의 축적성은 3-6 배 정도로

낮은 경향을 보였다.

### 3. 총지질 함량

3 종의 생물에서 총지질의 함량을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 총지질 함량은 조피볼락 간체장에서 가장 높았으며 김과 조피볼락 근육이 동등한 수준이었고 참굴에서 가장 낮았다.

### 4. 7-ethoxyresorufin-O-deethylase (EROD)의 활성

EROD 활성은 생물체내에서 대사분해하는 역할을 하는 cytochrome P<sub>450</sub> mono-oxygenase 효소의 하나로 독성물질

**Table 1.** Rate of PAH detection and mean residues of 15 PAHs in oyster, laver and rockfish collected from the market.

| Organisms                              | Parts           | Number of samples | Rate of PAH detection | Mean residue of $\Sigma$ PAHs (ng/g tissue) I | Mean residues of $\Sigma$ PAHs (ng/g tissue) II |
|--|-----------------|-------------------|-----------------------|---|---|
| Oyster ( <i>Crassostrea gigas</i> )    | whole meat      | 20                | 15/20 (75%)           | 16.16 ± 21.45 <sup>a</sup>                    | 21.41 ± 22.40 <sup>b</sup>                      |
| Laver ( <i>Porphyra tenera</i> )       | whole plant     | 20                | 0/20 (0%)             | 0.0 ± 0.0                                     | 0.0 ± 0.0                                       |
| Rockfish ( <i>Sebastes schlegeli</i> ) | hepato-pancreas | 20                | 7/20 (35%)            | 3.48 ± 8.0 <sup>a</sup>                       | 9.93 ± 11.35 <sup>b</sup>                       |
|  | muscle          | 20                | 0/20 (0%)             | 0.0 ± 0.0                                     | 0.0 ± 0.0                                       |

Mean residue of  $\Sigma$ PAHs (ng/g tissue) I was calculated from all samples analyzed.

Mean residue of  $\Sigma$ PAHs (ng/g tissue) II was calculated from samples in which PAHs were detected.

In statistical analysis, p-values between the two a's was 0,012 and b's was 0,22.

**Table 2.** Concentration factor of phenanthrene after 2-week exposure in oyster, laver and rockfish (mean ± S.D.).

| Organisms                              | Exposure concentration ( $\mu$ g/mL) | Parts           | N | Tissue concentration ( $\mu$ g/g tissue) | Concentration factor      |
|--|--------------------------------------|-----------------|---|--|---------------------------|
| Oyster ( <i>Crassostrea gigas</i> )    | 0.01                                 | digestive gland | 5 | 0.16 ± 0.06                              | 16.0 ± 6.0 <sup>a</sup>   |
|  |                                      | whole meat      | 5 | 0.04 ± 0.01                              | 4.0 ± 1.0 <sup>b</sup>    |
|  | 0.1                                  | digestive gland | 5 | 1.05 ± 0.35                              | 10.1 ± 3.5 <sup>c</sup>   |
|  |                                      | whole meat      | 5 | 0.32 ± 0.09                              | 3.2 ± 0.9 <sup>b</sup>    |
| Laver ( <i>Porphyra tenera</i> )       | 0.01                                 | whole plant     | 4 | 0.17 ± 0.02                              | 17.0 ± 2.0 <sup>a</sup>   |
|  | 0.1                                  | whole plant     | 4 | 2.41 ± 0.09                              | 24.1 ± 0.9 <sup>e</sup>   |
| Rockfish ( <i>Sebastes schlegeli</i> ) | 0.01                                 | hepatopancreas  | 5 | 0.14 ± 0.03                              | 14.0 ± 3.0 <sup>a,c</sup> |
|  |                                      | muscle          | 4 | 0.06 ± 0.01                              | 6.0 ± 1.0 <sup>b</sup>    |
|  | 0.1                                  | hepatopancreas  | 5 | 1.45 ± 0.50                              | 14.5 ± 5.0 <sup>a,c</sup> |
|  |                                      | muscle          | 4 | 5.4 ± 0.08                               | 5.4 ± 0.8 <sup>b</sup>    |

Statistical comparison was made among groups of identical exposure concentrations, For oyster digestive glands, each N replicate includes tissues obtained from 3 individuals. Groups with the identical superscripts denote equality in statistical analysis.

Concentration factor = tissue concentration/water concentration

을 해독하는 능력을 평가하는 지표로 사용되고 있으며 이 시험에서 3 종의 생물간 차이를 평가하였고 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

김에서는 이 효소가 발견되지 않았으며, 참굴과 조피볼락에서는 효소의 활성이 측정되었다. 조피볼락 간체장에서 활성이 가장 높았으며, 참굴의 소화선에서는 조피볼락 간체장의 1/3 정도 수준이었다. 참굴의 육질부나 조피볼락 근육에서의 활성은 낮았으나, 조피볼락 근육이 참굴보다는 2-3 배 높은 수준이었다.

### 고 찰

본 논문에서는 전국에서 수집한 3 종의 생물 중에서 유류물질 유래의 화학오염물질인 PAHs의 잔류현황의 차이를 조사하고 그 차이에 미칠 수 있는 요인에 대한 분석을 시도하였다. 연구 대상이 된 생물 종은 패류로는 참굴, 해조류로 김 및 어류로서 조피볼락을 각각 사용하였다. 세 가지의 생물 중 모두 우리나라의 대표적인 식용 해산물로서 소비량이 높은 생물들이다. 잔류요인에 미치는 영향의 분석에서는 PAHs의 한 성분인 phenanthrene을 동일 농도로 사육수를 통해 일정기간 노출하였을 초래되는 조직 중의 농도와, 조직의 지질함량 및 독성물질 대사능에 대한 지표인 cytochrome P<sub>450</sub>의 활성을 측정, 비교하였다. 이 요인들의 분석결과를 시중에서 수집한 시료에서의 PAHs의 잔류량의 차이와 비교하고자 하였다. 한편 시중 시료의 분석에서 참굴과 조피볼락은 가공되지 않은 상태

인 것을 사용하였으나 김의 경우는 수집의 어려움 때문에 가공 후 유통중인 시료들을 활용하였다.

우선 세 종류의 시중 식용 생물 사이에 잔류량 빈도의 차이가 발견되었다. 참굴에서 가장 빈번하게(75%) PAHs가 검출되었으나, 건조 김에서는 발견된 시료가 전혀 없었다. 조피볼락의 경우는 주요 가식용부인 근육에서는 발견되지 않았으나 간체장에서는 전체의 35%에 달하는 시료에서 잔류량이 검출되었다. PAHs가 잔류하는 시료의 경우에도 참굴과 조피볼락 모두 시료별 잔류량의 차이가 매우 커서 생물 종간의 통계학적인 차이점은 발견되지 않았다. 본 연구에서 사용된 시료들은 추적 불가능한 다양한 수준의 오염물질에 대한 노출환경과 기간을 고려할 때 이런 시료간 차이는 당연한 것으로 사료된다. 생물 종간 생육 기간이 조차 동일하지 않고 다른 두 생물과는 달리 김은 가공 공정도 있어서 직접적인 비교가 쉽지 않는다.

패류 및 어류에서의 PAHs 잔류량에 대한 연구가 많이 수행되어 왔으며, 패류에서 특히 높은 잔류량이 보고되어 왔다 (Kagi *et al.*, 1985; Lawrence and Das, 1986; Meador *et al.*, 1995; Sanders, 1995). 예를 들어, 미국 South Carolina, Florida, Texas 주 등에 위치한 산업화된 도시에 가까운 해역의 경우 주차장, 시가지, 선착장 등에서 유출되어 나오는 유류 부산물로 인해 해변에서 채취한 굴 조직에서 fluoranthene이 400-700 ng/g dry weight 정도로 높았지만, 이때 동일 지역 해수 중의 PAH의 농도는 최고 2.9 ng/l 정도에 불과하였으며 대부분의 경우 측정이 불가능한 수준으로 낮았다. 한편 식물에서의 PAHs 잔류에 관해서는 거의 알

Table 3. Total lipid concentrations in oyster, laver and rockfish (mean ± S.D.).

| Organisms                              | Parts analyzed | N | Total lipid (% of wet weight) |
|--|----------------|---|-------------------------------|
| Oyster ( <i>Crassostrea gigas</i> )    | whole meat     | 5 | 2.42 ± 0.11 <sup>a</sup>      |
| Laver ( <i>Porphyra tenera</i> )       | whole plant    | 5 | 3.83 ± 0.28 <sup>b</sup>      |
| Rockfish ( <i>Sebastes schlegeli</i> ) | liver          | 5 | 5.60 ± 0.28 <sup>c</sup>      |
|  | muscle         | 5 | 3.25 ± 0.25 <sup>b</sup>      |

Table 4. 7-Ethoxyresorufin-O-deethylase (EROD) activity in oyster, laver and rockfish (mean ± S.D.)

| Organisms                              | Parts analyzed  | N | EROD activity (pmoles/min/mg protein) |
|--|-----------------|---|---------------------------------------|
| Oyster ( <i>Crassostrea gigas</i> )    | Digestive gland | 5 | 6.23 ± 1.28 <sup>a</sup>              |
|  | Whole meat      | 5 | 1.28 ± 0.32 <sup>b</sup>              |
| Laver ( <i>Porphyra tenera</i> )       | whole plant     | 5 | not detected                          |
| Rockfish ( <i>Sebastes schlegeli</i> ) | liver           | 5 | 17.21 ± 2.20 <sup>c</sup>             |
|  | muscle          | 5 | 3.33 ± 0.80 <sup>d</sup>              |

Groups with the identical superscripts denote equality in statistical analysis.

려진 바가 없으며(Ren *et al.*, 1994), 본 연구의 결과 김에서도 생육과정의 축적능이 확인된 사실은 주목해야 할 것이다.

한편 대부분의 이런 연구들은 해양환경의 오염지표나 식품의 오염도 파악 목적으로 조사되었기 때문에, 일부 국가에서만 한정되어 식용으로 사용하는 해조류의 경우에는 Kim *et al.*(1999)의 조사 결과 외에는 거의 찾아볼 수가 없었다. 이런 측면에서 대표적인 수산식품에 대한 조사를 수행한 본 연구는 식품오염도 평가의 관점에서 의의를 가질 것으로 생각된다. 특히 최근의 태안반도에서 발생된 Hebei Spirit 호의 대량 유류 유출 사고와 같이 PAHs를 일시에 방출하는 경우에 어떤 생물에서 PAHs가 문제를 야기할 수 있을까 파악하는 데에 중요한 의의를 발견할 수 있을 것이다.

이러한 생물간 차이에 기여하는 요인의 하나로 동일한 농도와 기간으로 PAHs에 노출되었을 때 생물 간에 차이가 나타나는가를 비교하기 위하여 해양에서 널리 발견되는 PAHs인 phenanthrene을 사용하여 실험을 수행하였다. 그 결과, 참굴과 조피볼락에서 특정한 기관, 즉 참굴의 소화선과 조피볼락의 간체장에서는 phenanthrene의 농도가 매우 높았지만 다른 가식부위인 참굴의 육질부나 조피볼락의 근육 부위에서는 그 농도가 높지 않았다. 놀랍게도 김에서의 phenanthrene 축적성이 참굴 소화선이나 조피볼락의 간체장에 필적하였다. 이 결과는 시중의 식용 시료인 세 종의 생물에서 발견된 PAHs의 축적성이 별로 중요하지 않다고 추정하게 된다. 즉 동일 조건에 노출된다고 가정하면 세 종의 생물에서의 축적성 차이가 시중시료에서 발견된 축적성처럼 되지는 않을 것이다.

두 번째로 평가한 요인은 지질의 함량이다. 생물체 조직으로의 화학물질 축적에는 지질의 함량이 중요한 역할을 하며, PAHs는 매우 축적성이 높은 물질이기 때문에(Meador *et al.*, 1995) 지질 함량이 높은 생물에 더 높은 농도로 PAHs가 축적될 것이다. 실험실 노출시험에 사용된 생물의 지질 함량은 조피볼락의 간체장에서 가장 높았고, 조피볼락의 근육, 참굴 및 김에서는 유사한 수준으로 측정되었다. 이는 조피볼락의 간체장이 조피볼락의 근육에서 보다 PAHs 축적성이 높다는 사실을 부분적으로 설명하는 인자가 될 수는 있다고 보나, 다른 생물과의 비교에서는 지질 함량의 차이가 큰 요인으로 작용하지 않아 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

해양생물에서 PAHs는 cytochrome P<sub>450</sub> 효소계에 의해 분해되어 배설되며 PAHs에 노출된 동물은 이 효소의 활성을 증강시킴으로써 PAHs의 농도를 경감시키는 노력을 하게 된다(Thorsen *et al.*, 2004). 본 연구에서 세 종의 생물이 가지고 있는 cytochrome P<sub>450</sub> 활성의 차이를 7-Ethoxyresorufin-O-deethylase(EROD) 활성으로 평가함으로써 생물간 오염물질 분해능에 차이가 있는가를 비교하였다. 일반적으로 어류에서는 PAHs의 대사가 활발한 것이 알려져 있으며(Escartin

and Porte, 1999), 본 연구에서도 동일한 결과를 관찰하였다. 김에서는 EROD 효소의 활성이 전혀 없었으며, 참굴에서는 소화선에서 높은 EROD 활성이 나타났으나 전 조직을 합하여 평가하면 조피볼락에 비해서는 활성이 매우 낮았다. 여러 담수 조류에서 cytochrome P<sub>450</sub>의 활성이 종간 차이가 크기는 하지만 비교적 낮게 나타나는 것으로 보고되고는 있으나(Kirso and Irha, 1998), 본 연구에서 조사한 해조류인 김에서는 EROD 활성이 측정되지 않아 이 효소의 역할이 무시할 정도인 것으로 추정되고 있다. 조피볼락 간체장이 분석한 시료 중 EROD 활성이 가장 높게 나타났으며 근육에서도 낮기는 하나 참굴의 전 조직에서 보다는 높았다. 다른 연구자들도 패류에서의 다양한 약물대사효소 활성이 어류보다 상대적으로 낮음을 보고하고 있다(Chaty, 2004). 이 결과는 조피볼락과 비교해서 참굴에서 PAHs가 더 빈번히 발견되는 이유의 하나로서 참굴에서의 낮은 PAHs 대사능력을 꼽을 수 있을 것이다.

종합적으로, 세 종의 생물에서 PAHs의 잔류성에 미치는 요인을 평가해 보면 동일한 조건에 노출된다면 김에서의 잔류 정도가 가장 높아야 할 것으로 예상된다. 그러나 본 실험에서 오염된 시료가 발견되지 않은 것은 지방의 함량이나 대사효소 활성이 중요한 인자가 아님을 시사한다. 따라서 다른 요인들 즉 가공 과정에서 제거가 일어나거나 생육 기간이 짧음으로 해서 PAHs에 노출될 기회가 낮은 것이 PAHs 잔류성이 낮은 원인으로 추정될 수 있을 것이다. 위에서 언급한 대로, 참굴과 조피볼락을 비교해 보면 조피볼락에서 높은 대사효소 활성이 나타나 분석된 변수 중 PAHs 잔류 농도에 미치는 영향이 가장 큰 것으로 생각된다. 그러나 시중 시료의 PAHs 농도에 미치는 영향에는 다른 요인, 예를 들어 참굴과 조피볼락의 섭이에 따른 PAHs 섭취량의 차이, 화학물질에 대한 생물간 도피 능력의 차이 등, 본 연구에서 평가하지 못한 요인들이 작용되어 있을 가능성은 얼마든지 있다.

본 연구에서는 참굴, 김 및 조피볼락에서 PAHs 물질의 유통 시료에서의 잔류량 차이를 평가한 후, 그 차이에 미칠 수 있을 것으로 추정되는 요인들의 차이를 평가, 비교하였다. 본 연구에서 관찰된 시중 시료의 PAHs 잔류량 차이의 원인을 분석하기 위해서는 훨씬 많은 요인에 대한 평가가 이루어져야 하겠지만, 우리나라인이 애용하는 주요 해산 식품에 대한 PAHs 오염 현황 평가의 일환으로서 본 연구의 시도는 의의가 있을 것으로 사료된다.

## 요 약

각각 20 시료씩 최대한 다양한 산지에서 생산된 것으로 추정되는 참굴, 김 및 조피볼락을 시중에서 수집하여 이들 수산식품에 존재하는 15 종의 다환성 방향족 탄화수소류(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)의 잔류량을 분

석하였다. 그 결과 1종의 PAHs라도 발견되는 시료의 비율은 참굴 전육질부(75%), 조피볼락 간체장(35%), 조피볼락 근육(0%), 건조 김(0%) 순이었다. 이런 차이가 나타나도록 영향을 미치는 요인을 분석하기 위해 실험실에서 대표적 PAHs의 하나인 phenanthrene을 이 세 종의 생물에 0.01 및 0.1  $\mu$ g/mL의 농도로 2주간 노출시켰다. 참굴의 소화선, 김, 조피볼락의 간체장에서 높은 축적성이 관찰되었지만 굴의 전 육질부(소화선 포함)나 조피볼락의 근육에서는 낮은 축적성이 관찰되었다. 생물 종간의 실험실 노출에서의 축적성 차이와 시중 시료에서 발견된 잔류성 차이는 관련성이 거의 없었다. PAHs는 소수성이 강한 물질이기 때문에 생물 종간 지방 함량을 분석하여 지방함량이 PAHs 축적성에 관련되는 지를 평가하였다. 조피볼락의 간체장이 근육에 비해 지질 함량이 높았고 phenanthrene 축적성도 높은 것으로 조사되어 조피볼락에서 지질 함량이 간체장으로의 PAHs의 축적에 어느 정도 기여하는 것으로 추정되었지만 다른 생물에서는 지질 함량에 따른 phenanthrene 축적성 차이가 없었다. 또한 PAHs 대사를 통한 배설 정도를 평가하기 위해 cytochrome P<sub>450</sub> 효소의 하나인 7-ethoxyresorufin-O-deethylase(EROD)의 활성을 분석한 결과, 조피볼락에서는 참굴 보다 EROD 활성이 훨씬 높게 나타나 조피볼락에서 참굴보다 PAHs의 제거가 더 활발하였음을 추정할 수 있었고 그 결과로 인해 조피볼락에서 상대적으로 PAHs 검출 빈도를 낮게 나타난 것으로 추정된다. 그러나 본 연구에서 분석되지 않은 인자들 예를 들면, 생물간 노출 조건의 차이, 도피 능력, 섭이를 통한 축적 및 가공 과정에서의 소실 등에 대한 평가는 더 조사해야 할 부분이다.

### 감사의 말씀

이 논문은 2008년도 군산대학교 수산과학연구소의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

### REFERENCES

- Aas, E. and Klungsøyr, J. (1998) PAH metabolites in bile and EROD activity in north sea fish. *Marine Environmental Research*, **46**: 229-232.
- Breznicki, S. and Przybylski, H. (1996) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the working environment during aluminum production. *Medical Practices*, **47**: 1-8.
- Brunson, E.L., Canfield, T.J., Dwyer, F., Ingersoll, C.G. and Kemble, N.E. (1998) Assessing the bioaccumulation of contaminants from sediments of the upper Mississippi River using field-collected oligochaetes and laboratory-exposed *Lumbriculus variegatus*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **35**: 191-201.
- Canovas, S., Degan, P., Peters, L.D., Livingstone, D.R., Voltan, R. and Venier, P. (1998) Tissue dose, DNA adducts, oxidative DNA damage and CYP1A-immunopositive proteins in mussels exposed to waterborne benzo(a)pyrene. *Mutation Research*, **399**: 17-31.
- Cerniglia, C.E. (1997) Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation. *Journal of Indian Microbial Biotechnology*, **19**: 324-333.
- Chaty, S., Rodius, F. and Vasseur, P. (2004) A comparative study of the expression of CYP1A and CYP4 genes in aquatic invertebrate (freshwater mussel, *Unio tumidus*) and vertebrate (rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, **69**: 81-84.
- EPA (1986) Method Number 8310. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. pp. 1-13. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.
- Escartin, E. and Porte, C. (1999) Hydroxylated PAHs in biles of deep-sea fish: relationship with xenobiotic metabolizing enzymes. *Environmental Science and Technology*, **33**: 2710-2714.
- Hellou, J., Payne, J.F., Upshell, C., Fancey, L.L. and Hamilton, C. (1994) Bioaccumulation of aromatic hydrocarbons from sediments: a dose-response study with flounder (*Pseudopleuronectes americanus*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **27**: 477-485.
- Kagi, R., Alexander, R. and Cumbers, M. (1985) Polycyclic aromatic hydrocarbons in rock oysters: a baseline study. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **22**: 135-153.
- Kim, K.J., Lim, W.S., Kim, K.H., Lee, J.H., Hwang, I.Y., Kim, J.S., Choe, S.N., Kim, J.B. and Park, K.H. (1999) Bioconcentration of fluoranthene, a polycyclic aromatic hydrocarbon, and its effects on the conchocelis Growth in *Porphyra*. *Algae*, **14**(3): 195-200. [in Korean]
- Kirso, U. and Irha, N. (1998) Role of algae in fate of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **41**: 83-89.
- Lawrence, J.F. and Das, B.S. (1986) Determination of nanogram/kilogram levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in foods by HPLC with fluorescence detection. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **24**: 113-131.
- Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L. and Randall, R.L. (1951) Protein measurement with folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, **193**: 265-275.
- Ma, W.C., Immerzeel, J. and Bodt, J. (1995) Earthworm and food interactions on bioaccumulation and disappearance in soil of polycyclic aromatic hydrocarbons: studies on phenanthrene and fluoranthene. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **32**: 226-232.
- Matheson, R.A.F., Trider, G.L., Ernst, A.L., Hamilton, K.G. and Hennigar, P.A. (1983) Investigation of

## PAHs in Oyster, Laver and Rockfish

- Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Contamination of Sydney Harber, Nova Scotia. 86 pp. Surveillance Research EPS-AR-83-6, Environmental Protection Service, Environment Canada, Dartmouth, Nova Scotia.
- Meador, J.P., Stein, J.E., Reichert, W.L. and Varanas, U. (1995) Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **143**: 79-165.
- Menzda, M., Herbst, T., Kussatz, C. and Gies, A. (1997) Potential for secondary poisoning and biomagnification in marine organisms. *Chemosphere*, **35**: 1878-1885.
- Neff, J.M. (1979) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment: Sources, Fates, and Biological Effects. 262 pp. Applied Science Publishers, London.
- Phillips, D.H. (1983) Fifty years of benzo(a)pyrene. *Nature*, **303**: 468-472.
- Ren, L., Huang, X.D., McConkey, B.J., Dixon, D.G. and Greenberg, B.M. (1994) Photoinduced toxicity of three polycyclic aromatic hydrocarbons (fluoranthene, pyrene, and naphthalene) to the duckweed *Lemna gibba* L. G-3. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **28**: 160-171.
- Sanders, M. (1995) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in oyster (*Crassostrea virginica*) and surface sediment from two estuaries in South Carolina. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **28**: 397-405.
- Stagg, R and McIntosh, A. (1998) Biological effects of contaminants: determination of CYP1A-dependent mono-oxygenase activity in dab by fluorometric measurement of EROD activity. *ICES Technology Marine Environmental Sciences*, **23**: 1-17.
- Thorsen, W.A., Foreidtier, D., Sandifer, T., Lazaro, P.R., Cope, W.G. and Shea, D. (2004) Elimination rate constants of 46 polycyclic aromatic hydrocarbons in the unionid mussel, *Elliption complanata*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **47**: 332-340.
- Van Hattum, B., Pons, M.J.C. and Montanes, J.F.C. (1998) Polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwater isopods and field-partitioning between abiotic phases. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **35**: 257-267.
- 환경치보고서 (1992) 수질환경기준 및 배출허용기준 적정화 연구.