

劉銀娥 教授指導  
博士學位 請求論文

식품 중 다환방향족탄화수소의  
분석방법 확립을 통한 오염패턴 비교 및  
발암 위해성평가

2005

誠信女子大學校 大學院  
化學科  
許守晶

식품 중 다환방향족탄화수소의  
분석방법 확립을 통한 오염패턴 비교 및  
발암 위해성평가

劉銀娥 教授指導

이 論文을 博士學位 論文으로 提出함

2005년 5월

誠信女子大學校 大學院

化學科

許 守 晶

# 認 准 書

許守晶의 博士學位 論文으로 認准함

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

誠信女子大學校 大學院

## 논문개요

산업화와 고도의 경제성장에 따른 연료 소비의 증가로 인한 다량의 오염물질 배출과 유해화학물질의 사용량 증가에 따라 환경오염이 심화되고 있으며 건강에 대한 국민들의 관심도 또한 점차 증가하고 있다. 환경 중 잔류 시간이 길며 그 인체 독성이 강하여 더욱 문제시 되고 있는 물질을 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs)이라 말하며, 다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs)는 POPs로 분류되는 물질 중 하나이다.

특히 최근 내분비계장애물질로 알려진 대표적 PAHs 화합물 중 하나인 벤조피렌은 대표적인 PAHs 화합물로 음식을 조리, 가공할 때 식품의 주성분인 탄수화물, 단백질, 지방 등이 분해되어 생성되는 열분해 산물이며 토양, 공기, 물, 식품 등 전 환경매체에서 검출되고 있다.

본 연구에서는 식품 중 PAHs의 분석대상물질로 발암성에 근거하여 benzo(*a*)anthracene, chrysene, benzo(*b*)fluoranthene, benzo(*k*)fluoranthene, benzo(*a*)pyrene, dibenzo(*a,h*)anthracene, benzo(*g,h,i*)perylene, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene 등 8종을 선정하였으며, 식품 중 지방의 알칼리 분해 시간에 따른 분해효율, 추출 용매(toluene, cyclohexane, *n*-hexane)에 따른 추출효율, 정제컬럼(florisil cartridge)의 용출량에 따른 정제효율, GC/MSD와 HPLC/FLD 분석조건 등을 비교 실험하여 최적의 분석방법을 확립하였다.

확립된 분석방법을 토대로 국내유통 어패류 및 그 가공품 중 PAHs의 오염실태를 파악하였으며 대상식품은 서울·춘천·대전·광주·부산의 5대 도시 시장에서 어류 12종, 패류 5종, 가공식품 7종 총 205건을 채취하였다. 균질화된 시료를 알칼리 분해하여 *n*-hexane으로 추출하였으며 증류수로 세척한 후 Sep-Pak florisil cartridge로 정제하여 HPLC/FLD로 동시 정량 분석하였다.

각각의 PAHs에 대한 회수율은 약 90~106%였으며 검출한계는 PAHs에 따라 차이는 있으나 0.002~0.5 ng/g 수준이었다. 어패류 및 그 가공품 중 8종 PAHs의 총 평균 함량은 0.23 ng/g이었으며 개별 평균 PAHs 함량은 각각 benzo(a)anthracene 불검출, chrysene 0.01 ng/g, benzo(b)fluoranthene 0.04 ng/g, benzo(k)fluoranthene 0.07 ng/g, benzo(a)pyrene 0.05 ng/g, dibenzo(a,h)anthracene 0.004 ng/g, benzo(g,h,i)perylene 0.0008 ng/g, indeno(1,2,3-c,d)pyrene 0.06 ng/g이었다. 국내 유통 어패류 및 가공품의 오염도 자료로부터 우리나라 국민이 이들 식품을 통해 섭취하는 1일 PAHs 섭취량은 0.15 ng/kg b.w./day, 벤조피렌 섭취량은 0.034 ng/kg b.w./day이었으며 이 수준은 다른 나라에서 보고된 결과에 비해 낮은 수준이었다.

식품을 통한 PAHs 위해성평가를 위해 국내에서 분석된 육류, 식용유지, 곡류, 두류, 서류 등의 오염도자료, 본 연구에서 분석한 어류, 패류의 오염도자료, 초음파추출법을 사용하여 분석한 채소류, 과일류의 오염도 자료 및 국민건강영양조사보고서에 제시된 1일 성인(19~64세)식품섭취량을 적용하여 총인체노출량을 산출하였다. 인체노출평가지 활용된 오염도자료는 congener 별로 수집하였으며 총 PAHs의 오염도를 benzo(a)pyrene 독성상응값으로 환산하였다. 식품 섭취를 통한 총 인체노출량은 U.S.EPA에서 제시한 TEFs(Toxic Equivalency Factors)를 적용한 경우  $8.38 \times 10^{-7}$  mg/kg b.w./day였으며 위상부암 발생에 근거한 benzo(a)pyrene의 발암력( $Q_1^*$ ,  $7.3(\text{mg/kg b.w./day})^{-1}$ )을 활용한 결과  $6.11 \times 10^{-6}$ 의 초과발암위해도를 나타내었다. 이는 100만명당 6명의 위상부암 발생위해 가능성을 의미하며,  $1 \times 10^{-5}$  이하로서 우려되는 수준은 아닌 것으로 판단되었다.

본 연구의 결과로서 어패류 및 가공품 중 PAHs에 대한 분석법 확립, 국내 유통 식품의 오염실태조사 그리고 실제 식품섭취를 통한 PAHs의 인체위해성평가는 식품 중 PAHs의 관리 대책 수립 및 식품의 안전 관리를 위한 정책의 기초 자료로 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

# 목 차

## 논문개요

<b>I 서론</b> .....	1
1. 배출원 .....	1
2. 인체내 대사 및 생물학적 지표 .....	2
3. 환경에서의 이동 분포 및 전환 .....	7
4. 물리·화학적 성질 .....	8
5. 분석항목의 선정 .....	11
6. 전처리 및 기기적 분석법 .....	15
7. 위해성평가 .....	18
1) 위험성 확인 .....	19
2) 노출량 평가 .....	22
3) 용량-반응 평가 .....	25
4) 위해도 결정 .....	31
<b>II. 분석방법 확립</b> .....	38
1. 알칼리분해 .....	38
2. 추출 .....	39
3. 정제 .....	39
4. 기기분석 .....	40
1) GC/MSD .....	40

2) HPLC/FLD .....	40
5. 결과 및 고찰 .....	41
1) 알칼리 분해시간에 따른 분해효율 .....	45
2) 추출용매에 따른 추출효율 .....	48
3) 정제컬럼의 분액별 정제효율 .....	50
4) 기기분석의 최적화 .....	53
① GC/MSD .....	53
② HPLC/FLD .....	60
<b>Ⅲ. 어패류 및 가공품 중 PAHs 모니터링 .....</b>	<b>66</b>
1. 대상식품 및 대상물질 .....	66
2. 시약 및 분석기기 .....	66
1) 표준물질 및 시약 .....	66
2) 기구 .....	68
3) 분석기기 .....	68
3. 실험방법 .....	68
1) 시료조제 .....	68
2) 알칼리 분해 .....	69
3) 추출 .....	69
4) 정제 .....	71
5) 기기분석 .....	71
4. 결과 및 고찰 .....	71
1) 어패류 및 가공품 중 PAHs의 오염패턴 및 함량 .....	71
2) 어패류 및 가공품 중 benzo(a)pyrene 함량 및 섭취량 .....	87

IV. 국내 유통 식품 중 PAHs 위해성평가 ..... 89

V. 결 론 ..... 102

참고 문헌

Abstract

## List of Figures

Fig. 1. K, L and Bay regions for benzo( <i>a</i> )anthracene .....	4
Fig. 2. Biotransformation process of benzo( <i>a</i> )anthracene .....	5
Fig. 3. The major metabolic pathway of benzo( <i>a</i> )pyrene leading to the ultimate carcinogen .....	6
Fig. 4. List and Structure of EPA 16 PAHs .....	14
Fig. 5. Arrangement of risk assessment .....	20
Fig. 6. Informations and data for hazard identification .....	21
Fig. 7. Orders and contents of exposure assessment .....	24
Fig. 8. General scheme of dose-response assessment for carcinogen .....	30
Fig. 9 The examples of mathematical models (A) and quantification of Q1* (B) .....	32
Fig. 10. Recovery for alkali degition times in tuna .....	46
Fig. 11. Recovery for alkali degition times in mackerel .....	47
Fig. 12. Recovery of liquid-liquid extraction using various solvents .....	49
Fig. 13. GC/MSD Chromatogram of PAH by SIM mode .....	58
Fig. 14. HPLC/FLD Chromatogram of PAHs .....	64
Fig. 15. Flow diagram of PAHs analysis in fish, shellfish and their processed products .....	70
Fig. 16. Average levels of total PAHs (ng/g) in fish, shellfish and their processed products .....	75
Fig. 17. Average levels of total PAHs (ngTEQ/g) in fish, shellfish and their processed products .....	76

Fig. 18. Average levels of benzo( <i>a</i> )pyrene in fish, shellfish and their processed products .....	77
Fig. 19. Average levels of chrysene in fish, shellfish and their processed products .....	78
Fig. 20. Average levels of benzo( <i>b</i> )fluoranthene in fish, shellfish and their processed products .....	79
Fig. 21. Average levels of benzo( <i>k</i> )fluoranthene in fish, shellfish and their processed products .....	80
Fig. 22. Average levels of dibenzo( <i>a,h</i> )anthracene in fish, shellfish and their processed products .....	81
Fig. 23. Average levels of benzo( <i>g,h,i</i> )perylene in fish, shellfish and their processed products .....	82
Fig. 24. Average levels of indeno( <i>1,2,3-c,d</i> ) in fish, shellfish and their processed products .....	83
Fig. 25. Average levels of total PAHs in meats and their processed products ·	91
Fig. 26. Average levels of total PAHs in edible vegetable oils .....	93
Fig. 27. Average levels of total PAHs in cereals, pulses, potatoes and their processed products .....	95
Fig. 28. Average levels of total PAHs in fish, shellfish and their processed products .....	97
Fig. 29. Average levels of total PAHs in vegetables and fruits .....	99

## List of Tables

Table 1. Formular and physical properties of EPA 16 PAH .....	10
Table 2. Studied lists of PAHs in several countries .....	12
Table 3. Classification of EPA 16 PAHs .....	23
Table 4. Hypothetical data to illustrate reference dose concept .....	29
Table 5. Models used in risk extrapolation .....	33
Table 6. The maximum permissible level of various countries .....	37
Table 7. Summary of extraction, clean-up and analytical methods for the determination of PAHs in various food types .....	42
Table 8. Property of selected extraction solvent .....	48
Table 9. Fraction recovery in 10 % dichloromethane : <i>n</i> -hexane .....	52
Table 10. Retention times(RT) and mass spectral characteristic ions .....	54
Table 11. Detection limits of 8 PAHs obtained with GC/MSD-SIM mode at signal to noise ratio 3 .....	56
Table 12. Operating condition of GC/MSD .....	59
Table 13. Maximum and programmed wavelengths of 8 PAHs using fluorescence detector .....	62
Table 14. Operating condition of HPLC/FLD .....	63
Table 15. Limits of detection(LOD), mean recoveries(R) and coefficients of variation(CV) of PAHs spiked to tuna samples(n=10) .....	65
Table 16. List and average consumption of Food samples .....	67
Table 17. Concentration of PAHs in fish, shellfish and their processed products .....	73
Table 18. Toxicity Equivalent Factors in EPA and WHO .....	86

Table 19. PAHs intakes from fish, shellfish and their processed products	88
Table 20. Concentration of PAHs in meats and their processed products	90
Table 21. Concentration of PAHs in edible vegetable oils	92
Table 22. Concentration of PAHs in cereals, pulses, potatoes and their processed products	94
Table 23. Concentration of PAHs in fish, shellfish and their processed products	96
Table 24. Concentration of PAHs in vegetables and fruits	98
Table 25. Estimation of average daily intake for PAHs in foods	100

## I. 서론

산업화와 고도의 경제성장에 따른 연료 소비의 증가로 인한 다량의 오염물질 배출로 인해 환경오염에 대한 심각성이 지적되고 있다. 특히, 환경 중 잔류시간이 길며 그 독성 또한 강하여 더욱 문제화되고 있는 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POP) 중 하나인 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs)는 현재 내분비계장애물질이면서 또한, 발암가능물질로 Codex 및 JECFA(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)의 위해성평가를 위한 우선순위 목록에 포함되는 등 세계적 관심의 대상 물질이 되고 있다.<sup>1~5)</sup>

### 1. 배출원

PAHs의 배출원은 매우 다양하며 모든 탄소화합물의 연소 과정에서 나타날 수 있다. 대표적 배출원으로 화석연료를 사용하는 산업 공정, 자동차 연료 및 배출가스, 나무의 연소, 담배 및 그을린 음식 등과 같은 인위적 발생원과 화산, 산불, 원유 등과 같은 자연적 발생원을 들 수 있다. 일반적으로 인위적 발생원이 자연적 발생원보다 훨씬 많은 양의 PAHs를 방출하고 있다<sup>2,3)</sup>.

특히 석탄연소 배출물, 자동차 연료 및 배출가스, 자동차 폐오일, 담배연기와 같은 환경오염으로 인해 어패류, 농산물 등 조리·가공하지 않은 식품에도 PAHs가 존재하며 식품에서는 고온 조리·가공 시 식품의 주성분인 탄수화물, 단백질, 지방 등이 분해되어 생성되기도 한다<sup>4)</sup>.

PAHs의 생산이나 공정에 관한 자료는 거의 없으며 단지 소량의 PAHs만이 직접적인 생산과정을 통하여 유출되고 있다. 주로 생산과정에서 유출되는 PAHs는 폴리염화비페닐(PCBs), 가소제(naphthalene), 색소(acenaphthene, pyrene), 염료(anthracene, fluoranthene) 및 농약(phenanthrene) 등의 합성과정

중 중간체로 사용된다.

환경 중에 대량의 PAHs 배출은 산업공정이나 여러 인간 활동 중 유기물의 불완전연소로 인해 야기된다. 대기를 통해 환경으로 유입되는 PAHs 특히, 고분자 PAHs는 입자상 물질에 흡착되며 수계 및 토양에서는 2차적으로 습식 및 건식 강하(침착)에 의해 영향을 받는다. 또한, 목재 방부제인 크레오소트(cresote)도 수계로 유리되는 PAHs의 배출원이며 하수 슬러지나 비산재(fly ash)와 같이 오염된 폐기물의 침적(deposition)은 토양에 미치는 배출원이다.

환경 중으로 유리되는 PAHs는 특징적인 다환방향족탄화수소의 농도 배출분포를 확인함으로써 결정할 수 있지만, 극소수의 경우에서만 가능하다.

벤조피렌은 과거 연구에서 PAHs의 지표로서 사용되어 왔으며 일반적으로 PAHs의 배출량은 다소간 신뢰할 수 있는 자료를 바탕으로 한 추정치이며 대략적인 노출량이다.

## 2. 인체 내 대사 및 생물학적 지표

PAHs는 유기물질의 불완전 연소 과정에서 발생하며 자동차 배기가스 등에 많이 포함되어 대기오염을 통한 인체 흡수가 중요하게 취급되고 있다.

그러나 인체에 흡수되는 PAHs의 대부분은 식품을 통한 흡수로 알려져 있다.

이물질(xenobiotics)의 노출로부터 인체 영향에 대한 정보를 얻을 수 있는 방법론으로 생물학적 지표가 주목받고 있다. 생물학적 지표(biological markers)는 인체내의 생리학적, 세포학적 또는 분자 수준에서 벌어지는 현상을 제시해 주는 지표들(indicators signaling the events)을 총칭하며, 크게 노출 지표(markers of exposure), 영향지표(makers of effect), 감수성지표(markers of susceptibility)로 분류한다.

생물학적 지표를 사용할 경우 인체의 이물질 양을 측정하거나 인체에 미치는 효과를 평가하는 것이 가능할 수 있다.

PAHs 중 pyrene은 인체에 발암성이 없는 것으로 알려져 있지만 상대적으로 비교적 많이 포함되어 있고 그 구성 비율이 일정하여 PAHs 노출을 반영하는 생물학적 지표로 이용될 수 있다.

체내에 흡수된 pyrene은 대부분 1-hydroxypyrene(1-OHP) 형태로 대사되어 배설되며 PAHs 노출을 평가하는 노출지표로 사용할 수 있다<sup>6)</sup>. 요 중에서 1-OHP는 경구 및 호흡기를 통한 PAHs 노출을 반영하며 HPLC로 분석이 가능하다.

한편, Benzo(a)pyrene은 PAHs 중 가장 대표적인 발암성 물질로서 여러 종의 동물 실험에서 피부암<sup>7)</sup>, 폐암<sup>8)</sup>, 기관지암<sup>9)</sup>을 일으키는 것으로 알려져 있다.

PAHs의 연구를 통해 체내에서 diol epoxide의 생성 여부가 PAHs의 발암성을 결정하는 주요 체내 대사 경로임이 밝혀졌으며 방향족 고리의 수 및 위치에 따라 발암성의 정도에 차이가 결정된다고 보고되었다<sup>10,11)</sup>.

일부 PAHs의 돌연변이성과 발암성은 대사과정 중 생성되는 dihydrodiols, phenols, quinones나 이들의 복합체와 같은 epoxide 대사체에 의한 것이며, 특히 benzo(a)pyrene이나 benzo(a)anthracene과 같이 bay region(그림 1)을 가지고 있는 물질들은 diol epoxide 대사체로 전환, carbocation을 형성하여 이들이 돌연변이원성과 발암성을 일으키는 원인으로 작용한다고 알려져 있다<sup>12,13)</sup>(그림 2).

benzo(a)pyrene의 대사과정에서 생성되는 중간물질인 diol epoxide의 이성체인 benzo(a)pyrene 7,8-diol-9,10 epoxide(BPDE)는 PAHs 대사물질 중 가장 독성이 강한 것으로 알려졌다<sup>14)</sup>(그림 3).

diol epoxide는 단백질, DNA, RNA 등과 같이 세포 내 거대분자들과 상호작용하여 세포독성, 세포 돌연변이, 종양 등을 유발시킨다<sup>15,16)</sup>

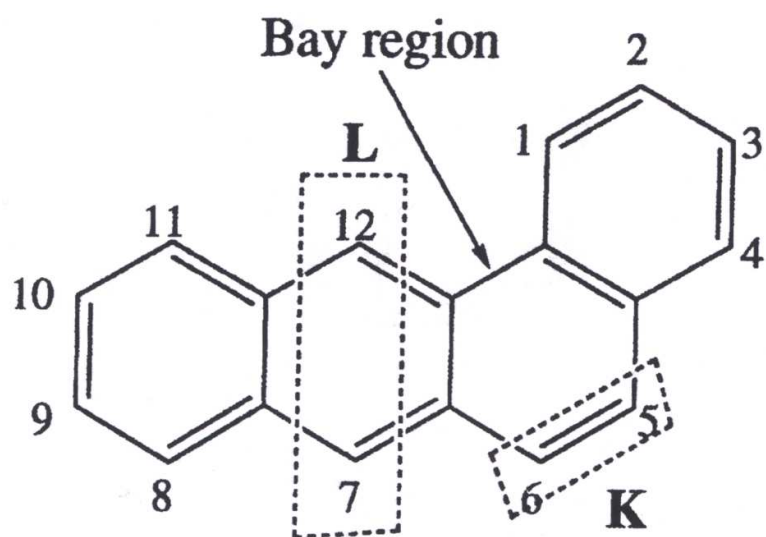


Fig. 1. K, L and Bay regions for benzo(*a*)anthracene, K: external corner of phenanthrenic moiety in a PAH, L: a pair of opposed open anthracenic point atoms.

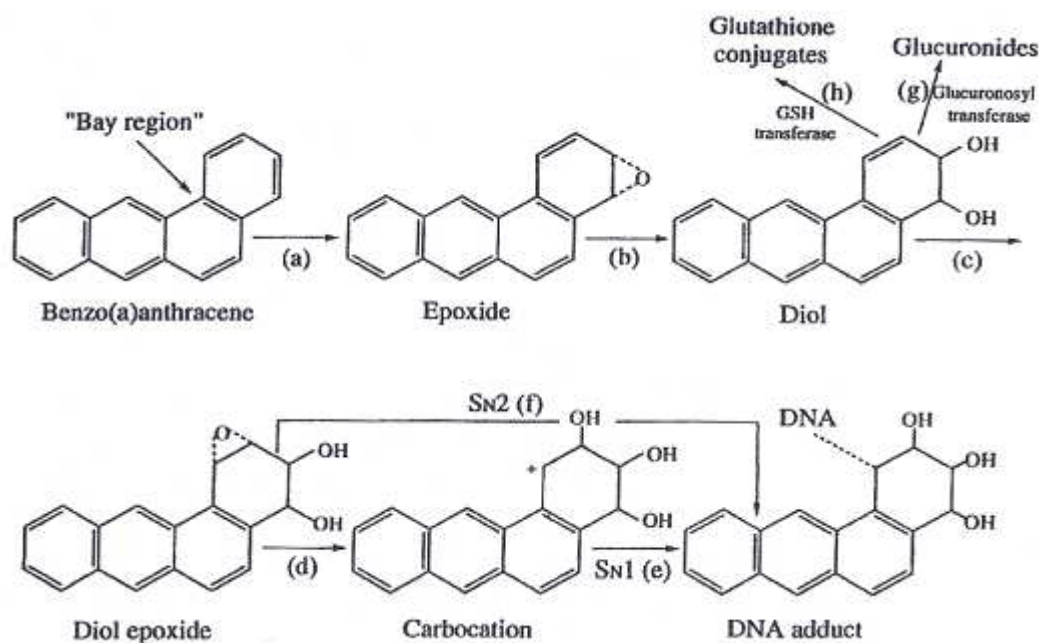


Fig. 2. Biotransformation process of benzo(a)anthracene; (a) mixed function oxidase-mediated epoxidation; (b) hydroxylation process with diols formation; (c) diolepoxides formation; (d) carbocation formation followed by (e) SN1 adduct formation; (f) SN2 adduct formation and (g,h) deoxygenation process with glucuronide or glutathione conjugates formation.

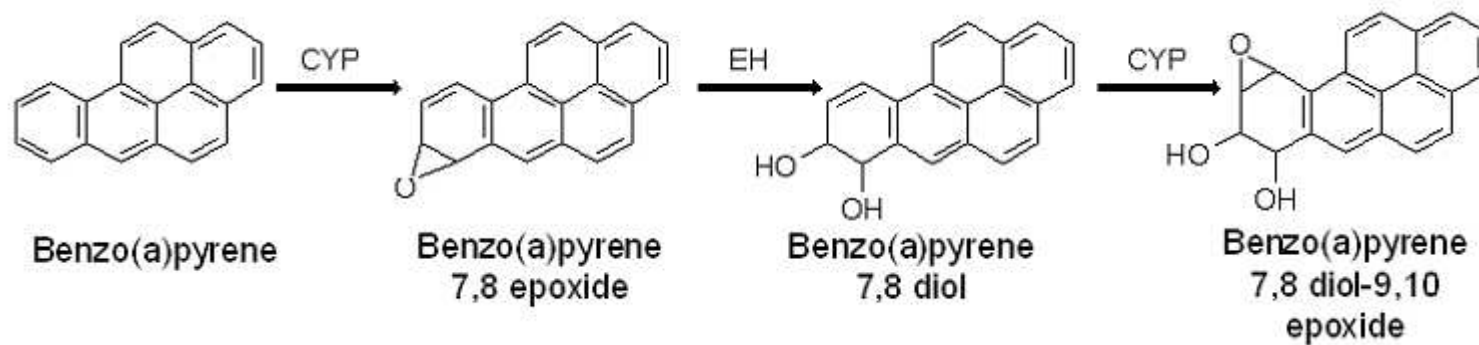


Fig 3. The major metabolic pathway of benzo(a)pyrene leading to the ultimate carcinogen, CYP: cytochrome P450, EH: epoxide hydrolase.

### 3. 환경에서의 이동 분포 및 전환

발생원으로부터 배출된 PAHs는 습식침적 과정인 강수 등에 의한 wash out 과 rain out에 의해 토양이나 식생 등으로 유입되며, 또한 건식침적 과정으로서 대기 중으로 방출되어 대기 수송·변환 과정 중 대기 부유 분진에 흡착되거나 가스상의 형태로 지표면으로 유입되는 과정을 추정할 수 있다.

다양한 분포 및 전환과정을 통해 개개의 PAH 및 혼합물의 거동이 결정되는데 물과 대기, 물과 퇴적물, 물과 생물 간의 분배가 가장 중요한 분포 과정이다.

PAHs는 대부분 대기 중에서 먼지입자와 쉽게 결합하여 수질 및 토양 등으로 전달되며 물에 대한 용해도가 낮은 소수성으로 물에 대한 친화도가 매우 낮음에도 불구하고, 낮은 헨리상수(henry's constant)로 인하여 수계에서 검출되기도 한다.

또한, 유기용매에 대한 PAHs의 친화도가 물보다 크므로 옥탄올과 같은 유기용매와의 분배계수가 물에 대한 분배계수보다 크기 때문에 퇴적물이나 토양, 생물상의 유기성분에 대한 친화도가 크고, 따라서 PAHs는 물이나 퇴적물에 서식하는 생물체 및 그들의 먹이에 축적된다. 먹이사슬을 통한 PAHs의 생물농축 과정은 수계에서 관찰되지 않았는데 이는 대부분의 생물체가 PAHs에 대해 잠재적으로 높은 생물전환력(biotransformation)을 지니고 있기 때문이다.

PAHs는 광분해, 미생물에 의한 생분해 및 고등생물체의 대사과정에 의해 분해되지만 화학적으로 안정하고 반응성 그룹이 없기 때문에 가수분해는 일어나지 않는다.

배출되는 PAHs의 농도는 태양 강도, 온도, 수증기량 등의 기상 상태에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있으며 특히, 태양광은 PAHs 화합물의 분해에 영향이 큰 것으로 알려져 있다. 이러한 PAHs의 광분해적인 특성에 의해 대기 중에서 광분해 된 화합물이 대기 중에 존재하는 오존 및 질소화합물

과 반응하게 됨으로써 최종 부산물인 케톤, 퀴논과 같은 carbonyl 화합물로 변환 생성되고 일부는 PAHs보다 더 유해성이 높은 화합물로의 전환도 보고되고 있다<sup>17)</sup>.

PAHs의 생분해는 몇 가지 표준시험법을 이용하여 측정할 수 있으며 일반적으로 호기성 조건(aerobic)에서 생분해되며 분해율은 방향족고리의 수에 따라 급격히 감소하고 혐기성 조건(anaerobic)에서는 분해가 아주 느리다.

또한, PAHs는  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{NO}_3\cdot$ ,  $\text{O}_3\cdot$ 와 같은 민감한 라디칼이 존재하는 물이나 대기 중에서 광산화된다. 실험조건하에서 대기 중  $\text{OH}\cdot$  라디칼과 반응의 반감기는 약 1일인 반면에  $\text{NO}_3\cdot$ ,  $\text{O}_3\cdot$ 와의 반응은 보통 훨씬 낮은 속도상수를 갖는다.

두 개에서 네 개의 방향족 고리를 갖는 PAHs의 반응은 증기상태에서 주로 발생하며  $\text{NO}_3\cdot$ 와 반응하여 변이원성 물질로 알려진 nitro-PAHs를 생성하는 것으로 알려져 있다<sup>18)</sup>.

#### 4. 물리·화학적 성질

PAHs는 두 개 이상의 방향족 고리를 포함하고 있는 유기화합물로 특히, PAHs는 탄소와 수소 원자로 이루어진 화합물을 말하며 다환방향족화합물(polycyclic aromatic compound, PACs)은 탄소 이외의 원소가 포함되어있는 경우이다.

PAHs의 물리·화학적 성질은 짝으로 결합된(conjugated)  $\alpha$ -전자 시스템에 의해서 주로 결정되어지며 상온에서 모든 PAHs는 고상이다.

PAHs의 일반적인 특성은 고비점, 고융점, 낮은 증기압이며 특히, 분자량 증가에 따라 물에 대한 용해도가 매우 낮으며 많은 종류의 유기 용매에 잘 용해된다.

PAHs는 분자의 크기 및 분자량으로 보아 고비점 즉, 높은 끓는점을 가지게

되는데 예를 들어 4-고리화합물인 Benzo(a)anthracene의 끓는점은 435℃이고 6-고리화합물인 Benzo(g,h,i)perylene은 525℃이다.

또한, PAHs는 탄소와 수소의 비율이 커질수록 화학적으로 안정하며 이러한 안정성은 벤젠고리가 밀집된 형태에서 나타난다. 그러나 벤젠고리가 직선형태로 배열된 경우에는 분자량이 증가할수록 화학적으로 불안정하며 탄소 중 비틀어진(staggered) 위치의 탄소가 화학적으로 약한 이중결합을 하고 있어 반응성이 크다.

PAHs의 열역학적 안정성은 불완전한 연소를 야기시키는데 PAHs의 종류에 따라 열역학적 안정성이 다소 다르며 불완전 연소 시 화학 중간체로서 만들어 지기도 한다<sup>2)</sup>.

PAHs는 화합물의 종류에 따라 입자 또는 기체상태로 존재하면서 두 상간에 서로 분배되는 관계에 있다. 입자상과 기체상에 분배되는 정도는 주위의 온도, 습도, 분자의 형태 등 여러 가지 조건에 의존한다.

또한, PAHs는 증기압이 클 경우 기체상태로 존재하기 때문에 PAHs의 시료를 채취할 경우 압력의 변화에 의존하지만 이러한 증발현상은  $10^{-9}$ kPa이하에서는 PAHs의 분배에 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다.

PAHs는 화학적으로 불활성 화합물이며 그들이 반응할 때 친전자성 치환(electrophilic substitution)이나 첨가(addition) 등 두 형태의 반응으로 진행되며 광분해 및 질소산화물, 질산, 황산화물, 황산, 오존, 수산화 라디칼(radical)과의 반응으로 손실이 발생한다.

표 1에 EPA에서 우선순위 대상으로 선정한 16종의 PAHs에 대한 물리·화학적 특성과 분자식을 나타내었다.

**Table 1. Formular and physical properties of EPA 16 PAHs**

PAHs	Molecular formula	Molecular weight	Melting point( °C )	Boiling point( °C )	Vapor pressure (kPa, 25°C)
Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	128.18	80.2	218	1.1×10 <sup>-2</sup>
Acenaphthylene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152.20	92 ~ 93	265 ~ 280	3.9×10 <sup>-3</sup>
Acenaphtene	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.20	90 ~ 96	27 ~ 279	2.1×10 <sup>-3</sup>
Fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.23	116 ~ 118	293 ~ 295	8.7×10 <sup>-5</sup>
Anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.24	96 ~ 101	340	3.6×10 <sup>-6</sup>
Phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.24	216 ~ 219	339 ~ 340	2.3×10 <sup>-5</sup>
Fluoranthene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.26	107 ~ 111	375 ~ 393	6.5×10 <sup>-7</sup>
Pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.26	150 ~ 156	360 ~ 404	3.1×10 <sup>-6</sup>
Benzo( <i>a</i> )anthracene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.30	157 ~ 167	435	1.5×10 <sup>-8</sup>
Chrysene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.30	252 ~ 256	441 ~ 448	5.7×10 <sup>-10</sup>
Benzo( <i>b</i> )fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	167 ~ 168	481	6.7×10 <sup>-8</sup>
Benzo( <i>k</i> )fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	198 ~ 217	480 ~ 481	2.1×10 <sup>-8</sup>
Benzo( <i>a</i> )pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	177 ~ 179	493 ~ 496	7.3×10 <sup>-10</sup>
Benzo( <i>g,h,i</i> )perylene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.34	275 ~ 278	525	1.3×10 <sup>-11</sup>
Indeno( <i>1,2,3-c,d</i> )pyrene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.34	162 ~ 163	-	ca 10 <sup>-11</sup>
Dibenzo( <i>a,h</i> )anthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.35	266 ~ 270	524	1.3×10 <sup>-11</sup>

## 5. 분석항목의 선정

PAHs의 분석항목 선정은 측정 목적에 달려있다. 예를 들면 발암성 PAHs는 사람의 건강에 대해 연구할 때 관심의 대상이 되며 다른 PAHs는 환경 독성학 연구의 대상이 되기도 한다.

표 2는 국가 또는 세계적으로 측정이 권유되거나 요구되는 PAHs를 나타낸 것이다.

WHO의 추천항목과 일치하는 EEC의 경우 6개의 참고 PAHs의 농도를 먹는 물에서 측정할 것을 권고하고 있다. WHO에 의한 6개 PAHs의 선정은 독성학적인면 뿐 만 아니라 상대적으로 쉽게 검출되는 화합물로 국한되고 있다.

미국 환경청의 도시와 산업폐기물 분석방법은 16종의 우선 순위 오염물질(priority pollutant PAHs)을 측정하고 있으며 여러 국가에서 이 16종의 PAHs를 다양한 환경시료 분석에서 참조 항목으로 사용하고 있다(그림 4).

유럽 알루미늄협회는 알루미늄 산업과정 중 발생된 시료에서 19종의 PAHs 측정을 권고하고 있다. 이 19종은 알루미늄 제련소에서 배출되는 PAHs의 발암성에 대한 IARC 분류 및 기존의 규제목록에 기초하고 있다.

캐나다에서는 인체 발암성을 근거로 pomace olive oil에 대하여 8종의 PAHs를 측정하고 있으며 WHO(World Health Organization)의 TEF(Toxicity Equivalency Factor)값을 적용하여 3 ngTEQ/g으로 규제하고 있다.

이탈리아의 독성 자문위원회는 건강과 관련된 조사에서 환경중의 인체 발암 가능성에 기초하여 7종의 PAHs 측정을 권고하고 있다.

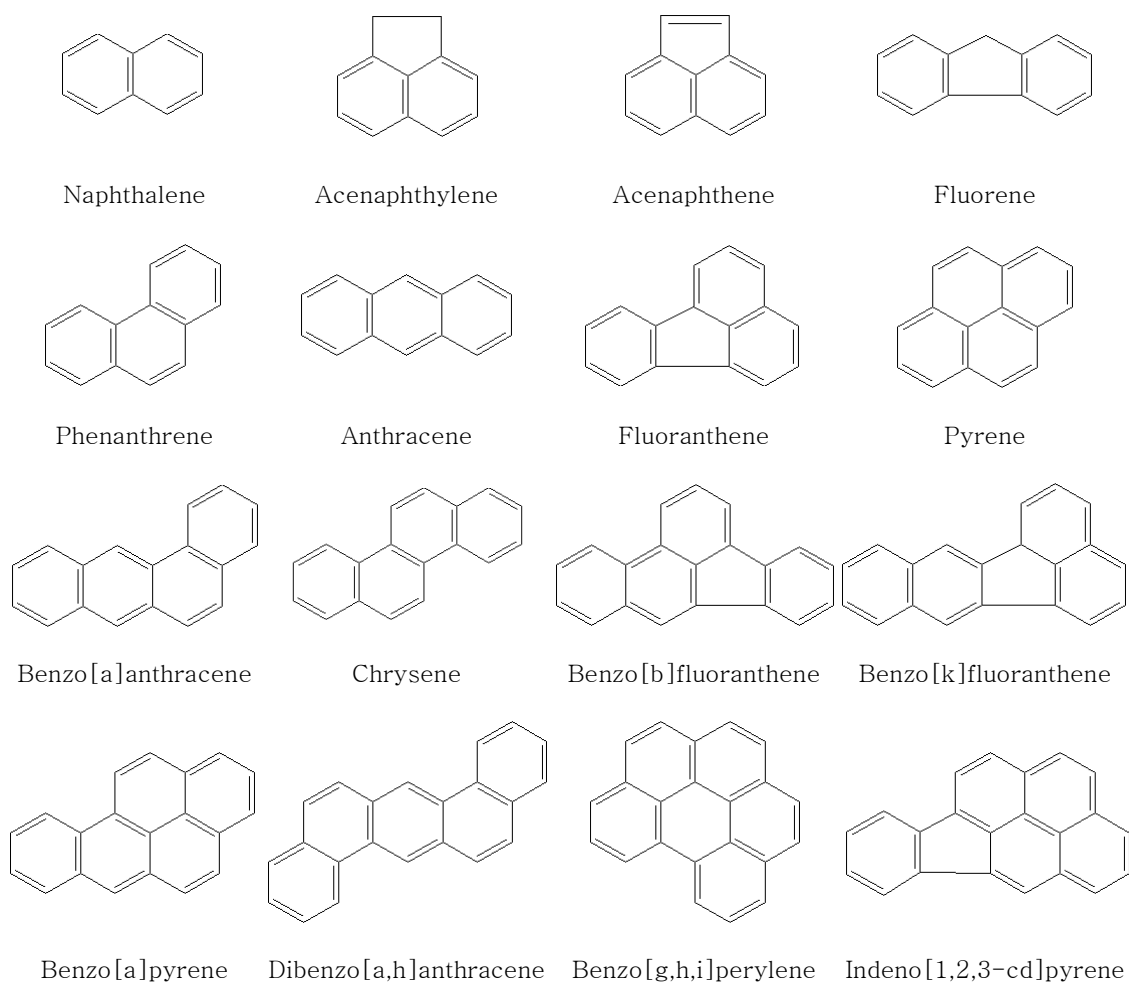
국제 PAHs 연구회에서는 15종의 발암성 PAHs를 건강 측면에서 연구하고 환경 중에 널리 분포하는 6종의 PAHs는 환경측면에서 연구하기를 권고하고 있다.

**Table 2. Studied lists of PAHs in several countries**

Compound	WHO/EEC (drinking water)	US EPA (waste water)	European Aluminium Association	Canada (pomace olive oil)	Italy (air)	Norway	
						Health	Environment
Acenaphthene		○					
Acenaphthylene		○					
Anthracene		○	○				○
Anthanthrene						○	○
Benzo(a)anthracene		○	○	○	○	○	○
Benzo(a)fluorene			○				
Benzo(a)pyrene	○		○	○	○	○	○
Benzo(b)fluoranthene	○	○	○	○	○	○	○
Benzo(b)fluorene			○				
Benzo(c)phenanthrene						○	○
Benzo(e)pyrene			○				
Benzo(ghi)perylene	○	○	○	○			○
Benzo(j)fluoranthene		○			○	○	○
Benzo(k)fluoranthene	○	○	○	○	○	○	○

**Table 2. continued**

Compound	WHO/EEC (drinking water)	US EPA (waste water)	European Aluminium Association	Canada (pomace olive oil)	Italy (air)	Norway	
						Health	Environment
Chrysene		○	○	○		○	○
Cyclopenta(cd)pyrene						○	○
Dibenzo(a,e)pyrene			○			○	○
Dibenzo(a,h)anthracene		○	○	○	○	○	○
Dibenzo(a,h)pyrene			○			○	○
Dibenzo(a,i)pyrene			○			○	○
Dibenzo(a,l)pyrene						○	○
Fluoranthene	○	○	○				○
Fluorene		○					
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	○	○	○	○	○	○	○
Naphthalene		○					○
Phenanthrene		○	○				○
Pyrene		○	○				○
Triphenylene			○				



**Fig. 4. List and Structure of EPA 16 PAHs.**

특히, 국제암연구소(IARC : International Agency for Research on Cancer)에서는 PAHs 화합물 중 Benzo(a)anthracene, Benzo(a)pyrene, Dibenzo(a,h)anthracene을 Group 2A의 유력한 인체발암물질(probably carcinogenic to humans)로 분류하고 있다.

본 연구에서는 발암성을 근거로 8종의 PAHs를 대상물질로 선정하였다.

## 6. 전처리 및 기기적 분석법

식품 중 PAHs를 분석하기 위해서는 우선 시료 전처리 과정 즉, 시료의 추출 및 정제과정이 필수적이다.

시료의 종류에 따라 다양한 추출 방법들이 개발되어 있으며 속실텐추출법(soxhlet extraction)<sup>23,24</sup>이 널리 사용되고 있지만 이 방법은 추출율이 높은 반면, 많은 유기용매의 사용과 추출시간이 오래 걸리는 단점이 있다.

최근에 개발된 방법으로는 가속용매추출법(accelerated solvent extraction, ASE)<sup>25,26</sup>과 초임계유체추출법(supercritical fluid extraction, SFE)<sup>27,28</sup>이 있다.

ASE는 고온과 고압을 사용하여 적은 용매로도 빠른 시간에 추출을 가능하게 할 뿐만 아니라 온도를 올려 추출효율을 동역학적으로 더 가속시킬 수 있으며, 압력을 올려 추출용매의 기화를 방지할 수 있어 추출효율을 극대화할 수 있다.

또한, SFE의 초임계유체(supercritical fluid)는 밀도나 압력을 변화시켜 용매의 강도를 변화시킬 수 있으며 확산계수가 크므로 고체기질에서의 질량이동효과가 커서 기존의 용매추출법에 비해 추출에 소요되는 시간을 현저히 단축시킬 수 있다.

그러나 이들 추출법은 유기용매를 적게 사용하고 추출 시간이 단축된다는 장점이 있는 반면, 높은 추출효율을 얻기 위해서는 온도와 압력을 잘 조절해야 한다. 또한, 적절한 용매의 선택이 중요한 요인이 되며 약간의 수분이 있어

도 회수율이 급격히 떨어지는 단점이 있다.

초음파추출법(microwave extraction)은 속슬랫추출법과 회수율 차이는 별로 없으며 추출시간은 용매가속화방법이나 초임계유체추출법보다는 길지만, 속슬랫추출법보다는 짧다. 초음파추출법은 약간의 수분이 있어도 회수율에 영향이 적고 복잡한 추출조건 없이 쉽게 추출할 수 있지만 지방함량이 높은 식품에 적용하기는 어렵다.

지방 비율이 높은 식품은 알칼리분해(alkali digestion) 후 액-액 추출법(liquid-liquid extraction)으로 식품의 지방조직 내 PAHs를 추출하는 방법이 많이 사용되어지고 있다. 이 방법은 비교적 추출 회수율이 높으며 식품 중 지방의 알칼리분해가 가열환류냉각장치만으로 가능하고 특별한 실험 장비가 요구되지 않는 장점이 있다.

시료의 성상에 따라 다양한 정제(clean-up)방법이 있으며 고체상 시료의 정제방법으로는 비교적 극성이 강한 고정상을 가진 플로리실(florisil)<sup>29)</sup>, 실리카겔(silica gel)<sup>30)</sup> 및 알루미나(alumina)<sup>31)</sup> 컬럼 방법이 많이 사용되고 있다.

이들은 비극성인 PAHs와 극성 방해물질의 분리에 매우 효과적이다. 그러나 이들 컬럼을 준비하고 활성화시키는데 많은 시간이 걸리는 단점이 있으므로 상업적으로 시판되고 있는 고체상 카트리지를 사용하면 적절한 정제효율과 분석시간을 단축시킬 수 있는 장점이 있다.

환경 및 식품시료 중에 존재하는 PAHs는 종류가 매우 다양하고 미량으로 존재하기 때문에 이들을 동시에 분리하여 낮은 농도까지 검출할 수 있는 기구적 분석방법이 요구되고 있다.

가장 일반적인 PAHs의 분석방법은 기체크로마토그래피/불꽃이온화검출기(gas chromatography/flame ionization detector, GC/FID), 기체크로마토그래피/질량분석기(gas chromatography/mass selective detector, GC/MSD)<sup>19)</sup>, 고성능 액체크로마토그래피/형광검출기(high performance liquid chromatography/fluorescence detector, HPLC/FLD)<sup>20)</sup> 등이 있다.

기체크로마토그래피(gas chromatography, GC)는 분리도가 좋기 때문에 복잡한 매트릭스를 갖는 식품에서 PAHs를 검출하는데 유용한 분석방법이다<sup>21,22</sup>. 일반적으로 PAHs의 분석에 사용되는 GC/FID는 단지 머무름 시간(retention time)에 의해서만 물질을 확인하는 단점이 있으므로 그의 적용은 최근 들어 매우 미흡한 편이다.

반면 GC/MSD를 사용하면 분자량에 따른 각각의 PAHs를 비교적 정확히 확인할 수 있으며 선택적 이온 검출(selected ion monitoring, SIM)방법을 이용하면 극미량의 PAHs까지 정량분석이 가능하고 동위원소로 치환된 내부표준물질(isotope labeled internal standards) 사용으로 매우 정확한 정량분석 결과를 얻을 수 있는 장점이 있다.

MSD는 ion source에서 만들어진 molecular ion이나 fragmentation ion을 질량별로 분리하는 analyzer(mass filter)에 따라 여러 종류로 나눌 수 있다.

Magnetic Sector Analyzer는 ion source로부터 가속되어 나온 양이온들을 자기장(회절각도 60°, 90°, 180°)을 통과시킴으로써 m/z값에 따라 분리시키며, 크게 single focusing과 double focusing으로 구분되는데 이중 double focusing은 이온들을 먼저 전기장(electrostatic analyser : ESA)을 통과시켜 동일한 운동에너지를 갖는 입자만을 모아 자기장(magnetic analyzer)을 통과시킴으로써 작은 질량 차이의 양이온을 분리할 수 있는 높은 분해능을 갖는다.

Quadropole Analyzer는 자석을 사용하지 않고 정전기적인 방법을 이용하는 것으로 4개의 원통형 금속 막대를 평행으로 배열시키고 대각선을 한 쌍으로 직류(DC)와 교류(AC)를 적당하게 조절하여 걸러줌으로써 일정한 m/z값을 가지는 이온만을 통과시켜 분리하는 방법이며 일반적으로 사용되고 있다.

Time-of-Flight Analyzer는 이온들을 자기 및 정기장의 영향을 받지 않는 공간을 일정한 속도로 통과시킬 때 비행시간이  $\sqrt{m/z}$ 에 비례하는 원리를 이용하는 것이며, Ion Trap Analyzer는 m/z로 선택된 범위 내 이온들을 ring electrode 내부의 정해진 공간에 묶어둔 후 전기장을 변화시키면 이온들이 연

속적으로 추출 분리되어지는 원리를 이용한 방법으로 이온의 손실이 적어 감도가 우수한 반면 자체화학반응(self-chemical reaction) 때문에 제한적 응용분야에 사용되기도 했지만 최근에는 이러한 문제점을 보완하여 여러 분야에서 상용화되고 있다.

또한, HPLC/FLD는 액체크로마토그래피(liquid chromatography) 자체의 낮은 분해능과 몇몇 이성질체의 PAHs를 구분할 수 없는 단점 때문에 제한을 갖지만 PAHs의 형광스펙트럼이 각각 상이한 특성을 갖는 형광검출기를 이용하면 복잡한 매트릭스로부터 효과적으로 PAHs를 분리 정량할 수 있다.

## 7. 위해성평가

실제로 위해성평가가 처음 수행되기 시작한 것은 원자력이 상업적으로 이용되기 시작한 이후이다. 즉, 원자력 발전소의 증가와 더불어 지역 주민들의 방사능에 대한 우려가 증가했으며 이에 따라 미국에서는 원자력 발전소의 안전성을 입증하기 위해 위해성평가 작업을 수행하였다. 그 결과 원자력 발전소의 안전성을 수치화 하는데 성공하였으나, 최근까지 원자력 발전소의 안전성을 완벽하게 입증하지는 못하고 있다. 물론 이것은 원자력 제어기술이 아직 불완전하여 완벽한 평가를 내릴 수 없는 입장이기도 하지만 또한, 평가 분야 역시 수많은 불확실도에 의해 아직까지 거의 미개척 분야로서 위해성평가 자체가 그다지 정량적이지 못하다는 문제점을 지니고 있기 때문이다. 그러나 현재까지는 위해성평가를 대신할 수 있는 방법이 개발되지 못하고 있으므로 전 세계적으로 이 분야를 계속 보완 발전시키는 연구가 진행 중이다<sup>32~34)</sup>.

인체 위해성평가를 크게 나누어 보면 위해성평가(risk assessment)와 위해도 관리(risk management)분야로 나눌 수 있고, 위해성평가는 다시 위험성확인(hazard identification), 노출평가(exposure assessment), 용량-반응평가(dose-response assessment) 및 위해도결정(risk assessment)으로 구분할 수

있으며 각각의 세부 내역은 그림 5에 나타내었다.

## 1) 위험성확인

위험성확인은 독성실험 및 역학연구 등을 수행하여 화학적·미생물적·물리적 위해요인의 유해성, 독성 및 그 정도를 규명하는 정성적 독성평가 과정으로서 대상물질에 대한 물리 화학적 성질, 환경내 동태<sup>35)</sup>(environmental fate, transformation and transport) 및 독성자료<sup>36)</sup> 등을 조사하여 인체에 대한 발암등급<sup>37,38)</sup>을 결정하는 단계이다(그림 6).

위해성평가는 환경(수질, 토양, 대기) 및 식품 중의 유해화학 물질의 인체로의 이동에 관한 연구 분야로서 대상물질의 종류(휘발성물질 또는 준휘발성물질)에 따라 흡수 경로에 매우 차이가 난다. 따라서 옥탄올/물 분배계수(kow), 헨리상수, 물에 대한 용해도 등의 물리 화학적 성질을 파악하는 것이 매우 중요하다.

또한, 환경 중에 오염된 물질이 직접 체내로 유입되는지 혹은 분해 산물 등의 변형된 형태로 체내 흡수되는지를 고려해야 한다(transformation). 그리고 한 지점에 노출된 유해물질이 대기, 지하수 등에 의한 이동 또는 확산이 얼마나 이루어지는가 하는 것도 인체 노출평가를 하는데 있어 매우 중요한 요인이라 할 수 있다(transport).

그리고 대상물질의 독성 즉 발암성, 변이원성 및 급성 독성의 영향은 어느 부위에 얼마나 작용하는지도 필수적인 자료이며 인체에 흡수된 독성물질의 대사체는 무엇인가 하는 것 역시 필수적인 자료라 할 수 있다.

대표적인 분류 체계로서 IARC<sup>39~43)</sup>(International Agency on Cancer Research) 체계 및 U.S.EPA(United States Environmental Protection Agency) 체계가 있다.

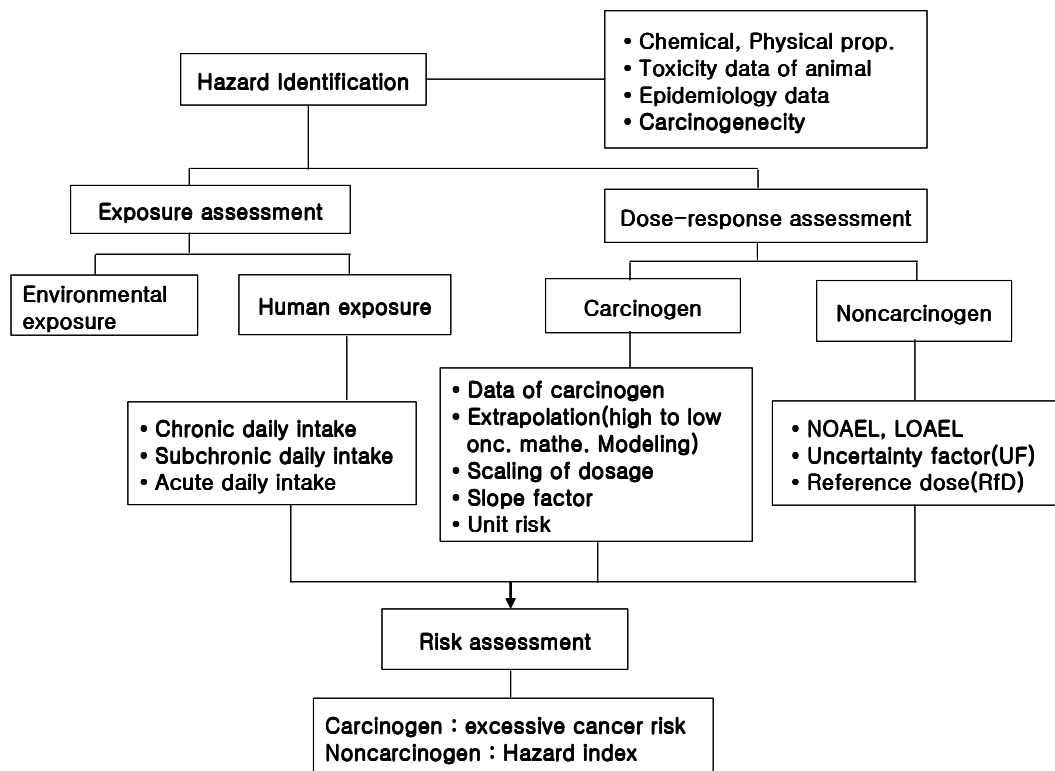


Fig. 5. Arrangement of risk assessment.

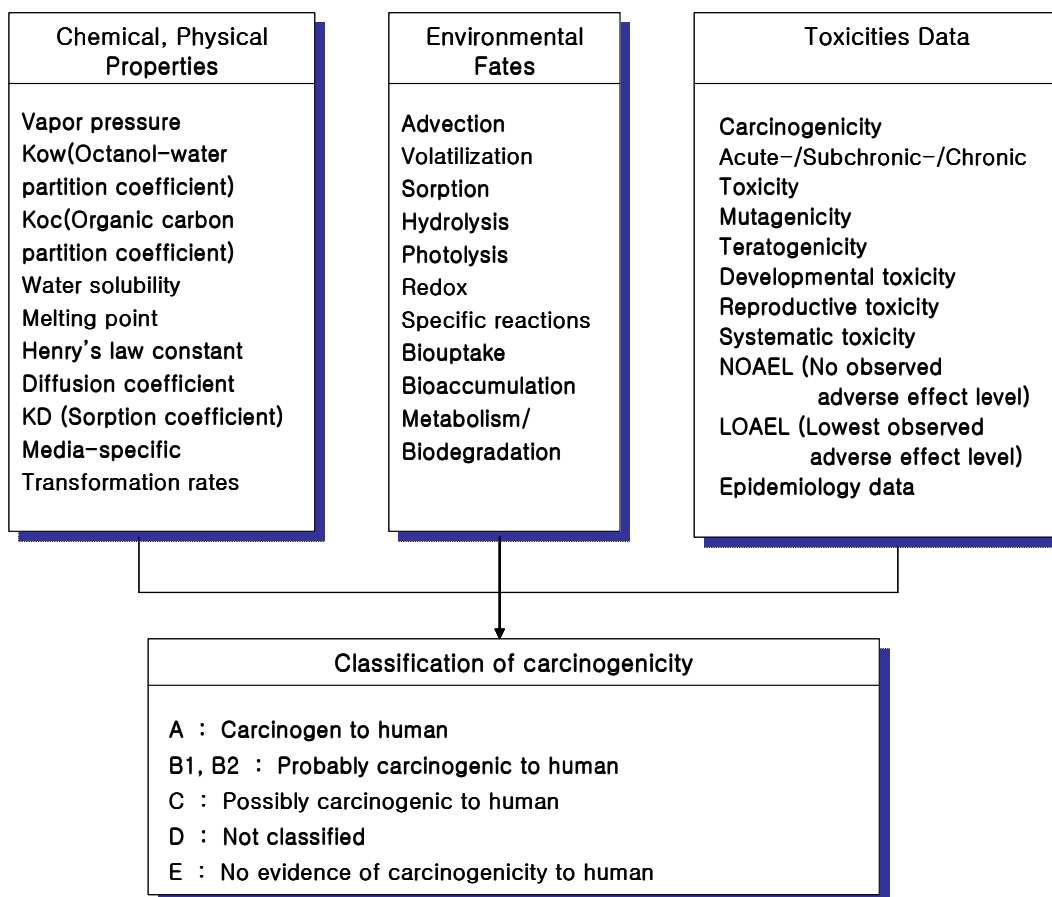


Fig. 6. Informations and data for hazard identification.

발암등급은 분류 기관(U.S. EPA, IARC 등)에 따라 다소 차이는 있으나 일반적으로 5등급으로 분류된다.

이들 중 발암성의 증거에 비중을 두고 있는 U.S. EPA의 분류는 5가지 그룹으로 Group A~E까지 분류하고 있으며 Group B는 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>의 부 그룹을 갖는다. 분류 기준으로 A는 확인된 인체 발암물질(human carcinogen), B는 유력한 인체발암물질(probable human carcinogen), C는 가능한 인체발암물질(possible human carcinogen), D는 인체발암물질로 분류할 수 없는 물질(not classifiable as human carcinogen), E는 인체 비발암성 물질(evidence of non-carcinogen for human)로 구분되며 Group B 중 B<sub>1</sub>은 역학연구에서 발암성의 제한된 증거를 갖는 물질이며 B<sub>2</sub>는 동물 발암성의 충분한 증거가 있는 물질로서 인체에 대한 불충분하거나 증거 및 자료가 없는 물질을 말한다.

또한, IARC체계의 Group 1은 인체발암물질(carcinogenic to human), Group 2A는 유력한 인체발암물질(probably carcinogenic to human), Group 2B는 가능한 인체발암물질(possibly carcinogenic to human), Group 3은 인체발암물질로 분류할 수 없는 물질(not classifiable as to its human), Group 4는 유력하지 않은 인체발암성물질(probably not carcinogenic to human)로 구분하고 있다. U.S.EPA에서 PAHs중 우선대상 물질로 선정한 16종의 PAHs에 대한 IARC 체계와 U.S. EPA 체계 분류를 표 3에 나타내었다.

## 2) 노출량평가

노출량평가는 화학적·미생물적·물리적 위해요인에 대한 인체노출량을 노출정도, 빈도, 기간 등으로 구체화하고 분석결과에 근거한 1일 인체노출량을 산출하는 과정으로서 일반적으로 환경 노출평가와 인체 노출평가로 분류할 수 있다(그림 7).

**Table 3. Classification of EPA 16 PAHs**

No.	PAHs	IARC	EPA
1	Naphthalene	2B	D
2	Acenaphthylene	2B	D
3	Acenaphthene	2B	D
4	Fluorene	3	D
5	Phenanthrene	3	D
6	Anthracene	3	D
7	Fluoranthene	3	D
8	Pyrene	3	D
9	Benzo( <i>a</i> )anthracene	2A	B2
10	Chrysene	3	B2
11	Benzo( <i>b</i> )fluoranthene	2B	B2
12	Benzo( <i>k</i> )fluoranthene	2B	B2
13	Benzo( <i>a</i> )pyrene	2A	B2
14	Dibenzo( <i>a,h</i> )anthracene	2A	B2
15	Benzo( <i>g,h,i</i> )perylene	3	D
16	Indeno(1,2,3- <i>c,d</i> )pyrene	2B	B2

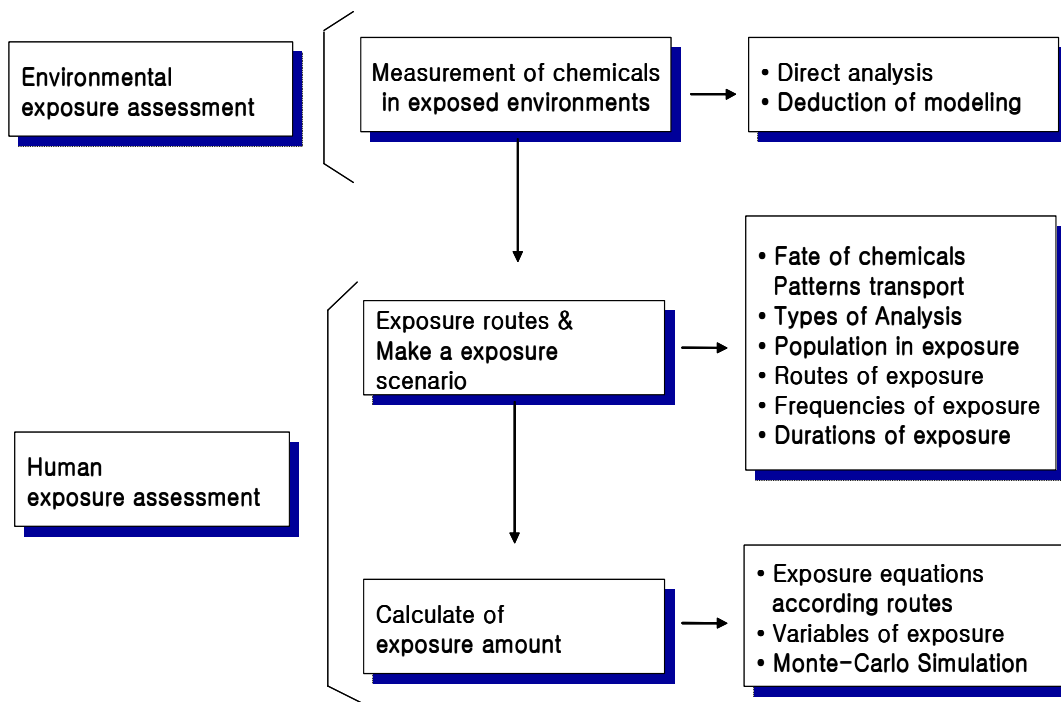


Fig. 7. Orders and contents of exposure assessment.

환경노출평가는 수질, 토양 및 대기 시료로부터 직접 유해화학물질을 분석하여 오염 정도를 측정하는 과정으로서 이 자료에 의해 환경에서의 동태를 예측할 수 있다.

환경노출평가를 실시한 다음 인체노출평가를 수행할 수 있는데 이 때 여러 가지 노출 경로<sup>44)</sup> 및 노출 시나리오를 사용하여 인체노출평가에 응용한다. 이 때 사용되는 자료로는 노출경로(흡입, 섭취 및 피부), 노출기간, 노출빈도 및 노출형태(분해산물 및 변형물질 포함) 등을 고려하여야 하며 경로에 따른 노출 수식 및 노출변수 등<sup>45)</sup>을 사용해서 노출량(혹은 만성 1일 노출량, CDI : chronic daily intake)을 계산할 수 있다.

이 때 각각의 경우에서 많은 불확실성(uncertainty)이 제기되며 이러한 불확실성을 최소화하기 위하여 분포 확률(probability of distribution)을 이용하여 노출량을 단일 값이 아닌 분포도 값으로 계산한다. 이 경우에 가장 많이 사용되는 것이 Monte-Carlo Simulation<sup>46)</sup>이다. 기존에는 단일노출량에 의한 단일위해도(unit risk)를 계산하였으나 최근에는 분포 확률에 의한 위해도의 발생 확률값으로 나타내고 있다.

### 3) 용량-반응평가

용량-반응평가는 인체에 노출되었을 때 유해영향이 나타나지 않을 것으로 추정되는 양(1일 인체노출허용수준)을 동물실험, 역학연구 결과 등으로부터 도출하는 독성평가 과정이다.

위해도 평가자는 사람에게 장기간에 걸쳐 노출되는 매우 낮은 농도에 관심이 있으나 실제로 용량-반응곡선은 이 보다는 높은 용량의 독성물질을 실험동물이나 다른 생물학적 분석을 통하여 얻기 때문에 실험적으로 얻어진 용량-반응곡선으로부터 높은 용량에서 낮은 용량으로 용량적인 외삽(extrapolation)과 동물의 위해도에서 사람의 위해도로 위해도의 외삽이 총체적인 위해도를 평가

하는데 관련되는 중요한 인자이다.

이러한 외삽에는 많은 불확실성이 발생하게 되는데 이러한 불확실성을 최소화하기 위해 여러 가지 다른 외삽모델이 사용될 수 있는데 이들의 외삽모델에 따라 외삽으로부터 구해지는 반응에 대한 용량의 값은 큰 차이를 나타내게 된다.

용량 반응 곡선의 여러 가지 외삽모델에 따라 똑 같은 실험결과로부터 다른 결과를 얻게 된다. linear 모델에 비하여 supralinear 모델은 같은 양의 dose에 대하여 큰 response를 나타내므로 용량의 과대평가 (과대 risk)를 가져오며, 반면에 sublinear 모델은 같은 양의 dose에 대하여 작은 response를 나타내므로 과소평가 (과소 risk)를 나타낸다.

많은 경우에 있어서 비발암물질의 위해도평가는 1일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI : WHO에서 제안한 평생 섭취해도 유해영향이 나타나지 않는다고 판단되는 체중 당 1일 최대섭취허용량)의 개념에 근거하여 결정되는데, ADI는 실험적으로 얻어진 용량-반응곡선으로부터 결정된, 최대무작용량[no observed adverse effect level, NOAEL : 생체시험독성에서 관찰할 수 있는 유해영향이 나타나지 않는 최대용량(mg/kg b.w./day)]에 의하여 산출되며 위해도 관리를 결정하는 도구로 사용되어지고 있다..

NOAEL은 실험에 의하여 통계적이나 생물학적으로 유의성 있는 특정한 독성효과를 나타내지 않은 독성물질의 용량이다. 즉 실험에 의하여 유의성 있는 adverse effect를 나타내지 않는 가장 높은 용량이다. 유의성이란 용어는 보통 생물학적 및 통계학적인 기준 모두를 고려해야 하는데, 이것은 실험에 사용된 용량실험군의 수, 각 용량군에서 사용된 동물의 수 및 대조군 (시험물질에 노출되지 않은 실험군)에서 나타나는 baseline adverse effect의 정도에 의하여 영향을 받는다. 그러나 이 NOAEL의 용량이 노출시 위해도를 일으키지 않는다는 것을 의미하지는 않는다.

1일노출허용량(reference dose, RfD : EPA에서 제안한 평생노출로 인한 유

해영향이 나타나지 않는다고 판단되는 체중 당 1일 최대허용노출량)은 다음에 나타낸 식에서와 같이 NOAEL과 불확실성인자인 UF(uncertainty factor)를 고려하여 계산되어지는 값으로 위해도 평가를 위하여 사용되는 기준이 되는 용량이다.

즉, 용량-반응곡선으로부터 NOAEL을 구하는 이유가 이 benchmark dose(BMD : 노출인구집단에 유해영향 발생이 일정 비율 나타날 것으로 예측되는 통계적 산출 용량)인 RfD를 계산하기 위한 것이다. 이 RfD 는 일반적으로 mg/kg 체중-day로 나타내어진다<sup>47)</sup>.

$$RfD=NOAEL/(UF \times MF)$$

NOAEL을 구할 수 없는 경우에는 최소작용량[lowest observed adverse effect level, LOAEL : 유해영향이 관찰되는 최소용량(mg/kg b.w./day)]로 RfD=LOAEL/(UF x MF)의 식을 사용한다.

MF(modifying factor)는 첨가적인 불확실성 인자로 보통 10 이하의 숫자를 사용하며, 사용될 MF 크기는 UF에서 반영되지 않는 불확실성 인자를 사용하여 과학적이고 전문적인 판단근거에 의하여 결정해야만 한다.

표준적인 불확실성 인자의 사용은 (1) 건강한 보통사람이 장기간 노출되어 얻은 실험결과로부터 외삽 하는 경우에는 x 10의 인자를 사용한다. 이것은 인구집단의 구성원 사이에서 올 수 있는 노출물질에 대한 민감성에 기인한 편차를 고려하는 인자이다 (10H 라고 한다). (2) 사람에게 대한 실험 data를 이용할 수 없거나 이러한 data를 얻는 것이 불가능한 경우 실험동물에 장기간 노출시켜 얻은 결과를 사용하여 외삽할 때, 여기에 부가적으로 x 10을 사용한다. 이는 동물실험 data를 사람에게 외삽 하는 것과 관련된 불확실성 인자이다 (10A 라고 한다). (3) 장기간동안 사람에게 노출시킨 data의 이용이 불가능한 경우이지만, 만성적인 동물 data를 이용하지 않고 외삽 하는 경우에는 또 다

른 첨가적인 x 10 인자를 사용한다 (10S 라고 한다). (4) 여기에서 NOAEL 대신에 LOAEL (lowest observed adverse effect level)로부터 RfD를 계산하는 경우 또 다른 첨가적인 x 10 인자를 사용하여야만 한다 (10L 이라고 한다).

표 4에는 대조군에 대하여 NOEL, NOAEL 및 LOAEL이 어느 정도의 차이를 나타내는지 이론적으로 예를 들어 제시하였다.

체중의 감소를 독성 endpoint로 한 경우, NOAEL 용량에서는 대조군에 비하여 약 2%의 유의성 있는 감소를 나타내는 반면에, LOAEL 용량에서는 약 20%의 감소를 나타내는 용량으로 설명하고 있다. NOEL용량에서는 대조군과 차이를 나타내지 않았다.

일반적으로 RfD 보다 작은 용량에서는 adverse health risk가 일어날 가능성이 거의 없으며, 이 독성물질의 경우는 위해도 관리에 대한 관심이 그다지 크지 않다. 그러나 RfD를 능가하는 용량에 노출 될 경우에는 인구집단이 adverse health risk를 가질 확률이 증가된다. 그렇다고 RfD이하의 용량에서는 risk가 존재하지 않고 RfD이상의 용량에서만 risk가 존재한다고는 결론을 내리는 것은 매우 위험한 발상이다.

Cancer risk를 분석하기 위한 첫 단계는 사람에서 노출된 부위에서의 암 발생율과 화합물의 용량사이의 관계를 설정하는 것이다. 이러한 정량적인 암 risk의 계산에서 어떤 물질이 사람에게 발암성을 나타낸다는 것을 전제조건으로 하지는 않는다. 어떤 화합물이 사람에 발암성일 가능성은 가중치의 함수로 표시된다.

모든 정량적인 risk의 평가에서 불확실한 결과가 주어진다는 것은 강조되어야 할 점이다.

**Table 4. Hypothetical data to illustrate reference dose concept**

Dose (mg/kg-day)	Observation	Effect level
0	Control-no adverse effects observed	-
1	No statistically or biologically significant differences between treated and control animals	NOEL
5	2% decrease (*) in body weight gain (not considered to be of biological significance) Increased ratio of liver weight to body weight Histopathology indistinguishable from controls Elevated liver enzyme levels	NOAEL
25	20% decrease (*) in body weight gain Increased liver weight (*) to body weight gain Enlarged fatty liver with vacuole formation Increased liver enzyme levels (*)	LOAEL

\* Statistically significant compared to controls  
(Barnes and Dourson, 1988)

노출평가에서의 불확실성 뿐 만 아니라 실험적 및 역학적인 편차에 기인한 불확실성은 매우 중요하고, 또한 동물에서 사람으로, 높은 용량에서 낮은 용량으로 외삽 연장시킬 때 대부분의 불확실성이 개입된다. 또, 장기중의 발암물질의 흡수, 대사, 및 분포에 있어서의 종 차이, 작용부위의 취약성에 있어서의 종 및 혈통의 차이는 매우 중요하다. 사람은 유전인자, 식이, 직업 및 가정환경, 생활양식 및 문화적인 요소에 의한 매우 다양한 인자를 가지고 있다. 발암물질의 용량 반응 평가 과정을 그림 8에 간단히 도식화하였다.

매우 낮은 농도에서의 risk는 역학적인 연구나 동물실험에서 직접적으로 측정할 수가 없다. 따라서 여러 가지 수학적 모델에 바탕을 두고 높은 농도에서 낮은 농도로 연장시켜 구하여야만 하기 때문에 선정된 모델에 따라 낮은 용량에서의 risk를 구하는데 큰 편차를 일으킬 수 있다.

약물동태 및 목표장기의 용량과 같이 작용기전과 관련된 생물학적인 실험결과가 있다면, 이러한 결과에 적합한 수학적 모델이 사용되어야한다. Risk를 계산하는데 사용되는 여러 가지 수학적 모델을 그림 9(A)와 표 5에 나타내었다. 사람에게 대한 이용 가능한 자료가 존재하고 어떤 물질의 노출에 대한 용량범위의 자료가 존재할 때, 최적 (most likely 또는 best)의 risk를 계산해 낼 수 있다<sup>48)</sup>.

#### 4) 위해도결정

위해도결정은 용량-반응평가와 노출평가 결과를 근거로 하여 평가대상 위해요인이 인체의 건강에 미칠 유해영향 여부를 종합적, 정량적으로 산출하는 과정이다.

즉, 정량적인 risk를 평가하기 위하여 용량-반응평가의 결과를 노출평가의 결과와 종합하여야 한다.

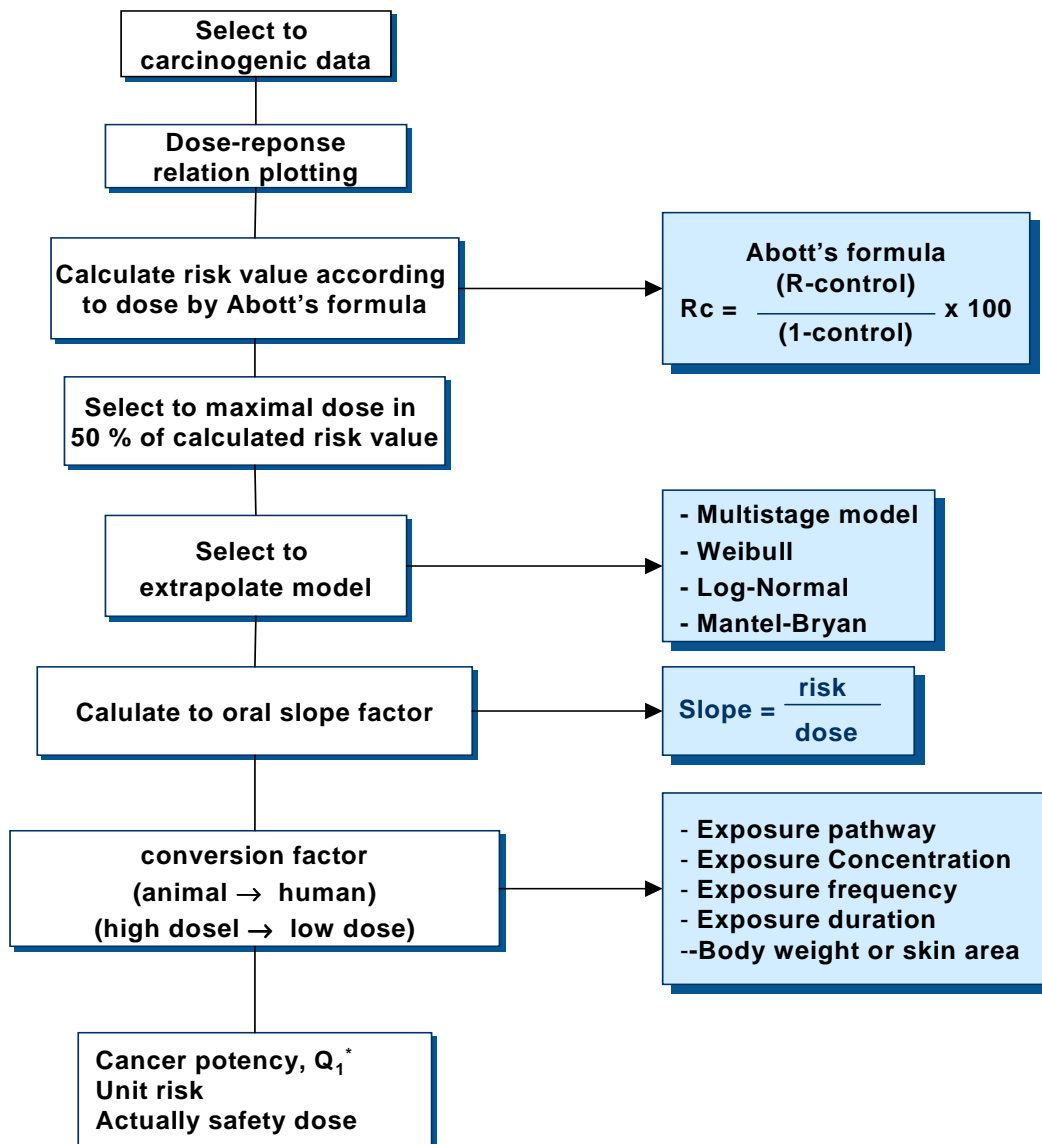


Fig. 8. General scheme of dose-response assessment for carcinogen.

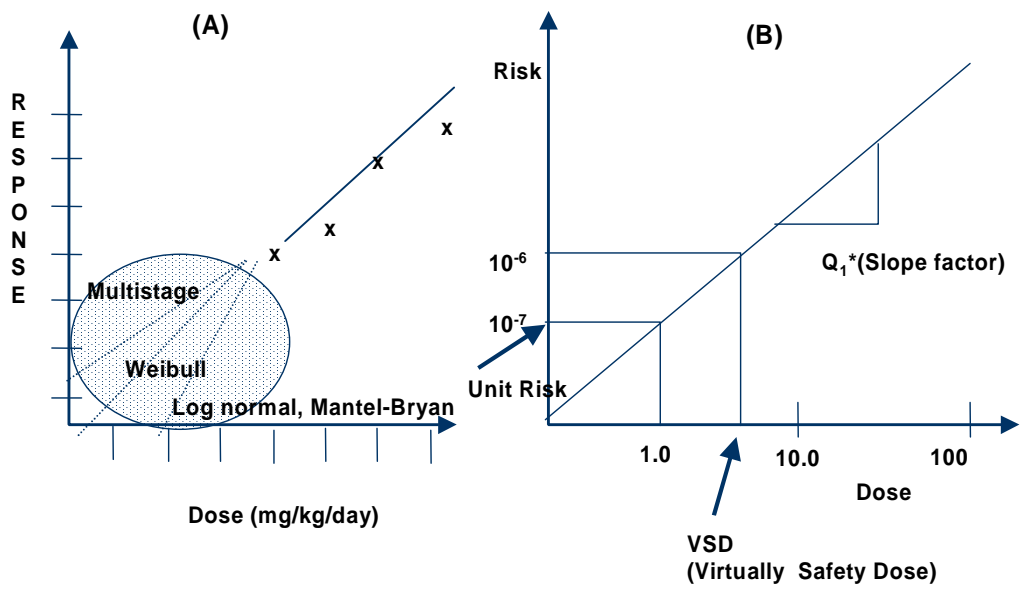


Fig. 9. The examples of mathematical models (A) and quantitation of  $Q_1^*$  (B).

**Table 5. Models used in risk extrapolation**

	Models	Descriptions (or Assumptions)
Mechanistic	One-hit (One stage)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Single stage for cancer and one molecular or radiation interaction induces malignant change</li> <li>- Very conservative</li> </ul>
	Multihit	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Multiple critical number of hits for the adverse response</li> </ul>
	Multistage	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Maximizing the likelihood function over polynomials ;  <math>P(d) = 1 - \exp[-(\lambda_0 + \lambda_1 d + \lambda_2 d^2 + \dots + \lambda_k d^k)]</math></li> </ul>
	Linearized multistage	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Multistage for cancer</li> <li>- Fits curve to experimental data</li> <li>- Linear from upper confidence level to zero  <math>(\lambda_k</math> in multistage model are replaced with the upper confidence limit of <math>\lambda_k^*</math>)</li> </ul>
	Stochastic two-stage (MVK model)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Based on two-stage model for carcinogenesis where two mutations are required for carcinogenesis</li> </ul>
	PBPKs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Assumed : multistage for cancer</li> <li>- Fits curve to experimental data</li> <li>- Linear from upper confidence level to zero</li> </ul>
Statistical or distributional	Log-probit	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estimates the probability of response at a specified dose (d): <math>P(d) = \Phi[\alpha + \beta \log d]</math>,**</li> <li>- Assumed S shapes at low doses.</li> <li>- Sigmoid curves are symmetrical around 50% response level.</li> </ul>
	Logit	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Derived from chemical kinetic theory :  <math>P(d) = [1 - \exp(\alpha + \beta \log d)]^{-1}</math></li> <li>- Log logistic curves approach the 0 and 100% response levels with a more shallow curve shape</li> </ul>
	Weibull	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Similar dose-response function to multihit model ;  <math>P(d) = 1 - \exp[-\lambda d^k]</math></li> <li>- k : critical number of hits</li> </ul>

\*\*  $\Phi$  : cumulative function for a normal distribution of the log tolerances with standard deviation  $\sigma$  and mean  $\mu$ . ( $\alpha = \mu/\sigma$ ,  $\beta = -1/\sigma$ )

일반적으로 노출의 크기, 기간 및 빈도는 유기체에 노출된 발암물질의 농도를 평가하는데 사용될 수 있는 근본적인 정보를 제공해 준다. 노출평가는 관련된 노출의 근거로부터 섭취, 흡입 및 피부투과를 통한 노출의 잠재성을 모두 고려하여야 한다. 특별한 경우에 상반된 증거가 없다면, 생존기간에 걸친 1일 평균 노출량으로 나타낸 생존기간 동안에 받은 발암물질의 축적된 양을 이 발암물질에 대한 적절한 노출량으로 하도록 권장하고 있다.

위해도결정은 수학적 모델에 의해 산출된 risk의 평가와 risk의 유의성을 판정하는 두 부분으로 이루어진다. 위해도결정은 노출평가와 용량반응평가를 포함하며 이것이 발암성 risk를 평가하는데 사용된다.

수적인 risk 평가의 선택사항들은 다음과 같다<sup>49)</sup>.

(a) Unit risk : 낮은 용량까지 직선성의 가정 하에서 unit cancer risk는 즉 한 단위의 발암물질 농도로 연속적으로 일정하게 일생동안 노출됨으로 excess lifetime risk에 해당한다. 이 때의 전형적인 노출의 단위는 음료수나 식품의 경우 ppm 또는 ppb, 섭취의 경우 mg/kg/day, 공기의 경우 ppm 또는  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타낸다.

(b) 주어진 risk level에 해당되는 용량 : 비선형적인 연장모델을 사용 시 이 접근 방법이 매우 유용하다. 이 경우에는 unit risk가 용량에 따라서 다르게 나타난다.

(c) 개인과 집단 risk : 개개인의 최대 lifetime에 의한 risk나 노출을 받은 집단에서의 연간 cancer의 최대 수로 정할 수 있다.

상한선 risk(R)의 계산은  $R=Q_1^* [\text{risk (mg/kg/day)}^{-1}] \times \text{노출량 (mg/kg/day)}$ 과 같다. 여기서  $Q_1^*$ 의 값은 그림 9(B)에 나타낸 것과 같이  $\Delta\text{risk}/\Delta\text{dose}$  (dose 단위는 mg/kg/day)로서 정량적인 cancer risk의 평가를 위하여 사용한다.

최종적인 위해도결정 시 risk의 표현방식은 숫자와 함께 정성적인 가중치를 함께 나타내어야 한다. 예를 들면, 일생동안 개개인의 risk가 'probable human

carcinogen' (Group B2)에 노출되어  $2 \times 10^{-5}$  으로 평가된다면  $2 \times 10^{-5}$  [B2]로 명기한다. 이것은 risk에 대한 인구집단수에 대한 risk를 가지는 인원을 나타낸다. 인체발암성이 확인된 물질일 경우 초과발암위해도가  $1 \times 10^{-6}$  (100만명 당 1명)을 초과하면 안전하지 않은 것으로 판단하며, 인체발암 우려물질일 경우  $1 \times 10^{-5}$  (10만명 당 1명)을 초과하면 안전하지 않은 것으로 판단한다<sup>48,50</sup>.

이상에서와 같이 발암물질의 위해성평가에 필요한 요소들을 간단히 살펴 보았다. 발암 또는 비발암 물질의 위해성평가 기법은 그 자체가 많은 불확실성을 지니고 있기 때문에 기타 다른 분야에 비해 정확도 혹은 신뢰도가 많이 떨어지는 것이 사실이다.

따라서 위해성평가의 결과는 어떤 명확한 수식에 의해 계산된 것이 아니라 상당히 많은 가정을 전제로 한 여러 가지 model에 의해 계산된 결과이므로 그 결과 자체가 어떤 정책 결정에 있어 참고용일 뿐이지 절대적인 영향을 주어서는 안 된다.

그럼에도 불구하고 최근 들어 사람을 비롯한 생태 및 환경에서 위해성 평가 결과가 많이 이용되고 있는 것은 평가 결과가 비록 불확실하다 할지라도 정량적인 수치로 계산되어 (발암물질의 경우 초과 발암 위해도, 비발암 물질의 경우 위험 지수) 상대적인 비교가 가능하기 때문이다.

위해성 평가 결과를 기준으로 어떤 정책 기준 (혹은 규제 기준)을 만들 때는 여러 가지 부수적인 사항들을 고려해야 하는데 대표적인 것으로는 현 시점에서 분석기술 수준, 오염 정화 기술 수준, 기술 사용자 (혹은 정부)의 정책 방향성 및 의지, 부대비용, 사회적 문화적 경향 (혹은 시각)에 따른 파급 효과 등을 고려해야 한다.

환경 중 유해화학물질에 의한 인체 위해성평가는 그 자체로도 부족한 면이 많지만 특히 위해성관리 (risk management 혹은 risk communication) 분야는 더욱 일상생활과 격리되어 있는 실정이다.

국내에서 1989년도에 미국 수입산 자몽에서 농약의 일종인 daminozide

(alar)가 검출되어 사회적으로 큰 물의를 일으킨 적이 있다. 이 당시 각 언론 매체에서는 인체 위해성평가가 배제된 수입 과일에서 농약이 검출된 사실만을 증점적으로 발표하였다. 이 과문 효과는 대단히 커서 우리 나라의 수입 농산물에 대한 검역이 강화되어 안전한 식품을 먹을 수 있게 기여한 바는 매우 높다. 그러나 daminozide에 대한 위험정도가 확대 해석될 여지가 있었으며 이로 인해 미국과 수출입 분쟁까지 야기될 뻔하였다. 실제 daminozide의 인체 내 1일 허용 한계치인 RfD = 0.15 mg/kg/day이며, 이러한 기준을 고려한 자몽에서 검출된 daminozide의 인체 위해도를 계산함으로써 보다 정확한 정보를 제공할 수 있었을 것으로 사료된다.

이와 같이 어떤 분석 결과가 도출되었을 경우 분석 결과만의 보고보다는 결과의 합리적인 해석이 항상 필요하다. 이런 관점에서 위해성평가 분야는 분석 화학 하는 입장에서 볼 때 응용성이 매우 많은 분야이며, 또한 체계적인 교육이 필요한 분야이다.

외국에서는 주요 급원인 곡류, 채소류, 어류 등 모든 식품에 함유된 PAHs 함량을 조사하여 식품을 통한 노출수준을 평가하고 있으며 표 6에서 보는 바와 같이 독일, 오스트리아, 폴란드 같은 일부 유럽 국가에서는 smoking agents를 사용한 식품 및 훈연식품 중 benzo(a)pyrene 기준을 설정하여 관리하고 있으나<sup>51~55</sup> 우리나라에서는 식품 중 benzo(a)pyrene 등 PAHs 함량에 대한 분석법 및 모니터링 자료가 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 어패류 및 가공품에 대하여 알칼리분해 후 추출 및 정제방법 등의 전처리 방법과 GC/MSD와 HPLC/FLD의 기기분석조건 등 최적의 분석 방법을 확립하여 실제 시료에 적용함으로써 국내 유통식품에 대한 오염실태를 파악하고 이들 식품을 통한 PAHs의 위해성평가를 수행하고자 하였다.

**Table 6. The maximum permissible level of various countries**

		Maximum limits	
Smoked food	Germany, Austria, Poland, Israel, Switzerland	BaP	1 ng/g
Edible oil	Germany (German Society for Fat Science)	Heavy PAHs <sup>1)</sup>	5 ng/g
	Spain (Pomace olive oil)	Total PAHs <sup>2)</sup>	2 ng/g
	Canada (Pomace olive oil)	Total PAHs <sup>3)</sup>	3 ngTEQ/g
Smoke flavours	Korea	BaP	10 ng/g

1) Heavy PAHs : BaA, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, IcdP

2) Total PAHs : BaA, BbF, BkF, BeP, BaP, DahA, BghiP, IcdP

3) BaP toxic equivalents

## II. 분석방법 확립

### 1. 알칼리분해시간

검체 중 지방함량이 가장 높은(약 20 %) 고등어와 지방함량이 낮은(약 1 %) 참치를 대상으로 지방의 알칼리분해시간을 비교 실험하여 최적의 분해시간을 조사하였다.

균질화한 시료 10g에 8종의 PAHs 혼합표준용액 및 내부표준물질(3-methylcholanthrene) 100 ng/g을 1 ml spiking한 후 1M KOH·ethanol 용액 100 ml를 넣었다. 환류냉각장치를 부착시키고 가열추출기(80℃)에서 분해시간을 1시간 간격으로 증가시키면서 알칼리 분해한 후 신속히 냉각시켰다.

냉각 후 *n*-hexane 50 ml를 환류냉각기를 통하여 넣어주고 ethanol:*n*-hexane(1:1)용액 50 ml를 이용해서 분액여두에 옮겼다. 분액여두에 50 ml의 증류수를 넣고 진탕시켜 물층과 *n*-hexane층으로 분리시킨 후 *n*-hexane층을 분리하여 다른 분액여두에 받아두고 물층에 *n*-hexane 50 ml를 넣어 추출하는 과정을 두 번 반복하여 얻은 *n*-hexane층을 모두 합쳤다.

*n*-hexane층을 증류수 50 ml로 3회 세척한 후 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 통과시켜 탈수시키고 이 액을 회전감압농축기(35℃, 수욕조)를 사용하여 약 1 ml까지 농축하였다.

정제 컬럼인 florisil cartridge를 dichloromethane 10 ml와 *n*-hexane 20 ml로 활성화한 후 사용하였다. 활성화시킨 florisil cartridge에 시험용액을 가하여 *n*-hexane 8 ml와 *n*-hexane:dichloromethane (3:1) 12 ml로 차례로 용출시켰다.

정제가 끝난 용출액은 수욕조(35℃)에서 질소가스로 농축한 후 잔사를 acetonitrile로 녹여서 전량을 1 ml로 하여 이를 0.45 μm membrane filter를 통과시켜 HPLC/FLD로 분석하였다.

## 2. 추출

균질화한 고등어 시료 10g에 혼합표준용액 및 내부표준물질 100 ng/g을 1 ml spiking한 후 1M KOH·ethanol 용액 100 ml를 넣었다. 환류냉각장치를 부착시킨 후 가열추출기(80℃)에서 3시간 동안 알칼리 분해시키고 신속히 냉각시켰다. 냉각 후 toluene, cyclohexane, *n*-hexane 등 3 종류의 용매를 사용하여 추출함으로써 용매별 추출효율을 비교 실험하였다. 용매 50 ml를 환류냉각기를 통하여 넣어주고 용매 50 ml를 이용해서 분액여두에 옮겼다. 분액여두에 50 ml의 증류수를 넣고 진탕시켜 물층과 유기용매층으로 분리시킨 후 용매층을 분리하여 다른 분액여두에 받아두고 물층에 유기용매 50 ml를 넣어 추출하는 과정을 두 번 반복하여 얻은 유기용매층을 모두 합쳤다.

유기용매층을 증류수 50 ml로 3회 세척한 후 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 통과시켜 탈수시키고 이 추출액을 회전감압농축기(35℃~55℃, 수욕조)를 사용하여 약 1 ml까지 농축하였다.

florisil cartridge를 사용하여 정제한 후 수욕조(35℃~55℃)에서 질소가스로 농축시키고 잔사를 acetonitrile로 녹여서 전량을 1 ml로 하였다. 이를 0.45 μm membrane filter를 통과시켜 HPLC/FLD로 분석하였다.

## 3. 정제

균질화한 고등어 시료 10g에 혼합표준용액 및 내부표준물질 100 ng/g을 1 ml씩 spiking한 후 1M KOH·ethanol 용액 100 ml를 넣었다. 환류냉각장치를 부착시킨 후 가열추출기(80℃)에서 3시간 동안 알칼리 분해시키고 신속히 냉각시켰다.

냉각 후 *n*-hexane을 사용하여 용매추출하고 회전감압농축기(35℃, 수욕조)

를 사용하여 약 1 ml까지 농축하였다.

상품화된 Sep-Pak florisil cartridge 1 g을 dichloromethane 10 ml와 *n*-hexane 20 ml로 활성화하였다. florisil의 용출량에 따른 정제효율을 측정하기 위해 *n*-hexane 과 *n*-hexane : dichloromethane (3:1) 용매로 용출시켜 4 ml씩 분취하였다. 4 ml씩 용출시킨 분취액은 수욕조(35℃)에서 질소가스로 농축한 후 잔사를 acetonitrile로 녹여서 전량을 1 ml로 하여 이를 0.45 μm membrane filter를 통과시켜 HPLC/FLD로 분석하였다.

## 4. 기기분석

### 1) GC/MSD

모든 이온을 검출하는 SCAN mode(60~300 amu)로 8종의 개별 PAH 표준용액 10 μg/g을 GC/MSD에 주입하고 GC의 오븐온도를 65℃에서 300℃까지 승온시키면서 오븐온도프로그램을 조절하여 8종의 PAHs를 분리할 수 있는 최적의 분리조건을 조사하여 각각의 PAH에 대한 머무름 시간(retention time: RT)을 확인하였다. GC/MSD의 검량곡선 작성에 사용된 표준용액은 단계별로 희석하여 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 mg/kg의 혼합표준용액을 조제하여 사용하였다. PAHs 혼합표준용액을 GC/MSD-SIM mode로 최적 분리조건에서 분석한 다음 내부표준물질(crysene d<sub>12</sub>)을 사용하여 검량곡선을 작성하였으며 S/N 비가 3이상인 농도에서 검출한계를 구하였다.

### 2) HPLC/FLD

8종의 개별 PAH 표준용액을 각각 단계별로 희석하여 조제한 100 ng/g을 사용하여 개별 표준용액의 최고과장에서 HPLC/FLD로 분석하여 각각의 머무

름시간(RT)을 확인하였다. 여기서 얻은 RT를 근거로 8종의 PAHs를 동시에 분리할 수 있도록 과장을 프로그램하여 분석하였으며 컬럼 온도, 유속 등을 변화시키면서 최적의 분리조건을 조사하였다.

HPLC/FLD의 검량곡선 작성에 사용된 표준용액은 단계별로 희석하여 0.5, 1, 5, 10, 20, 50, 100 ng/g의 혼합표준용액을 조제하고 농도별로 분석한 후 내부표준물질(3-methylcholanthrene)을 사용하여 검량곡선을 작성하였으며 S/N 비가 3이상인 농도에서 검출한계를 구하였다.

## 5. 결과 및 고찰

어패류 및 가공품과 같은 식품 중의 PAHs를 분석하기 위해서 시료는 추출하기 전에 반드시 균질화(homogenization)시켜야 하며 추출 및 정제과정이 필수적이다. 즉, 미량의 PAHs를 함유하고 있는 식품시료 중 PAHs 검출은 추출과 정제과정을 거쳐야 분석 시 불순물과 방해물질로부터 영향을 받지 않아 보다 정확한 분석 자료를 얻을 수 있다.

다양한 추출 및 정제 방법 등을 적절하게 조합하여 PAHs에 대한 분석이 이루어지고 있으나 제시된 하나의 분석법이 모든 분석대상 매질에서 최적의 분석방법이 될 수는 없으며 매질에 따라 선택되어야 한다.

식품 중 PAHs의 분리 및 분석방법은 공식적으로 제시되어 있지 않으며 주로 대기, 토양 등 환경시료에 대하여 U.S. EPA, 일본 후생성 등에서 제안한 방법이 있으며 많은 연구가 보고되고 있다.

표 7는 다양한 종류의 식품에서 PAHs 분석시 사용한 추출, 정제, 기기분석 등의 방법을 간략히 나타내었다<sup>51)</sup>.

**Table 7. Summary of extraction, clean-up and analytical methods for the determination of PAHs in various food types**

Extraction	Clean-up	Analysis	Food type
General review		LC-fluorescence	Spinach, infant formula, egg, oil, bran cereal
KOH saponification, sonication, Soxhlet, cyclohexane/caffeine-formic acid solution	Liquid-liquid chromatography, silica gel, HPLC	TLC HPLC-UV (254nm) GC-FID, GC-MS	Meat, vegetable oils, smoked products, fish, plant tissue
Saponification, propylene carbonate extraction of a dried celite/sodium sulphate/food mixture, partitioning into DMSO following caffeine-formic acid complexation (fats and oils), Soxhlet	Liquid-liquid partition, liquid-solid chromatography, TLC, GPC	TLC GC-FID, GC-MS HPLC-UV HPLC-fluorescence	Oils and fats, smoked sausage, wheat grain, malt, sugar-beer, fibre, lettuce, rye grain, cereal products, total diet samples
Ultrasonication with CHCl <sub>3</sub>	GPC	HPLC-fluorescence	Smoked meat products
Saponification	SPE then silica	HPLC-UV	Beef
Saponification	Silica gel column	HPLC-fluorescence TLC-densitometry (336nm)	Smoked meat, bacon, fish, tea, flavours, herbs, spices, vegetable oils, roasted coffee, coffee extracts
Saponification	Liquid-liquid extraction	HPLC-fluorescence	UK total diet sample
Saponification	Liquid-liquid extraction HPLC	GC-MS	Fish and shellfish

**Table 7. continued**

Extraction	Clean-up	Analysis	Food type
Saponification	KS and silica gel columns, GPC	GC-FID	Fish
Saponification	Liquid-liquid partition, column, chromatography on silica gel then Swphadex LH 20	GC-FID	Meat, poultry, smoked fish, yeast
Saponification	liquid-liquid partition	HPLC-fluorescence (290nm/430nm)	vegetables, fruit, pasta, rice, fish, milk, yogurt, cheese, meat, eggs, vegetable oils, butter, chocolate, wine, beer, coffee, pizza
Soxhlet then saponification	Sep-pak florisil cartridge	HPLC-UV (254nm) HPLC-fluorescence GC-MS	Smoked chicken
LC(silica gel) followed by in-line solvent evaporation	LC(aminosilane column)	GC-FID	Edible oils
Donor-acceptor complex chromatography (DACC)-HPLC	DACC-HPLC	HPLC-fluorescence	Edible oils
LC(silica)	LC(silica)	GC-MS	Vegetable oils
Supercritical fluid extraction (CO <sub>2</sub> - methanol) following freeze drying	SPE alumina/silica gel 60 & C18	HPLC-UV (254nm)	Smoked and broiled fish
Solvent (DCM) extraction	None	SFC-UV (254nm) HPLC-UV (254nm)	Water

**Table 7. continued**

Extraction	Clean-up	Analysis	Food type
Liquid-solid extraction with Sep-pak C18, SDB disks	None	HPLC-fluorescence	Water
Solvent (cyclohexane) extraction	Liquid-liquid partition, column chromatography on silica gel then Sephadex LH 20	GC-FID GC-MS	Oils and fats
Solvent (cyclohexane)extraction	liquid-liquid, silica column	GC-FID GC-MS	Edible oils
Solvent (cyclohexane)extraction	Liquid-liquid partition, GPC	GC-MS	Vegetable oils
Caffeine-formic acid complexation	Liquid-solid chromatography, TLC	GC-FID	Vegetable fats and oils
Homogenisation with trichlorotrifluorethane (TCFE)	Liquid-liquid partition	TLC-direct fluorimetry GC-FID	Ham

본 연구에서는 문헌 및 자료조사를 토대로 알칼리 분해시간에 따른 분해효율, 추출 용매에 따른 추출효율, 정제컬럼의 용출량에 따른 정제효율, GC/MSD와 HPLC/FLD 분석조건 확립 등을 비교·실험하여 식품 중 PAHs의 최적 분석방법을 확립함으로써 실제 적용하여 국내 유통 중인 어패류 및 가공품 중 PAHs 모니터링을 수행하고자 하였다.

### 1) 알칼리분해 시간에 따른 분해효율

본 연구의 대상 식품인 어패류와 가공품은 지방함량이 상대적으로 높은 식품으로, 지방조직 내에 있는 PAHs를 추출해내기 위해서는 우선 시료 중 지방의 알칼리 분해가 필수적이다.

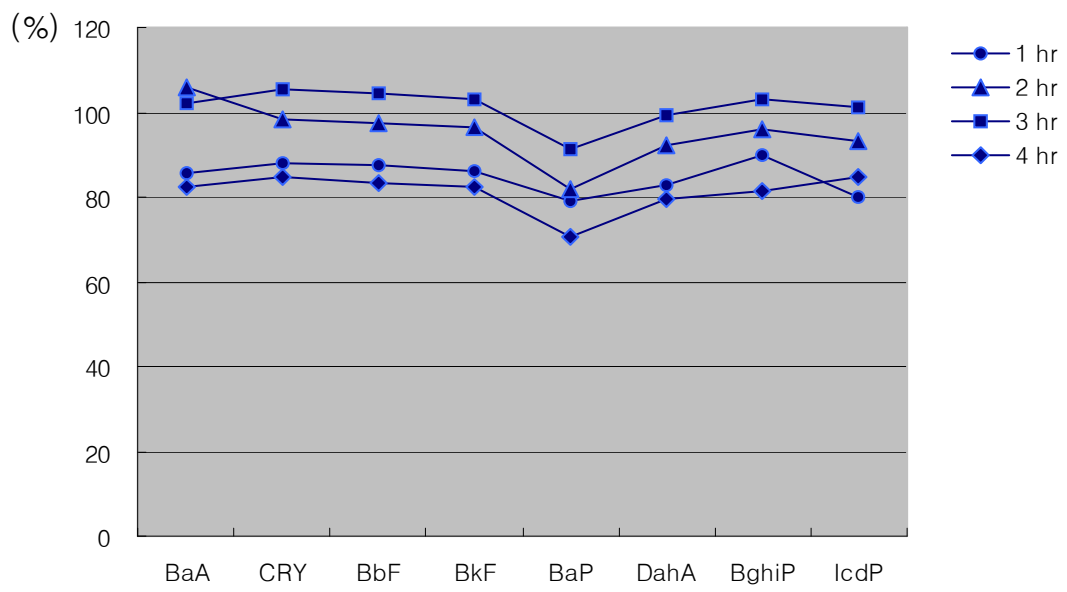
식품의 지방함량과 알칼리 분해시간은 비례할 것으로 추측할 수 있으나 모든 시료의 지방을 충분히 분해할 수 있는 최적의 알칼리분해 시간을 조사하고자 하였다.

대상식품 중 지방함량이 약 1%로 가장 낮은 참치와 20%로 가장 높은 고등어를 대상 시료로 선정하여 1시간 간격으로 알칼리분해 시간에 따른 분해효율 실험을 하였으며 그 결과를 그림 10, 11에 나타내었다.

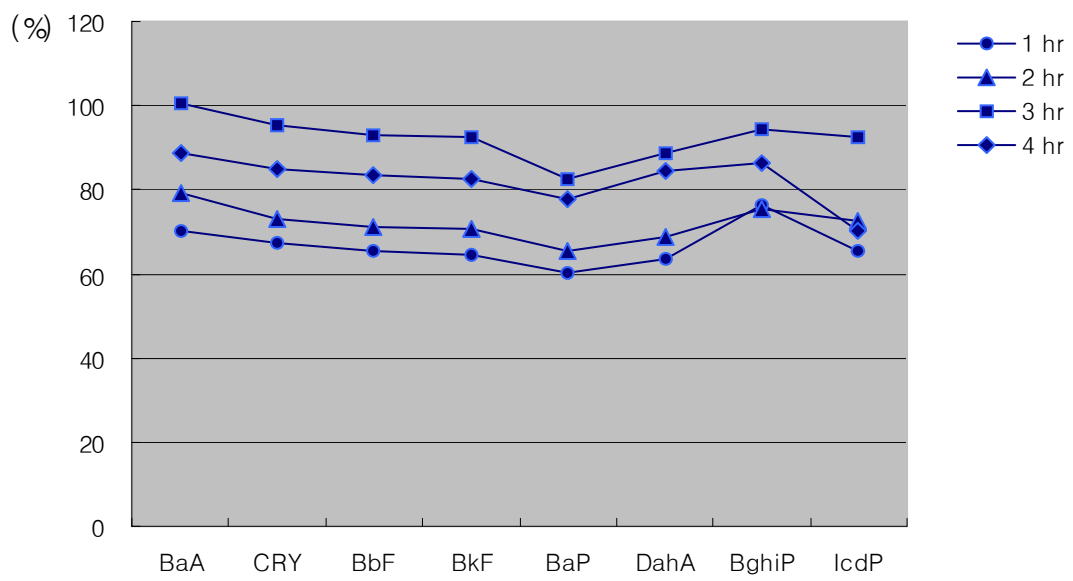
참치의 경우 지방함량이 낮아 benzo(a)pyrene을 제외하고는 회수율이 약 80 ~ 100%로 알칼리 분해 시간에 따라 증가하였으며 시간에 따른 분해효율 편차가 크지 않았다. 그러나 알칼리 분해 시간에 따른 분해효율이 3시간까지는 계속 증가하는 추세를 보였으나 4시간에서는 오히려 1시간보다 낮게 나타났다.

지방함량이 높은 고등어의 경우 회수율이 60 ~ 100%로 알칼리 분해 시간에 따라 증가되었지만 시간에 따른 분해효율 편차는 참치보다 높았다. 또한, 알칼리 분해 시간에 따른 분해효율이 참치의 경우와 같이 3시간까지는 계속 증가하는 추세를 보였으나 4시간에서는 3시간보다 낮게 나타났다.

이와 같은 결과로 볼 때 참치와 같이 지방함량이 낮은 시료와 고등어와 같은 지방함량이 높은 시료 모두 3시간 정도의 알칼리 분해 시간이 요구되는 것을 알 수 있었다.



**Fig. 10. Recovery for alkali digestion times in tuna**



**Fig. 11. Recovery for alkali digestion times in mackerel**

따라서 본 연구의 대상 식품에 대한 최적의 알칼리 분해 시간은 3시간이 적절한 것으로 판단되었다.

## 2) 추출용매에 따른 추출효율

알칼리분해 한 시료의 추출 시 용매 종류에 따른 PAHs의 액-액 추출효율을 조사하기 위해 toluene, cyclohexane, *n*-hexane 등 3종류의 용매를 문헌 및 자료조사를 통하여 선정, 비교 실험하였다.

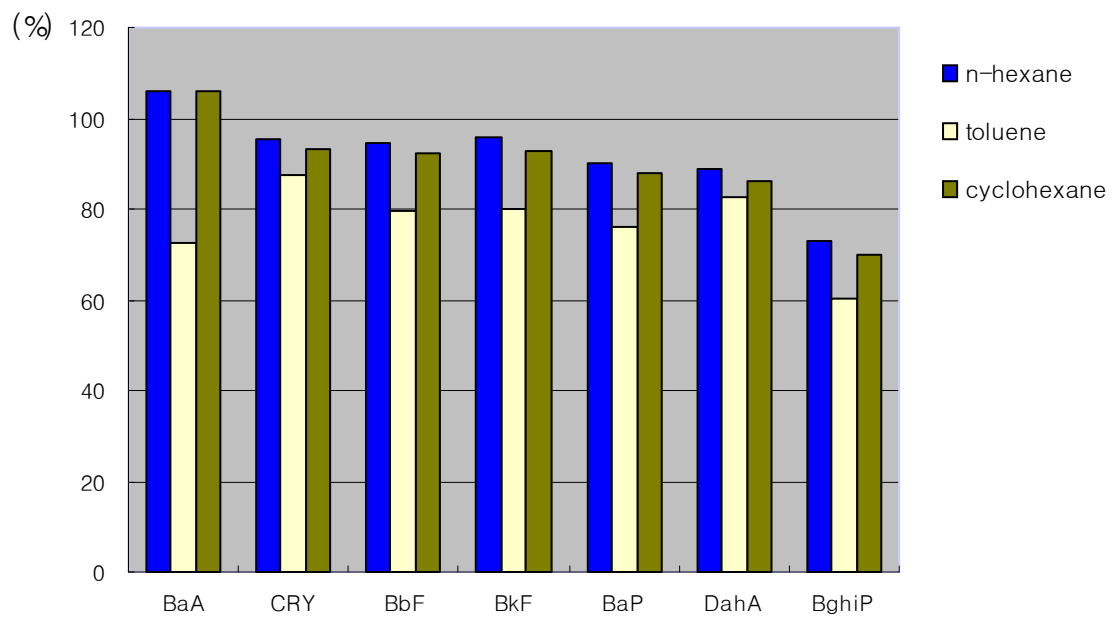
분석하고자 하는 PAHs는 비극성이므로 극성도가 낮은 용매에서 추출 회수율이 높을 것으로 사료되며 표 8은 이들 용매에 대한 극성도(polarity index), 점도(viscosity), 끓는점(boiling point)을 나타내었다.

**Table 8. Property of selected extraction solvent**

Solvent	Polarity index	Viscosity (at 20℃)	Boiling point (℃ at 1atm)
Toluene	2.3	0.59	101.6
Cyclohexane	0	0.98	80.7
<i>n</i> -Hexane	0	0.31	68.7

그림 12에서 보는 바와 같이 용매 종류별 PAHs의 회수율은 toluene 60~87 %, cyclohexane 70~106 %, *n*-hexane 75~106 %로 나타났으며 용매의 종류에 따라 다소 차이가 있는 것으로 나타났다.

toluene은 PAHs에 대한 용해도가 좋아 추출용매로서 높은 회수율을 얻을 수 있으나 반면, 약 100 ℃의 높은 끓는점으로 인해 추출액을 회전 진공 농축시키는 과정에서 PAHs의 손실이 발생하여 낮은 회수율을 나타내었으며 추출



**Fig. 12. Recovery of liquid-liquid extraction using various solvents.**

용매로서 적합하지 않았다.

또한, *n*-hexane과 cyclohexane의 추출 회수율은 비슷했지만 실험 수행시, cyclohexane보다 낮은 점도와 끓는점을 갖는 *n*-hexane이 추출용매로 적합하였다.

본 실험에서 추출용매별 추출효율은 전체적으로 90 % 이상의 회수율을 얻을 수 있었으며, 적절한 추출용매를 사용한 액-액 추출방법을 복잡한 매트릭스를 갖는 식품시료에 적용하여 많은 방해물질을 제거함으로써 식품 중 PAHs의 정확한 정량 및 정성분석이 가능하였다.

추출 용매별 추출효율 실험 결과, 본 연구에서는 *n*-hexane을 추출용매로 선정하여 어패류 및 가공품 중 PAHs 모니터링을 수행하였다.

### 3) 정제컬럼의 분액별 용출효율

시료의 성상에 따라 다양한 정제방법이 있으나 어패류의 정제방법으로는 비교적 극성이 강한 고정상을 가진 플로리실(florisil), 실리카겔(silica gel) 및 알루미나(alumina) 컬럼을 이용한 정제 방법이 많이 사용되고 있다.

이들은 비교적 비극성인 PAHs 화합물과 극성 방해물질의 분리에 매우 효과적이다. 그러나 이들 컬럼을 준비하고 활성화시키는데 많은 양의 용매와 시간이 요구되는 단점이 있으므로 상업적으로 시판되고 있는 고체상 카트리지를 사용하는 방법을 이용하면 정제효율과 분석시간 등을 줄일 수 있다.

문헌 및 자료조사를 통하여 본 실험에서는 정제컬럼으로 florisil cartridge를 선정하였다. PAHs는 비극성이므로 florisil cartridge와 매우 약한 상호작용을 하며, 비교적 약한 극성을 갖는 용매로 용출시키면 극성 방해물질과 분리시켜 정제할 수 있다.

용출 용매의 양을 늘리면 더 높은 회수율을 얻을 수 있으리라 판단되지만 많은 양의 용출 용매를 사용하는 경우 시료를 용출하고 농축하는데 많은 전처

리 시간이 요구되므로 단시간 적은 용매로 용출하는 방법을 분석법으로 선정하는 것이 더욱 효과적이다.

따라서 florisil cartridge 정제과정 중 분액별 회수율 실험을 수행함으로써 최적의 용출 용매량을 얻고자 하였으며 본 연구에서 사용된 용출 용매로는 florisil cartridge 전개용매로 많이 사용되는 *n*-hexane과 10 % dichloromethane : *n*-hexane을 선정하였고 4ml씩 단계별로 용출시켜 분액별 용출액을 HPLC/FLD로 분석함으로써 표 9와 같은 용출 용매량 별 분석결과를 얻었다.

표 9에서 보는 바와 같이 용출 용매의 회수율이 90%이상 되는 용출 용매의 양은 20ml로 조사되었다. benzo(*a*)anthracene, chrysene, benzo(*a*)pyrene 은 8~20 ml, benzo(*b*)fluoranthene, benzo(*k*)fluoranthene은 8~16 ml, dibenzo(*a,h*)anthracene은 8~24 ml, benzo(*g,h,i*)perylene은 4~24 ml, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene은 4~20 ml의 범위에서 용출되는 것으로 나타났다.

따라서 개별 분석대상 PAH에 따른 florisil cartridge의 용출 범위를 확보하고 8종 PAHs의 최적 용출량을 결정하였다.

**Table 9. Fractional recovery in *n*-hexane and 10 % dichloromethane : *n*-hexane**

PAHs	<i>n</i> -hexane		10 % dichloromethane : <i>n</i> -hexane				Total recovery (%)
	0~4ml	4~8ml	8~12ml	12~16ml	16~20ml	20~24ml	
Benzo( <i>a</i> )anthracene	0.00	0.00	29.98	68.40	1.13	0.00	99.51
Chrysene	0.00	0.00	18.19	77.08	1.10	0.00	96.37
Benzo( <i>b</i> )fluoranthene	0.00	0.00	1.88	93.20	0.00	0.00	95.08
Benzo( <i>k</i> )fluoranthene	0.00	0.00	1.92	92.07	0.00	0.00	93.99
Benzo( <i>a</i> )pyrene	0.00	0.00	2.09	88.32	0.76	0.00	91.17
Dibenzo( <i>a,h</i> )anthracene	0.00	0.00	0.50	85.08	6.88	0.21	92.67
Benzo( <i>g,h,i</i> )perylene	0.00	0.51	1.61	79.07	5.93	0.33	87.45
Indeno(1,2,3- <i>c,d</i> )pyrene	0.00	0.47	2.56	84.84	2.56	0.00	90.43
Average	0.00	0.12	7.34	83.51	2.29	0.08	93.33

#### 4) 기기분석의 최적화

PAHs의 기기분석 방법으로는 GC/HRMS, GC/MSD, GC/FID, HPLC/UVD, HPLC/FLD 등이 있으며 U.S. EPA에서는 대기, 토양 등의 환경시료에 대해서 GC/HRMS로 분석하길 권장하고 있다.

본 연구에서는 8종 PAHs에 대하여 GC/MSD와 HPLC/FLD의 분석조건을 확립하였으며 확립된 분석방법을 토대로 최적의 기기분석 조건에서 어패류 및 가공품의 PAHs 모니터링을 수행하고자 하였다.

##### ① GC/MSD 분석

GC/FID의 피크는 머무름 시간(retention time : RT)으로부터 정성 확인이 요구되므로 서로 다른 종류의 GC 컬럼을 사용하거나 GC/MSD를 사용하여 확인해야한다.

특히, MS(Mass Spectrometry)를 검출기로 사용하면 분자량과 분자 구조를 비교적 정확히 확인할 수 있기 때문에 각 성분의 규명이 가능하다는 장점이 있어 최근에는 GC/MSD에 의한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

표 10은 본 연구에서 사용한 PAHs의 기체크로마토그래프 RT와 MSD에서 얻어진 특성 토막이온들에 대한 정보를 실었다.

이들의 RT는 그들의 화학적 구조, 즉 방향족 고리의 수가 증가함에 따라 증가한다. 이들의 RT 거동은 van der Waals 상호작용과 분자구조에 밀접한 관계가 있다고 보고되었다<sup>56)</sup>.

본 연구 조건에서 같은 분자량과 방향족 고리의 수를 갖는 이성질체들이 잘 분리되었다. benzo(*b*)fluoranthene과 benzo(*k*)fluoranthene, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene과 dibenzo(*a,h*)anthracene이 크로마토그램 상에서 약간 겹쳐서 나타나지만, 이들은 질량 스펙트럼 상에서 서로 다른 분자이온을 나타

**Table 10. Retention times (RT) and mass spectral characteristic ions of PAHs.**

Compound	RT(min)	M.W.*	Characteristic Ion(m/z, %**)		
benzo( <i>a</i> )anthracene	42.57	228	228(100)	226(90)	229(25)
chrysene	42.82	228	228(100)	226(80)	229(20)
crysene-d <sub>12</sub>	42.68	240	240(100)	120(10)	
benzo( <i>b</i> )fluoranthene	48.90	252	252(100)	253(70)	126(10)
benzo( <i>k</i> )fluoranthene	49.03	252	252(100)	253(65)	126(10)
benzo( <i>a</i> )pyrene	50.57	252	253(100)	252(80)	126(10)
inden(1,2,3- <i>c,d</i> )pyrene	57.59	276	276(100)	277(25)	138(8)
dibenzo( <i>a,h</i> )anthracene	57.82	278	278(100)	279(30)	139(5)
benzo( <i>g,h,i</i> )perylene	59.51	276	276(100)	277(20)	138(8)

\* : molecular weight

\*\* : relative abundance %

내므로 정량과 정성분석 시 상호간의 간섭에 따른 영향을 받지 않는다.

PAHs에 대한 질량 스펙트럼들은 많은 연구자들에 의해 보고되었다<sup>57~59</sup>. 특히, 전자 충돌(electron impact, EI) 이온화 방식으로 얻어진 PAHs의 스펙트럼들은 주로 분자이온인 (M)<sup>+</sup> 또는 (M-1)<sup>+</sup>, (M-2)<sup>+</sup> 이온들이 매우 강한 세기로 나타나고, 다른 토막이온들은 매우 약한 세기로 나타나는 특성이 있다. 이는 방향족 화합물의 이온들이 매우 안정한 양이온을 가지고 있기 때문이다.

같은 분자량을 갖고 같은 고리 수를 갖는 PAHs 이성질체 예를 들어, benzo(a)anthracene, benzo(k)fluoranthene, benzo(b)fluoranthene과 benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene과 benzo(g,h,i)perylene은 거의 같은 질량 스펙트럼들을 나타내지만 기체크로마토그래프 상에서 서로 다른 RT를 갖기 때문에 이들의 구분이 가능하다.

시료에서는 PAHs가 ppb(parts per billion) 또는 ppt(part per trillion)로 존재하므로 이들의 검출을 위하여 각 PAH의 분자이온을 선택하여 연속적으로 검색하는 선택이온 검색법(selected ion monitoring, SIM)이 매우 유용하다. SIM mode는 이온의 선택성으로 방해물질들의 피이크를 크게 감소시키고 반면, 분석하고자 하는 PAHs 피이크의 감도는 크게 증가시킨다.

따라서 본 실험에서 각 PAHs의 검출한계(detection of limit : LOD)를 SIM mode로 얻은 값, 각 PAHs에 대한 상대 감응도(relative response factor, RRF) 및 중수소로 치환된 내부표준물질 crysene d<sub>12</sub>를 사용하여 작성한 검량 곡선의 상관계수를 표 11에 나타내었다.

표 11에서 보듯이 검출한계는 PAHs 구조와 분자량의 크기에 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다. 검출한계는 주입된 시료의 양과 시료 주입 시 분할(split) 또는 비분할(splitless) 방식에 따라서도 많은 영향을 받는다. 방향족 고리 5-6개를 갖는 dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene 및 inden(1,2,3-cd)pyrene이 높은 검출한계의 값을 나타내었으며 SIM mode로 얻은 검출한계 값은 선택되는 이온들의 개수나 그룹의 수에 따라 변화된다.

**Table 11. Detection limits of 8 PAHs obtained with GC-MS-SIM mode at signal to noise ratio 3.**

Compound	LOD( $\mu\text{g/g}$ )	RRF	R <sup>2</sup>
benzo( <i>a</i> )anthracene	0.02	1.15	0.9995
chrysene	0.02	1.30	0.9996
benzo( <i>b</i> )fluoranthene	0.41	0.61	0.9998
benzo( <i>k</i> )fluoranthene	0.35	0.74	0.9997
benzo( <i>a</i> )pyrene	0.4	0.50	0.9995
inden(1,2,3- <i>cd</i> )pyrene	0.15	0.32	0.9998
dibenzo( <i>a,h</i> )anthracene	0.2	0.40	0.9997
benzo( <i>g,h,i</i> )perylene	0.18	0.24	0.9996

Relative response factors (RRFs) were calculated by the peak area of 1  $\mu\text{g/g}$  of each PAH into the peak area of 1  $\mu\text{g/g}$  of chrysene- $\text{d}_{12}$  using GC-MS-SIM mode.

$$\text{RRF} = (\text{concentration of chrysene-}\text{d}_{12} / \text{concentration of each standard PAH}) \times (\text{area of each standard PAH} / \text{area of chrysene-}\text{d}_{12})$$

본 연구 조건에서 SIM mode는 SCAN mode에 비해 약 1000배 정도 높은 감도를 나타내었고 방향족 고리 5-6개를 갖는 PAHs가 높은 검출한계를 보여주었다.

또한, 표 11에서 crysene-d<sub>12</sub>을 사용하여 각 PAHs에 대한 상대 감응도 (relative response factor, RRF)를 계산하였다. 상대 감응도의 계산 결과 benzo(a)anthracene과 crysene이 가장 높은 감도를 나타내었으며 PAHs 이성질체들의 상대 감응도는 구조에 따라 비슷한 결과를 보여주었다.

8종 PAHs를 GC/MSD로 동시에 분리하고 이들을 확인하기 위한 방법을 확립하기 위하여 먼저 GC의 오븐온도 프로그램에 따른 최적의 분리조건에서 SIM mode로 검정곡선을 작성하고 이 곡선의 직선성을 확인하였다.

다시 정리하면 GC/MSD로 확인하고 정량하기 위해서는 SCAN mode로 PAHs의 질량스펙트럼을 측정 후 RT를 근거로 각 PAH의 특성이온을 선택하는 SIM mode를 이용하여야 한다.

8종의 PAHs 성분들을 분리할 수 있는 최적조건을 적용시킨 결과 그림 13에서와 같은 크로마토그램을 얻을 수 있었으며 SIM mode에 의한 GC/MSD의 분석조건은 표 12와 같았다.

PAHs 표준혼합용액을 0.2  $\mu\text{g/g}$ ~10  $\mu\text{g/g}$  범위로 GC에 주입한 후 최적 분리조건에서 SIM mode로 중수소 치환된 내부표준물질을 사용하여 검정곡선을 작성하였으며 일반적으로 동위원소로 치환된 내부표준물질(crysene-d<sub>12</sub>)을 사용하면 분석하고자 하는 화합물과 화학적, 물리적 성질이 거의 비슷하기 때문에 GC/MSD 정량분석에 비교적 정확한 정량분석 값을 얻을 수 있다.

검출한계는 PAHs에 따라 0.02-0.41  $\mu\text{g/g}$ 의 범위였으며 8종 PAH의 검정곡선에 대한 r값은 모두 0.999이상으로 직선관계가 잘 성립하는 것을 확인하였다. 그러나 GC/MSD가 HPLC/FLD에 비하여 약 1000배 정도의 높은 검출한계를 나타내어 식품 중 PAHs 오염도 조사의 기기적 분석방법으로는 적당하지 않았다.

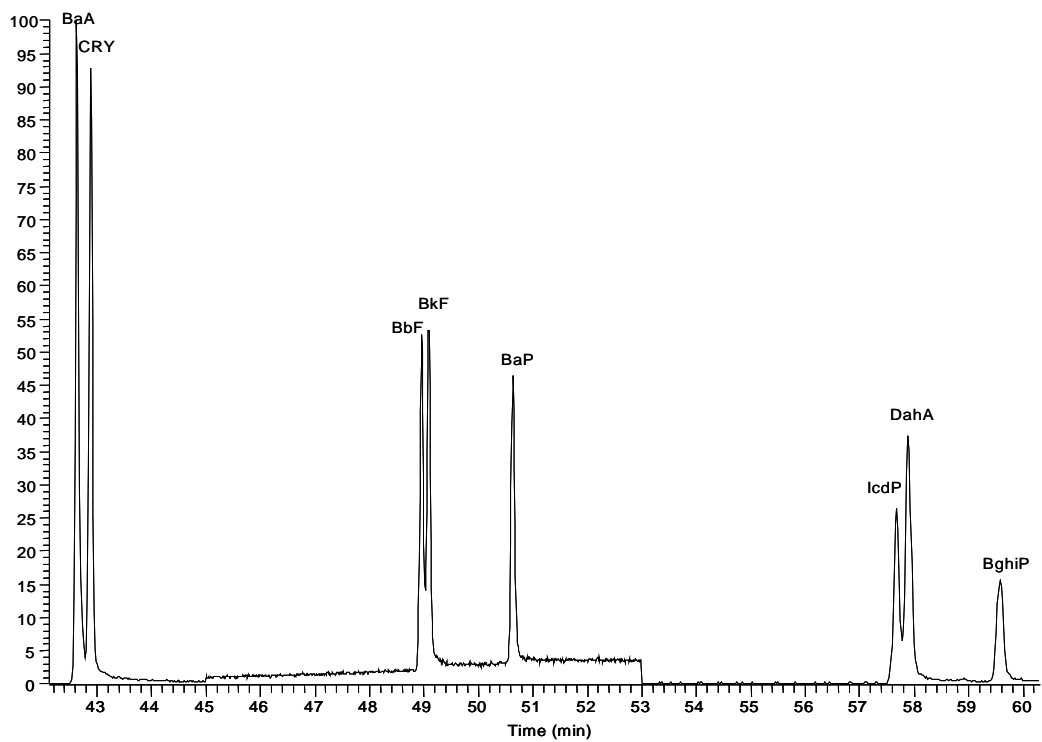


Fig 13. GC/MSD chromatogram of PAHs by SIM mode.

**Table 12. Operating condition of GC/MSD**

---

Column : DB5/MS (30 m × 0.25 m × 0.25 μm)

Carrier gas : He at 1.0 ml/min

Injector mode : splitless

Injection port temp. : 270 °C

Transfer line temp. : 290 °C

Ion source temp. : 200 °C

Oven temp. program :

Initial temp. (°C)	Initial time (min.)	rate (°C/min)	final temp. (°C)	final time (min.)
65	1	7	200	5
		4	300	10

Solvent delay time : 40 min

Group	Start Time(min.)	Selected Ions (m/z)
1	40	120, 226, 228, 229, 240
2	45	126, 252, 253
3	53	138, 139, 276, 277, 278,279

---

## ② HPLC/FLD 분석

PAHs를 분리하는데 가장 적합한 것으로 알려진 충전 물질은 선형 C<sub>18</sub> 탄화수소 고리가 화학적 결합된 실리카 입자이다.

일반적으로 5 $\mu$ m 입자로 충전된 25cm 컬럼이 PAHs의 분리에 사용되며 이동상(mobile phase)은 acetonitrile과 물 또는 methanol과 물의 혼합으로 구성되어 있다(역상 HPLC).

본 실험에서는 분석용 컬럼과 화학적으로 같은 충전제가 채워져 있는 Guard column을 사용하였으며 충전된 입자의 크기가 분석용 컬럼보다 훨씬 커서 압력에 문제가 없었다. 또한, Guard column은 용매의 불순물을 제거함으로써 컬럼의 오염을 방지할 수 있으며 고정상을 구성하는 액체로 이동상을 포화시켜 컬럼의 충전제에서 고정상이 녹아 벗겨지는 현상을 방지한다.

HPLC의 분리능은 GC보다 훨씬 낮기 때문에 PAHs와 같이 복잡한 혼합물 시료를 분리하는데는 적당하지 않다.

그러나 HPLC의 검출기에 따라 감도가 달라질 수 있으며 PAHs 분석에 가장 폭넓게 사용되는 검출기는 flow-cell 광도계 또는 UV와 형광(fluorescence) 검출기를 가진 분광광도계가 있다.

특히, 형광검출기는 매우 특정적이며 고감도이고 검출한계는 UV검출기에 비해 적어도 10배 정도 낮다. 형광검출기는 고정된 들뜸 파장(Ex)을 시료에 조사한 다음 일정한 파장영역(Em)에서 방출되는 방출 스펙트럼을 측정하는 방법으로, 다른 비형광 물질 존재 하에서 개별 PAH를 측정할 수 있게 한다. 또한, 종류가 다른 PAH는 주어진 파장에서 형광 스펙트럼 특성이 다르므로 특정 PAH에 대하여 최적화 할 수 있다.

이러한 특성 등으로 식품 중 PAHs를 분석할 수 있으며 특히, 여기와 방출 파장을 변화시키는 파장변환 형광검출기(wavelength programmed fluorescence detector)는 식품 및 환경시료 분석에 많이 사용되고 있다.

표 13에 형광검출기에 사용된 8종의 PAHs에 대한 최고 파장과 프로그램 파장을 나타내었으며 그림 14에서와 같이 8종의 PAHs와 내부표준물질에 대한 크로마토그램을 얻을 수 있었다.

최적의 HPLC/FLD의 분석조건은 표 14와 같다.

검출한계는 PAH에 따라 0.002-0.5 ng/g이었고 분석방법의 정확도를 알 수 있는 회수율은 약 90-106 %로 U.S. EPA<sup>60)</sup>의 허용회수율(acceptable recovery range) 60-120 %에 비해 매우 만족한 값을 얻을 수 있었으며, 분석방법의 정밀도를 보여주는 변동계수도 6.2% 이하로 만족할만한 수준이었다. 또한 이들 모두 내부표준물질을 사용한 검량선 작성 시 0.999 이상의 상관계수를 나타내었다(표 15).

**Table 13. Maximum and programmed wavelengths of 8 PAHs using fluorescence detector**

PAH	RT	maximum fluorescence(nm)		programmed fluorescence(nm)	
		Ex	Em	Ex	Em
benzo( <i>a</i> )anthracene	12.21	308	410	254	390
chrysene	13.21	267	384	254	390
benzo( <i>b</i> )fluoranthene	16.65	298	440	260	420
benzo( <i>k</i> )fluoranthene	18.36	308	411	260	420
benzo( <i>a</i> )pyrene	20.51	384	406	260	420
dibenzo( <i>a,h</i> )anthracene	22.56	296	396	260	420
benzo( <i>g,h,i</i> )perylene	25.51	383	408	260	420
indeno( <i>1,2,3-c,d</i> )pyrene	26.43	293	498	293	498

**Table 14. Operating condition of HPLC/FLD**

---

Column	Supelcosil LC-PAH column (25 cm × 4.6 mm) with Supelguard LC-18		
Flow rate	1 ml/min		
Solvent system		ACN	H <sub>2</sub> O
	0min	80%	20%
	20min	100%	0%
	25min	100%	0%
	27min	80%	20%
40min	80%	20%	
Injection volume	20 $\mu$ l		
Wavelength (Ex/Em)	0-15min	254 nm/390 nm	
	15-26min	260 nm/420 nm	
	26-40min	293 nm/498 nm	

---

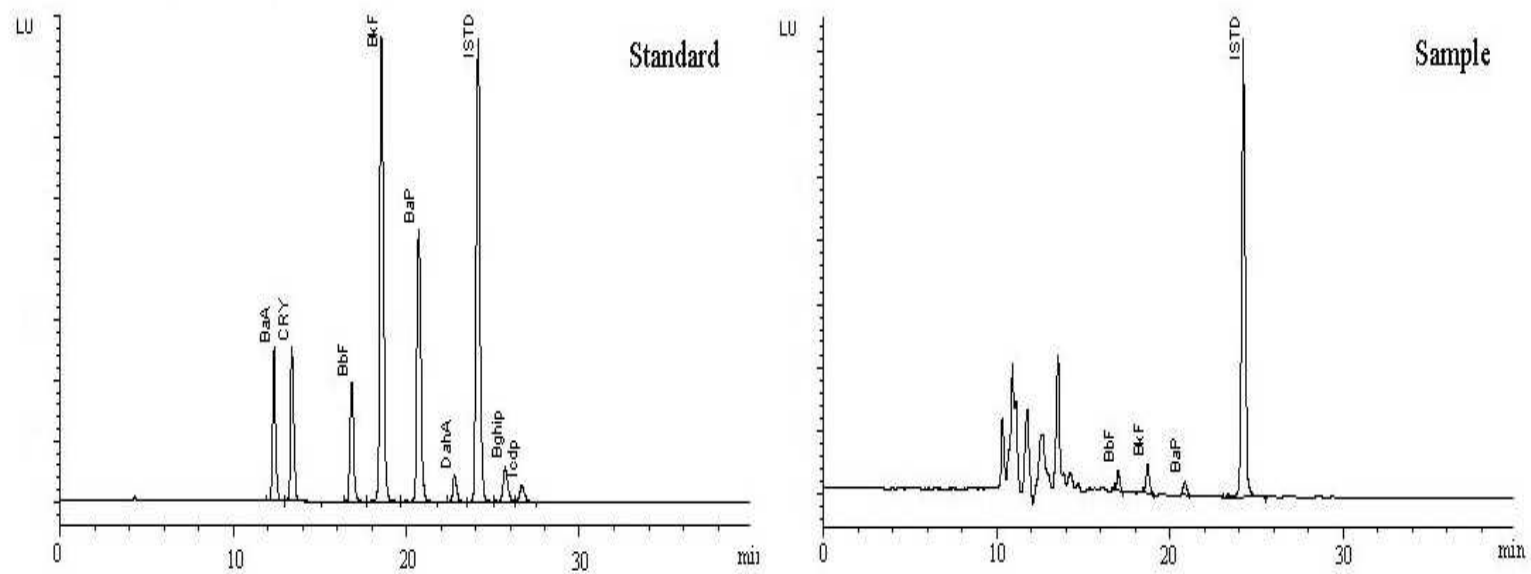


Fig. 14. HPLC/FLD Chromatogram of PAHs. BaA: benzo(*a*)anthracene, CRY: chrysene, BbF: benzo(*b*)fluoranthene, BkF: benzo(*k*)fluoranthene, BaP: benzo(*a*)pyrene, DahA: dibenzo(*a,h*)anthracene, ISTD: 3-methylcholanthrene BghiP: benzo(*g,h,i*)perylene, IcdP: indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene

**Table 15. Limits of detection(LOD), mean recoveries(R) and coefficients of variation(CV) of PAHs spiked to mackerel samples(n=10)**

PAHs	LOD(ng/g)	R(%)	CV(%)	R <sup>2</sup>
Benzo( <i>a</i> )anthracene	0.02	106.3	5.1	0.9998
Chrysene	0.02	102.8	5.4	0.9998
Benzo( <i>b</i> )fluoranthene	0.002	103.4	3.9	0.9998
Benzo( <i>k</i> )fluoranthene	0.005	104.2	5.1	0.9998
Benzo( <i>a</i> )pyrene	0.013	103.9	3.7	0.9997
Dibenzo( <i>a,h</i> )anthracene	0.03	99.1	6.2	0.9998
Benzo( <i>g,h,i</i> )perylene	0.03	89.6	5.8	1.0000
Indeno(1,2,3- <i>c,d</i> )pyrene	0.5	100.6	4.7	0.9995

### Ⅲ. 어패류 및 가공품 중 PAHs 모니터링

#### 1. 대상식품 및 대상물질

국민 다소비식품 중 섭취량이 많은 어류 12종, 패류 5종, 가공품 7종을 서울, 춘천, 대전, 광주, 부산의 5대 도시 두 지역에서 각각 채취하여 총 205 식품을 대상으로 하였다(표 16).

또한, PAHs의 분석대상물질은 benzo(*a*)anthracene, chrysene, benzo(*b*)fluoranthene, benzo(*k*)fluoranthene, benzo(*a*)pyrene, dibenzo(*a,h*)anthracene, benzo(*g,h,i*)perylene, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene의 8종 PAHs로 선정하였다.

#### 2. 시약 및 분석기기

##### 1) 표준물질 및 시약

개별표준용액 benzo(*a*)anthracene, chrysene, benzo(*b*)fluoranthene, benzo(*k*)fluoranthene, benzo(*a*)pyrene, dibenzo(*a,h*)anthracene, benzo(*g,h,i*)perylene, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene과 내부표준용액인 3-methylcholanthrene을 Chem Service(USA)에서 구입하여 희석한 후 사용하였으며 혼합표준용액은 이들 개별표준용액을 혼합, 조제한 후 희석하여 사용하였다.

*n*-hexane, ethanol, dichloromethane, acetonitrile 등은 HPLC용(Merck, Germany)을 사용하였으며 potassium hydroxide는 Wako사 것을 사용하였다.

**Table 16. List and average consumption of food samples**

Food group	Food item	Daily intake (g/day) <sup>61)</sup>	Lipid (%)	No.
<b>Fish</b>	Squid (오징어)	6.1	1.0	10
	Mackerel (고등어)	5.6	20.8	10
	Alaska Pollack (명태)	5.3	1.5	10
	Yellow Croaker (조기)	4.0	6.2	10
	Anchovy (멸치)	3.1	4.9	10
	Hair Tail (갈치)	2.5	7.5	10
	Flatfish (넙치)	1.5	1.7	10
	Spanish Mackerel (삼치)	1.1	10.6	10
	Tuna (다랑어)	1.0	1.0	10
	Pacific Saury (꽁치)	0.9	19.4	10
	Pacific Cod (대구)	0.9	1.1	10
	Herring (청어)	0.0	19.0	10
<b>Sub Total (average)</b>		32.0	( 7.9 )	120
<b>Shellfish</b>	Short-necked Clam (바지락)	2.0	1.1	10
	Oyster (굴)	1.1	2.1	10
	Granulated Ark (꼬막)	0.4	1.5	10
	Kind of Clam (백합)	0.3	1.0	10
	Sea Mussel (홍합)	0.3	1.7	10
<b>Sub Total (average)</b>		4.1	( 1.5 )	50
<b>Processed products</b>	Tuna Can (참치통조림)	2.0	2.1	5
	Mackerel Can (고등어통조림)	-	9.9	5
	Saury Can (꽁치통조림)	-	18.8	5
	Whelk Can (골뱅이통조림)	-	0.7	5
	Pollack Slice (명태포)	1.0	2.4	5
	Squid Slice (오징어포)	0.9	2.7	5
	Dried File Fish Fillet (취치포)	0.3	-	5
<b>Sub Total (average)</b>		4.2	( 5.2 )	35
<b>Total</b>	24종	40.3		205

또한, 증류수는 Milli-Q 및 Milli-RO System을 통과한 3차 증류수를 사용하였으며 시료 전처리 과정에서 수분 제거를 목적으로 사용한 sodium sulfate anhydrous는 Sigma사의 assay > 99 %를 사용하였다.

## 2) 기구

추출가열기는 EME series(Barnsted, USA), 회전감압농축기는 EYELA(Tokyo Rikakikai Co. Ltd., Japan)를 사용하였으며 질소농축기는 TurboVap(Zymark, USA)을 사용하였다.

또한, 시료의 정제과정에는 Supelco의 Visiprep Solid Phase Extraction Vacuum Manifold를 사용하였고 florisol cartridge는 6 cc, 1 g을 사용하였다.

그리고 HPLC 컬럼은 Supelguard LC-18(Supelco, USA)을 장착시킨 LC-PAH column(25 cm × 4.6 mm, I.D. 5 μm, Supelco, USA)을 사용하였다.

## 3) 분석기기

어패류 및 가공품 중 PAHs 분석을 위한 기기는 Autosampler와 Fluorescence detector가 장착된 HPLC/FLD (Model 1100 series, Agilent, USA)를 사용하였다.

## 3. 실험방법

### 1) 시료조제

어류는 머리, 꼬리, 내장, 뼈 등을 제거한 가식부를 취하여 blender로 분쇄하였으며 패류는 가식부를 취하여 칼로 다져서 사용하였다.

또한, 가공식품 중 고등어와 꽁치 통조림은 뼈를 제거한 후 다른 가공식품과 같은 방법인 blender로 분쇄하였다.

모든 시료는 해당 지역 당 두 곳에서 채취하여 혼합·균질화하여 하나의 composite 시료로 조제하였으며 분석 전까지 냉동 보관(-30℃)하였다.

## 2) 알칼리분해

전처리 과정은 그림 15와 같으며 냉동 보관한 시료를 실온으로 해동한 후 약 10 g을 칭량하고 1M KOH·ethanol 용액 100 ml와 함께 flask에 넣고 내부표준물질(100 ng/g) 1 ml를 첨가하였다.

이 때 공시료(blank)와 대조시료(QC)에도 1M KOH·ethanol 용액 100 ml와 내부표준물질(100 ng/g) 1 ml를 넣고 대조시료에는 혼합표준용액(1 µg/g) 100 µl를 첨가한 후 환류냉각장치를 부착시켰다.

그리고 가열추출기(80℃)에서 3시간 동안 알칼리 분해시키고 신속히 냉각시켰다.

## 3) 추출

냉각 후 *n*-hexane 50 ml를 환류냉각기를 통하여 넣어주고 ethanol:*n*-hexane(1:1)용액 50 ml를 이용해서 분액여두에 옮겼다. 분액여두에 50 ml의 증류수를 넣고 진탕시켜 물층과 헥산층으로 분리시킨 후 *n*-hexane층을 분리하여 다른 분액여두에 받아두고 물층에 *n*-hexane 50 ml를 넣어 추출하는 과정을 두 번 반복하여 얻은 *n*-hexane층을 모두 합쳤다.

*n*-hexane층을 증류수 50 ml로 3회 세척한 후 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 통과시켜 탈수시키고 이 액을 회전감압농축기(35℃, 수욕조)를 사용하여 약 1 ml까지 농축하였다.

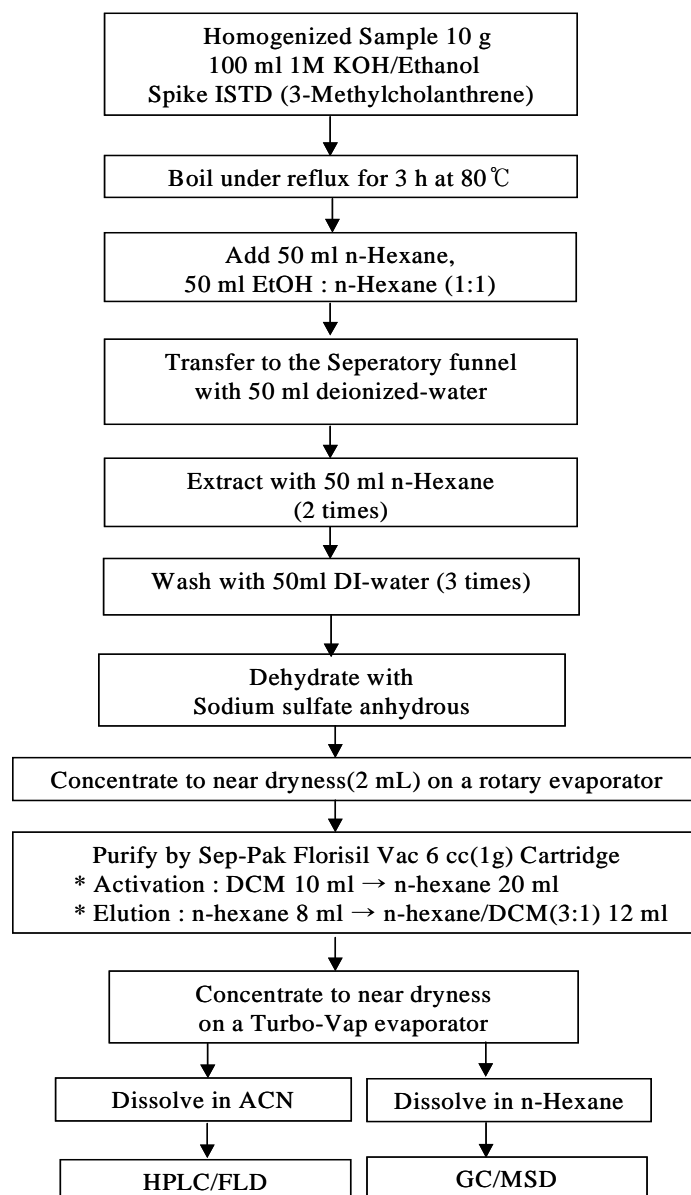


Fig. 15. Flow diagram of PAHs analysis in fish, shellfish and their processed products.

#### 4) 정제

Sep-Pak florisor cartridge(Waters, USA)를 dichloromethane 10 ml와 *n*-hexane 20 ml로 활성화한 후 사용하였다. 활성화시킨 Sep-Pak florisor cartridge에 추출 농축액을 가하여 *n*-hexane 8 ml와 *n*-hexane:dichloromethane (3:1) 12 ml로 차례로 용출시켰다.

정제가 끝난 용출액은 수욕조(35℃)에서 질소가스로 농축한 후 잔사를 acetonitrile로 녹여서 전량을 1 ml로 하여 이를 0.45 µm membrane filter를 통과시켜 HPLC/FLD로 분석하였다.

#### 5) 기기분석

시료 전처리가 완료된 PAHs의 기기분석을 위해 HPLC/FLD를 사용하여 표 13의 조건으로 분석하였다.

전처리가 완료된 batch를 분석할 때마다 HPLC/FLD의 sequence는 검정곡선을 위한 5 point 표준용액, acetonitrile, blank, QC, acetonitrile, 시료, acetonitrile, 1 point 표준용액 순으로 작성하여 분석 중 생길 수 있는 교차오염을 방지하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 1) 어패류 및 가공품 중 PAHs의 오염패턴 및 함량

총 205건의 어류, 패류 및 가공품에 대한 8가지 PAHs의 개별 및 총 함량은 표 17, 그림 16-24와 같다.

어패류 및 가공품 중 8가지 총 PAHs의 평균 함량은 0.23 ng/g이었으며 어류 0.26 ng/g, 패류 0.48 ng/g, 가공품 0.06 ng/g으로 Kellice 등<sup>(62,63)</sup>의 연구 결

과와 비슷한 수준이었으며 패류, 어류, 가공품의 순으로 높았다.

또한, 어패류 및 가공품의 개별 PAH 평균 함량은 benzo(*a*)anthracene 불검출, chrysene 0.01 ng/g, benzo(*b*)fluoranthene 0.04 ng/g, benzo(*k*)fluoranthene 0.07 ng/g, benzo(*a*)pyrene 0.05 ng/g, dibenzo(*a,h*)anthracene 0.004 ng/g, benzo(*g,h,i*)perylene 0.0008 ng/g, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene 0.06 ng/g이었다.

어류의 개별 PAH 함량은 benzo(*a*)anthracene 불검출, chrysene 불검출, benzo(*b*)fluoranthene 0.008 ng/g, benzo(*k*)fluoranthene 0.06 ng/g, benzo(*a*)pyrene 0.06 ng/g, dibenzo(*a,h*)anthracene 0.008 ng/g, benzo(*g,h,i*)perylene 0.002 ng/g, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene 0.12 ng/g이었으며 패류의 개별 PAH 함량은 benzo(*a*)anthracene 불검출, chrysene 0.04 ng/g, benzo(*b*)fluoranthene 0.22 ng/g, benzo(*k*)fluoranthene 0.12 ng/g, benzo(*a*)pyrene 0.07 ng/g, dibenzo(*a,h*)anthracene 불검출, benzo(*g,h,i*)perylene 불검출, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene 불검출이었다.

그리고 가공품의 개별 PAH 함량은 benzo(*a*)anthracene 불검출, chrysene 불검출, benzo(*b*)fluoranthene 0.003 ng/g, benzo(*k*)fluoranthene 0.03 ng/g, benzo(*a*)pyrene 0.03 ng/g, dibenzo(*a,h*)anthracene 불검출, benzo(*g,h,i*)perylene 불검출, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene 불검출이었다.

어류에서는 benzo(*a*)anthracene, chrysene의 4고리 PAHs가 불검출이었으며 주로 benzo(*a*)pyrene, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene 등과 같은 5-6고리 PAHs가 검출되었다.

반면 패류에서는 chrysene, benzo(*b*)fluoranthene 등과 같이 4-5고리 PAHs가 검출되었으며 benzo(*g,h,i*)perylene, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene의 6고리 PAHs는 검출되지 않았다.

**Table 17. Concentration of PAHs in fish, shellfish and their processed products**

(unit : ng/g)

		<b>BaA</b>	<b>Chry</b>	<b>BbF</b>	<b>BkF</b>	<b>BaP</b>	<b>DahA</b>	<b>BghiP</b>	<b>IcdP</b>	<b>Total</b>
fish	Squid	*0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (*N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.56 (N.D.-1.05)	0.05 (N.D.-0.49)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.61 (N.D.-1.41)
	Mackerel	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)
	Alaska Pollack	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.01 (N.D.-0.14)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.01 (N.D.-0.14)
	Yellow Croaker	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.09 (N.D.-0.93)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.09 (N.D.-0.93)
	Dried Anchovy	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.01 (N.D.-0.09)	0.01 (N.D.-0.07)	0.03 (N.D.-0.24)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.02 (N.D.-0.23)	0.65 (N.D.-3.08)	0.72 (N.D.-3.08)
	Hair Tail	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.01 (N.D.-0.09)	0.02 (N.D.-0.23)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.03 (N.D.-0.32)
	Flatfish	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.10 (N.D.-0.97)	0.07 (N.D.-0.66)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.16 (N.D.-1.63)
	Spanish Mackerel	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.001 (N.D.-0.001)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.001 (N.D.-0.01)
	Tuna	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.57 (N.D.-1.64)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.57 (N.D.-1.64)
	Pacific Saury	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.76 (N.D.-2.62)	0.76 (N.D.-2.62)
	Pacific Cod	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.03 (N.D.-0.17)	0.03 (N.D.-0.21)	0.04 (N.D.-0.44)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.11 (N.D.-0.62)
	Herring	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)
	Sub Total Average	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.008 (N.D.-0.93)	0.06 (N.D.-1.64)	0.06 (N.D.-1.05)	0.008 (N.D.-0.49)	0.002 (N.D.-0.23)	0.12 (N.D.-3.08)	0.26 (N.D.-3.08)

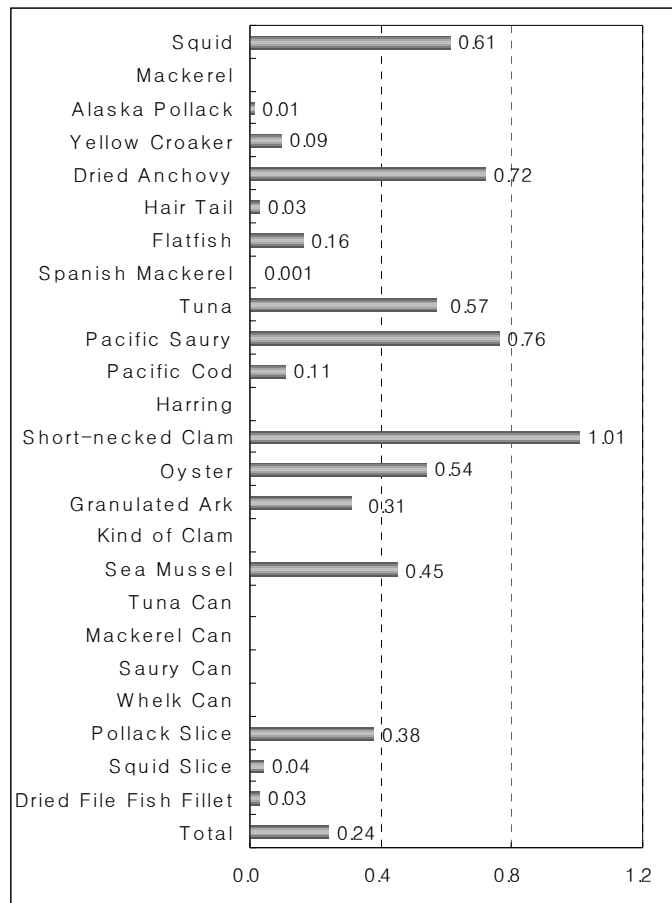
\*The values express mean(min~max) of data

\*\*N.D. : Not detected

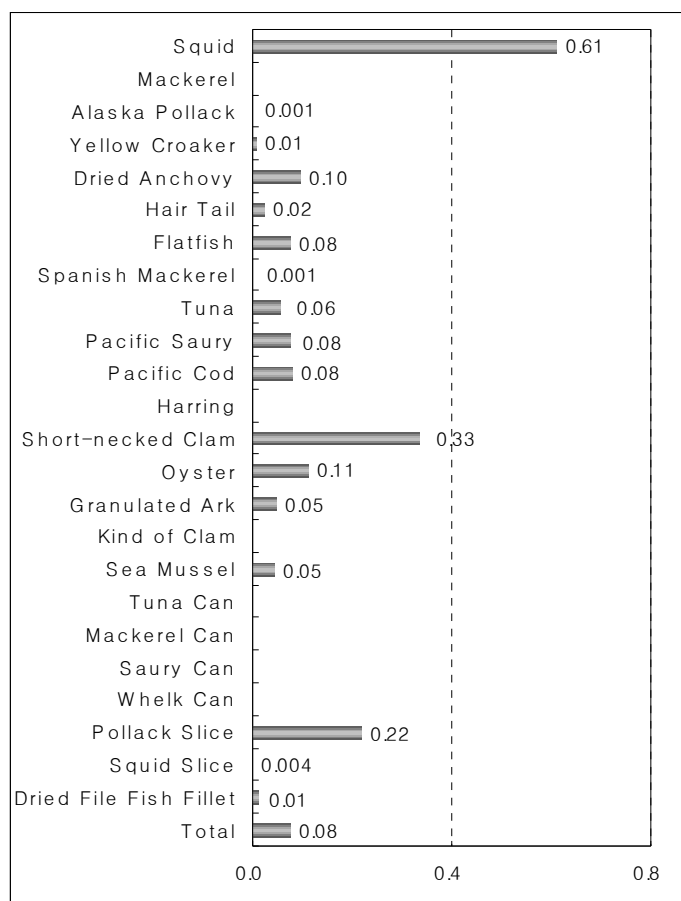
**Table 17. continued**

(unit : ng/g)

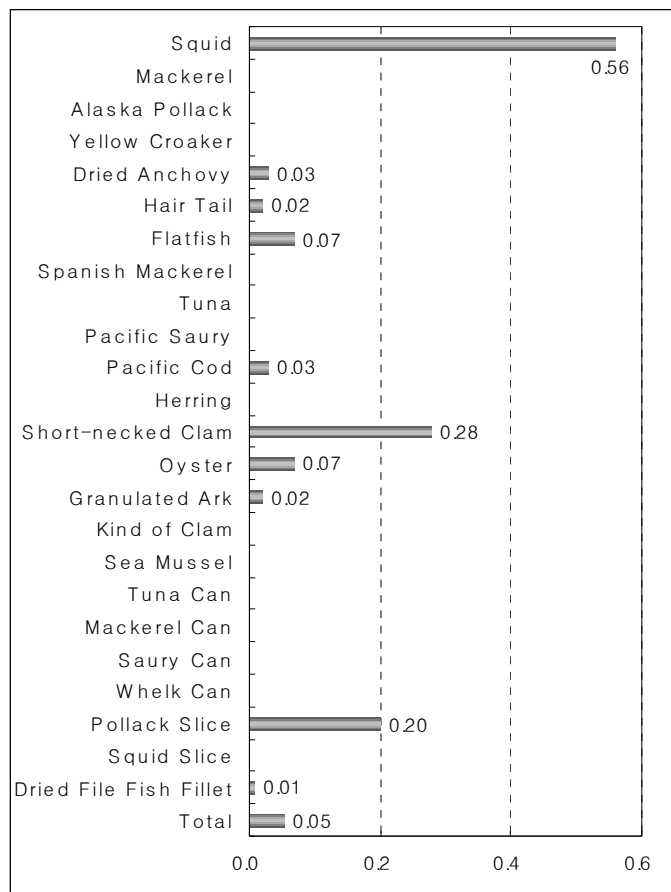
		<b>BaA</b>	<b>Chry</b>	<b>BbF</b>	<b>BkF</b>	<b>BaP</b>	<b>DahA</b>	<b>BghiP</b>	<b>IcdP</b>	<b>Total</b>
shellfish	Short-necked Clam	0.00 (N.D.-N.D.)	0.21 (N.D.-0.86)	0.32 (N.D.-0.66)	0.19 (0.08-0.30)	0.28 (N.D.-0.56)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	1.01 (N.D.-1.42)
	Oyster	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.16 (N.D.-0.58)	0.30 (N.D.-0.81)	0.07 (N.D.-0.35)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.54 (N.D.-1.13)
	Granulated Ark	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.21 (N.D.-2.12)	0.08 (N.D.-0.52)	0.02 (N.D.-0.18)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.31 (N.D.-2.82)
	Kind of Clam	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)
	Sea Mussel	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.40 (N.D.-4.00)	0.05 (N.D.-0.44)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.45 (N.D.-4.00)
	Sub Total Average	0.00 (N.D.-N.D.)	0.04 (N.D.-0.86)	0.22 (N.D.-4.00)	0.12 (N.D.-0.81)	0.07 (N.D.-0.56)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.46 (N.D.-4.00)
	processed products	Tuna Can	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)
Mackerel Can		0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)
Saury Can		0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)
Whelk Can		0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)
Pollack Slice		0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.17 (N.D.-0.31)	0.20 (N.D.-0.52)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.38 (N.D.-0.83)
Squid Slice		0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.04 (N.D.-0.19)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.04 (N.D.-0.19)
Dried File Fish Fillet		0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.02 (N.D.-0.08)	0.01 (N.D.-0.05)	0.01 (N.D.-0.03)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.03 (N.D.-0.16)
Sub Total Average		0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.003 (N.D.-0.08)	0.03 (N.D.-0.31)	0.03 (N.D.-0.52)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.00 (N.D.-N.D.)	0.06 (N.D.-0.83)
Total Average		0.00 (N.D.-N.D.)	<b>0.01</b> (N.D.-1.25)	<b>0.04</b> (N.D.-4.00)	<b>0.07</b> (N.D.-1.64)	<b>0.05</b> (N.D.-1.05)	<b>0.004</b> (N.D.-0.49)	<b>0.0008</b> (N.D.-0.23)	<b>0.06</b> (N.D.-3.08)	<b>0.23</b> (N.D.-4.07)



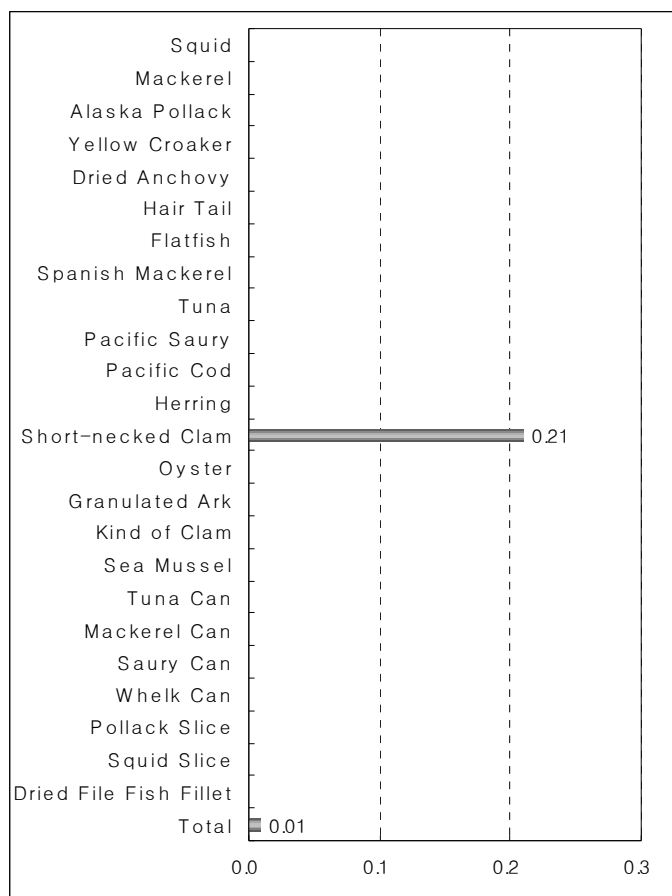
**Fig. 16. Average levels of total PAHs (ng/g) in fish, shellfish and their processed products.**



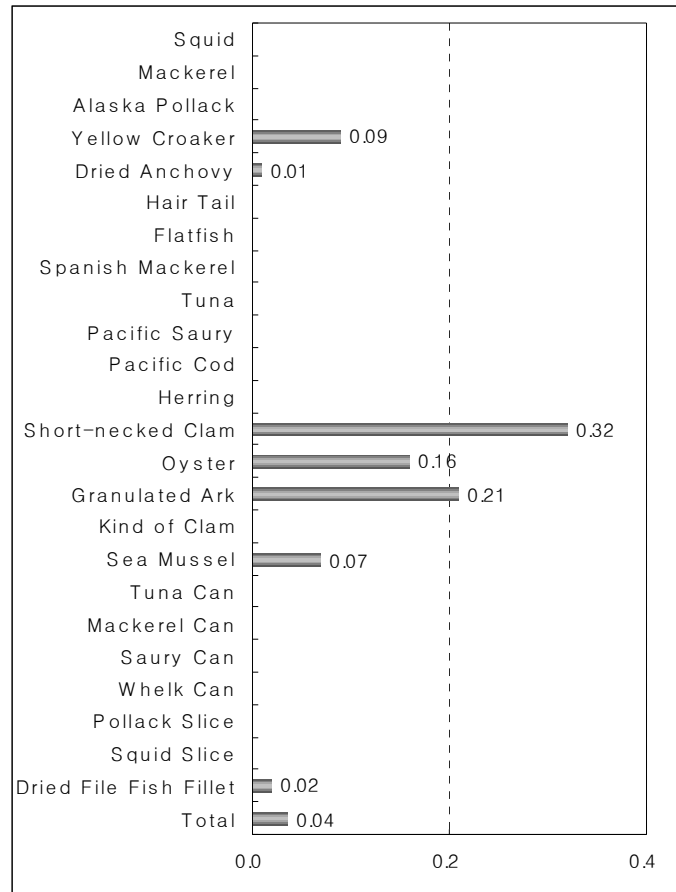
**Fig. 17. Average levels of total PAHs (ngTEQ/g) in fish, shellfish and their processed products.**



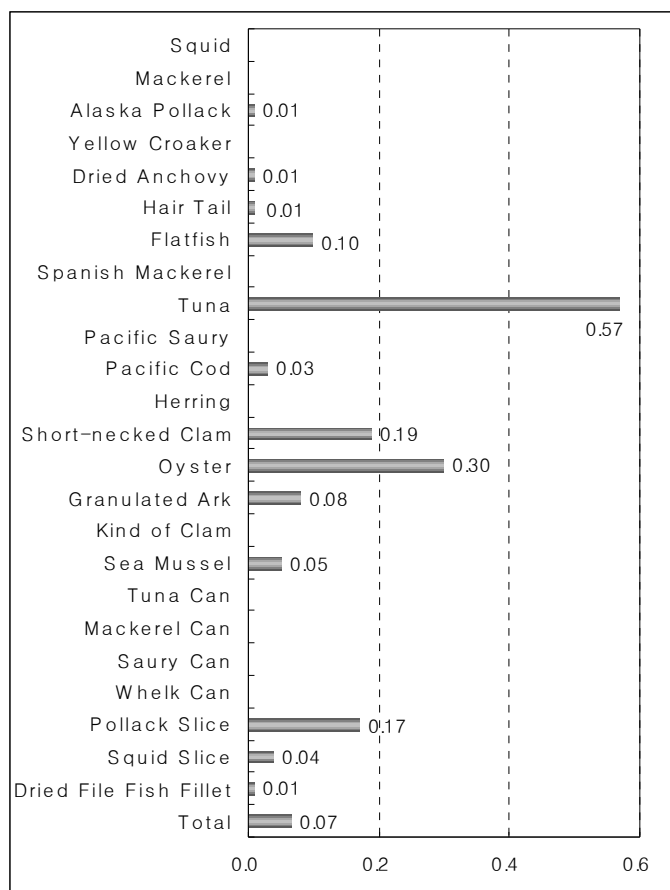
**Fig. 18. Average levels of benzo(a)pyrene (ng/g) in fish, shellfish and their processed products.**



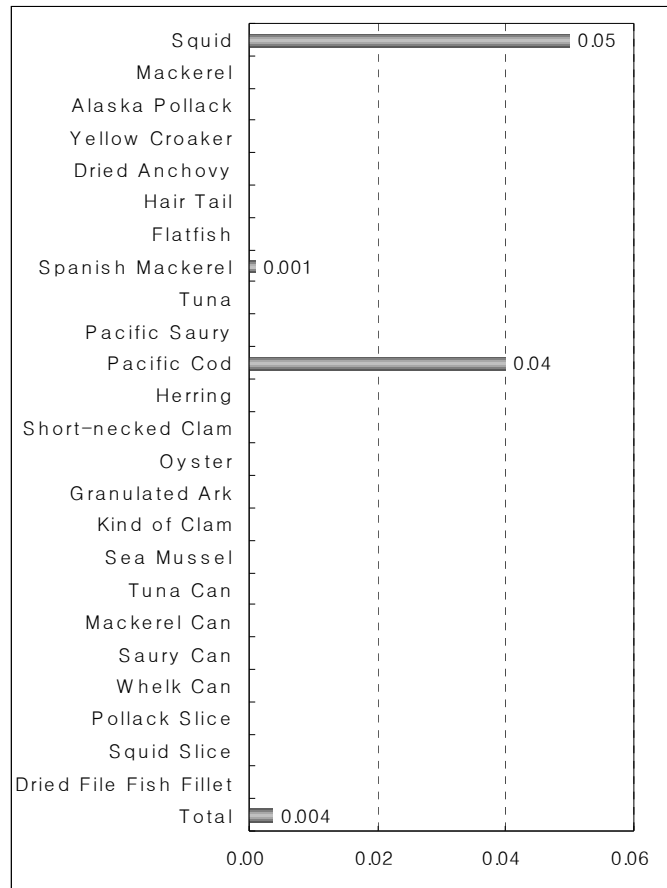
**Fig. 19. Average levels of chrysene (ng/g) in fish, shellfish and their processed products.**



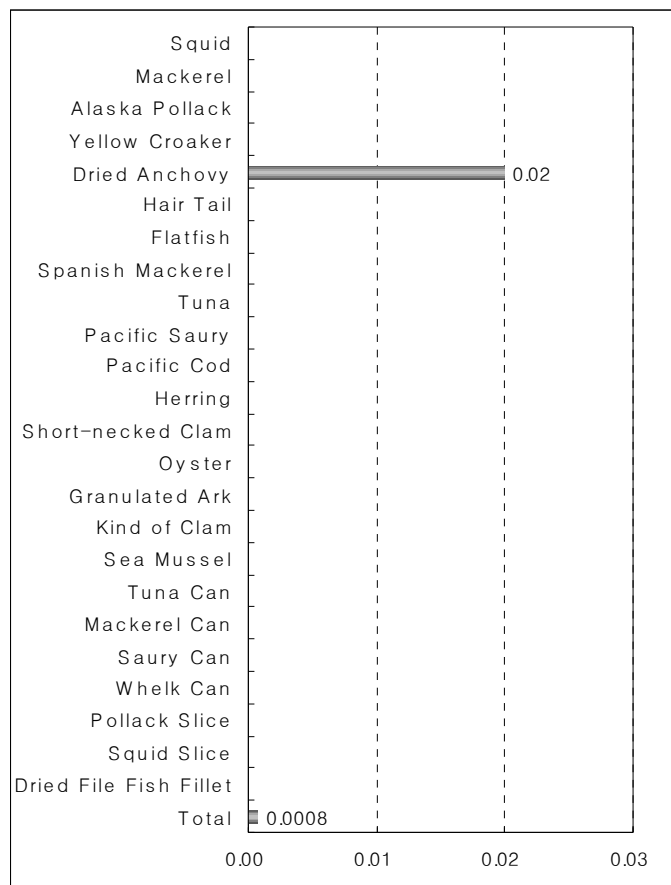
**Fig. 20. Average levels of benzo(*b*)fluoranthene (ng/g) in fish, shellfish and their processed products.**



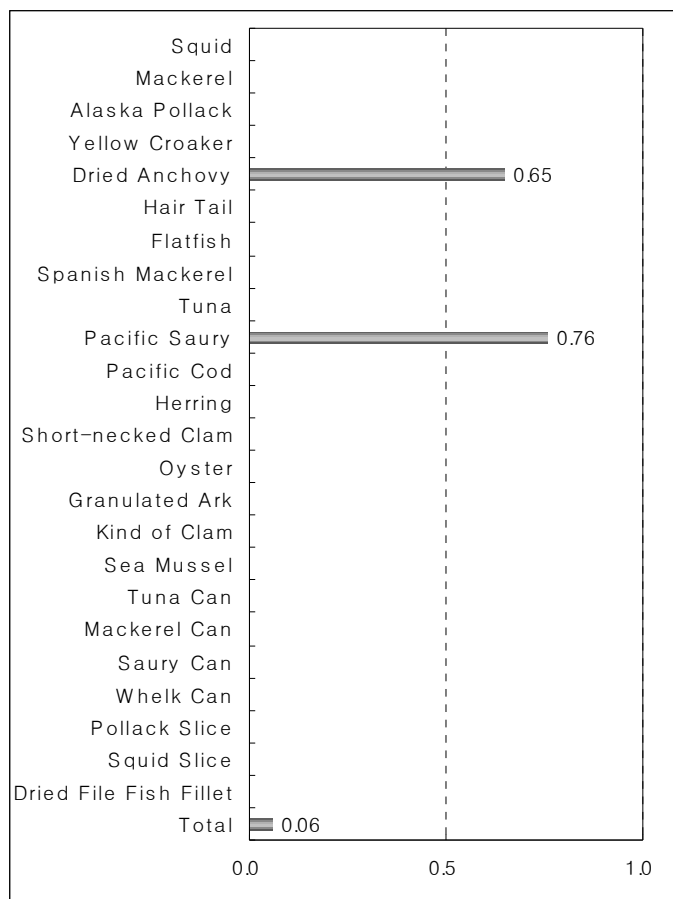
**Fig. 21. Average levels of benzo(k)fluoranthene (ng/g) in fish, shellfish and their processed products.**



**Fig. 22. Average levels of dibenzo(*a,h*)anthracene (ng/g) in fish, shellfish and their processed products.**



**Fig. 23. Average levels of benzo(*g,h,i*)perylene (ng/g) in fish, shellfish and their processed products.**



**Fig. 24. Average levels of indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene (ng/g) in fish, shellfish and their processed products.**

가공품에서는 단지 benzo(*b*)fluoranthene, benzo(*k*)fluoranthene, benzo(*a*)pyrene의 5고리 PAHs만이 검출되었다.

즉, 본 연구의 대상 물질인 4~6고리를 갖는 8종 PAHs에 대하여 어류에서는 5, 6 고리 PAHs, 패류에선 4, 5 고리 PAHs, 가공품에서는 5고리 PAHs가 주로 검출되는 경향을 보였다.

소수성(hydrophobic) 성질을 갖는 PAHs는 생물상의 유기성분 특히, 지방에 대한 큰 친화도에 의해 생물체 및 그들의 먹이에 축적되므로 지방함량과 PAHs 함량은 비례할 것으로 추측할 수 있다.

그러나 어류의 평균 지방함량은 약 8%로 패류의 평균 지방함량 1.5% 보다 높음에도 불구하고 어류의 PAHs 함량이 패류보다 낮게 나타났다.

이러한 결과는 생물체가 PAHs에 대한 생물전환력(biotransformation)이 어류> 새우류> 갑각류> 패류 순으로 어류의 생물전환력이 가장 크기 때문인 것으로 사료된다<sup>64,65</sup>. 또한, 퇴적물로 형성된 갯벌 등과 같은 패류의 서식지도 한 요인으로 볼 수 있다<sup>64</sup>.

어류 중 총 PAHs 함량이 가장 높게 나타난 쏄미의 경우 총 PAHs 함량이 0.76 ng/g으로 indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene만이 검출되었으며 참치의 경우도 총 PAHs 함량이 0.57 ng/g으로 benzo(*k*)fluoranthene만이 검출되었다.

비교적 크기가 큰 어류인 고등어, 삼치, 청어에서는 PAHs가 검출되지 않았으며 이는 작은 어류보다 생물전환력이 크기 때문인 것으로 사료된다.

또한, 오징어에서는 비교적 많은 PAH가 검출되었는데 이는 무척추생물이 생물전환력을 지니고 있지 않기 때문이다<sup>64</sup>.

멸치의 PAHs 함량은 0.72 ng/g으로 어류 중 두 번째로 높았는데 이는 생물전환력이 작고 건조로 인한 수분함량 차이 때문으로 사료된다.

한편 EPA와 WHO에서는 독성이 강한 benzo(*a*)pyrene의 TEF(Toxicity Equivalency Factor)값을 1로 하여 다른 PAHs에 대해 상대적 TEF값을 정하고 있다(표 18).

식품 중 PAHs 함량에 이 값을 적용하여 즉, 농도에 TEF값을 곱하여 TEQ(Toxic equivalent)값으로 나타내었다(그림 17).

$$\text{TEQ} = [\text{Concentration of PAH}] \times [\text{TEF}]$$

$$\text{Total TEQ} = \text{sum of all TEQ}$$

어류에서는 오징어가 0.61 ngTEQ/g으로 가장 높았는데 이는 TEF값이 큰 benzo(a)pyrene과 dibenzo(a,h)anthracene이 검출되었기 때문이며 오징어보다 검출농도(ng/g)가 높았던 콩치는 0.08 ngTEQ/g, 멸치는 0.1 ngTEQ/g으로 나타났다.

패류에서는 8종 PAHs 중에서 방향족고리 수가 낮은 4-5고리 화합물인 chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene 등이 골고루 검출되었다. 어패류 중 총 PAHs 함량이 가장 높게 나타난 바지락의 경우 총 PAHs 함량이 1.01 ng/g이었지만 TEQ값은 두 번째로 높은 0.33 ngTEQ/g으로 나타났는데 이는 5고리 PAHs중 TEF값이 큰 dibenzo(a,h)anthracene이 검출되지 않았기 때문이다. 총 PAHs 함량이 굴 0.54 ng/g, 꼬막 0.42 ng/g, 홍합 0.45 ng/g으로 어류보다 전반적으로 높게 나타났다.

가공품의 PAHs 함량은 낮았으며 0.38 ng/g으로 나타난 명태포는 수분 함량의 차이가 원인으로 사료되며 쥐치포의 경우 굵기·튀기기 등 여러 가공과정 중에서도 검게 그을려진 시료에서만 PAHs가 검출되어 그을린 음식이 PAHs의 주요 급원 중 하나임을 알 수 있었다<sup>52)</sup>.

**Table 18. Toxicity Equivalent Factors in WHO and EPA**

No.	PAHs	WHO	EPA
1	Naphthalene	-	0.001
2	Acenaphthylene	-	0.001
3	Acenaphthene	-	0.001
4	Fluorene	-	0.001
5	Phenanthrene	-	0.001
6	Anthracene	-	0.01
7	Fluoranthene	-	0.001
8	Pyrene	-	0.001
9	Benzo( <i>a</i> )anthracene	0.1	0.1
10	Chrysene	0.01	0.01
11	Benzo( <i>b</i> )fluoranthene	0.1	0.1
12	Benzo( <i>k</i> )fluoranthene	0.1	0.1
13	Benzo( <i>a</i> )pyrene	1.0	1
14	Dibenzo( <i>a,h</i> )anthracene	1.0	1
15	Benzo( <i>g,h,i</i> )perylene	0.01	0.01
16	Indeno(1,2,3- <i>c,d</i> )pyrene	0.1	0.1

## 2) 어패류 및 가공품 중 benzo(a)pyrene 함량 및 PAHs 섭취량

benzo(a)pyrene의 평균 함량(단위:ng/g)은 오징어 0.56, 멸치 0.03, 갈치 0.02, 광어 0.07, 대구 0.03, 바지락 0.28, 굴 0.07, 꼬막 0.02, 명태포 0.20, 쥐치포 0.01(전체 평균 0.05)로 나타났으며(표 14, 그림 16), 오징어, 바지락, 명태포에서 benzo(a)pyrene 함량이 높게 나타났는데 이들 식품의 총 PAHs 평균 함량도 다른 식품에 비해서 높았다.

고등어통조림, 참치통조림, 꽂치통조림, 골뱅이통조림, 오징어포에서는 benzo(a)pyrene이 검출되지 않은 것으로 보아 그을림의 가공과정을 제외한 통조림 등의 가공과정에서는 benzo(a)pyrene이 생성되지 않는 것으로 사료된다.

2001 국민건강·영양조사<sup>61)</sup>에 의하면 우리나라 국민의 1인 1일 어패류 및 가공품의 평균 섭취량은 0.67 g/kg b.w./day로 조사되었다.

이들 식품 중 benzo(a)pyrene 등 총 PAHs 함량 결과와 1인 1일 평균 섭취량을 토대로 산출한 우리나라국민이 이들 식품을 통해 섭취하는 1일 PAHs 섭취량은 0.15 ng/kg b.w./day, benzo(a)pyrene 섭취량은 0.034 ng/kg b.w./day으로(표 14) 이는 스페인(PAHs 28.8 ng, benzo(a)pyrene 1.8 ng)<sup>67)</sup>, 영국(PAHs 0.39 ng, benzo(a)pyrene 0.038 ng)<sup>68)</sup>, 독일(PAHs 0.16 ng, benzo(a)pyrene 0.011 ng)<sup>69)</sup> 국민이 이들 식품을 통해 섭취하는 1일 PAHs 섭취량에 비해 낮은 수준이었다.

본 연구에서의 대상 시료인 어패류 및 그 가공품은 우리나라 국민건강·영양조사에 의하면 섭취량이 전체 식품 섭취량의 약 4%를 차지하며 8종 PAHs 총 평균함량은 0.23 ng/g이었다.

어패류(raw food)의 PAHs 실태조는 오염된 해안과 같은 특정지역을 대상으로 한 문헌이 다수를 차지하며<sup>65,70)</sup> 이러한 연구는 국내에서 유통되고 있는 어패류의 평균 PAHs 함량 자료가 먼저 조사되어야 하며 이를 바탕으로 굽기, 볶기 등의 조리과정 중 생성되는 PAHs 함량 변화를 연구할 수 있다.<sup>71,72)</sup>

**Table 19. PAHs intakes from fish, shellfish and their processed products.**

Concentration of Benzo( <i>a</i> )pyrene (ng/g)Portal	0.05
Concentration of PAHs (ng/g)	0.23
Daily intakes of fish, shellfish and their products (g/kg b.w./day)	0.67
Daily intakes of Benzo( <i>a</i> )pyrene from fish, shellfish and their products (ng/kg b.w./day)	0.034
Daily intakes of PAHs from fish, shellfish and their products (ng/kg b.w./day)	0.15

#### IV. 국내 유통 식품 중 PAHs 위해성평가

본 연구에서는 국내 유통 중인 식품을 통한 PAHs의 인체노출량을 파악하고 발암성 독성자료를 활용한 인체유해영향 발생여부를 판단하여 식품 중 PAHs의 위해성평가를 수행하고자 하였다.

국내 유통 식품을 대상으로 분석된 8종의 PAHs congener 각각에 대하여 발암성을 근거로 한 U.S.EPA의 TEFs(표. 17)를 적용한 TEQ 즉, benzo(a)pyrene 환산값을 구하여 표 20~24, 그림 25-29에 나타내었다.

육류, 식용유지, 곡류, 두류, 서류 등의 PAHs 자료는 기존에 국내에서 분석된 자료(ng/g)<sup>73~75)</sup>를 수집한 후 TEQ(ngTEQ/g)로 환산하였으며 어류, 패류, 채소류, 과일류 등의 PAHs 함량은 직접 분석한 자료를 TEQ로 환산하였다.

실제 식품 섭취를 통한 PAHs 인체노출평가를 위해 2001~2005년도의 수집·분석된 TEQ 자료 중 가공·조리되거나 날것으로 먹을 수 있는 식품을 선정하였으며 이들 식품에 대한 PAHs 함량, 19~64세 1일평균식품섭취량을 근거로 인체노출량을 계산하였으며 표 25에 나타내었다.

식품 중 PAHs 의 발암평가를 위한 인체노출량 (mg/kg b.w./day)

$$= \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\text{식품}_i \text{의 오염도(ngTEQ/g)} \times 19\sim 64\text{세 1일평균식품섭취량(g/day)}^* \times \text{노출기간(45년)}}{\text{체중(60kg)}^{**} \times \text{평균수명(73년)}^{***}} \right]$$

*i* 분석된 식품종류

\* 19~64세 평균 식품섭취량 (국민건강영양조사 보고서, 2001)

\*\* 평균체중 (한국표준과학연구원, 1998)

\*\*\* 한국인 평균 기대수명 (생명표, 1999)

**Table 20. Concentration of PAHs in meats and their processed products**

unit	ng/g								ngTEQ/g							
	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total
Ham	0.05	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.11	0.0005	0.0020	0.0010	0.0200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0235
Smoked ham	0.30	0.04	0.02	0.03	0.001	0.00	0.00	0.38	0.0030	0.0040	0.0020	0.0300	0.0010	0.0000	0.0000	0.0400
Bacon	0.17	0.09	0.14	0.07	0.25	0.27	0.08	1.07	0.0017	0.0090	0.0140	0.0700	0.2500	0.0027	0.0084	0.3558
Processed meat products	0.03	0.04	0.004	0.01	0.00	0.05	0.00	0.13	0.0003	0.0040	0.0004	0.0100	0.0000	0.0005	0.0000	0.0152
Sausage	0.14	0.07	0.03	0.07	0.003	0.02	0.00	0.34	0.0014	0.0070	0.0030	0.0700	0.0030	0.0002	0.0000	0.0846
Chicken, raw	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Roasted chicken	0.00	0.00	0.004	0.003	0.00	0.00	0.00	0.01	0.0000	0.0000	0.0004	0.0030	0.0000	0.0000	0.0000	0.0034
Charcoal-barbecued chicken	2.42	2.15	0.60	1.90	0.14	1.44	0.85	9.50	0.0242	0.2150	0.0595	1.9000	0.1400	0.0144	0.0854	2.4385
Wood-barbecued chicken	0.52	0.31	0.18	0.45	0.03	0.28	0.12	1.89	0.0052	0.0310	0.0180	0.4500	0.0300	0.0028	0.0122	0.5492
Beef, raw	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Pork, raw	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Charcoal-grilled beef	0.19	0.29	0.06	0.15	0.004	0.06	0.02	0.78	0.0019	0.0290	0.0060	0.1500	0.0040	0.0006	0.0023	0.1938
Charcoal-roasted beef	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.0000	0.0004	0.0010	0.0100	0.0000	0.0000	0.0000	0.0114
Charcoal-grilled pork	1.32	1.26	0.82	2.90	0.26	1.96	1.66	10.18	0.0132	0.1260	0.0820	2.9000	0.2600	0.0196	0.1655	3.5663
Charcoal-roasted pork	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.06	0.0002	0.0020	0.0010	0.0200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0232
Gas-roasted beef	0.01	0.01	0.002	0.003	0.00	0.00	0.00	0.03	0.0001	0.0010	0.0002	0.0030	0.0000	0.0000	0.0000	0.0043
Gas-roasted pork	0.01	0.01	0.003	0.004	0.00	0.00	0.00	0.03	0.0001	0.0010	0.0003	0.0040	0.0000	0.0000	0.0000	0.0054
Total Average	0.23	0.20	0.09	0.27	0.03	0.19	0.13	1.14	0.0023	0.0200	0.0090	0.2700	0.0300	0.0019	0.0132	0.3464

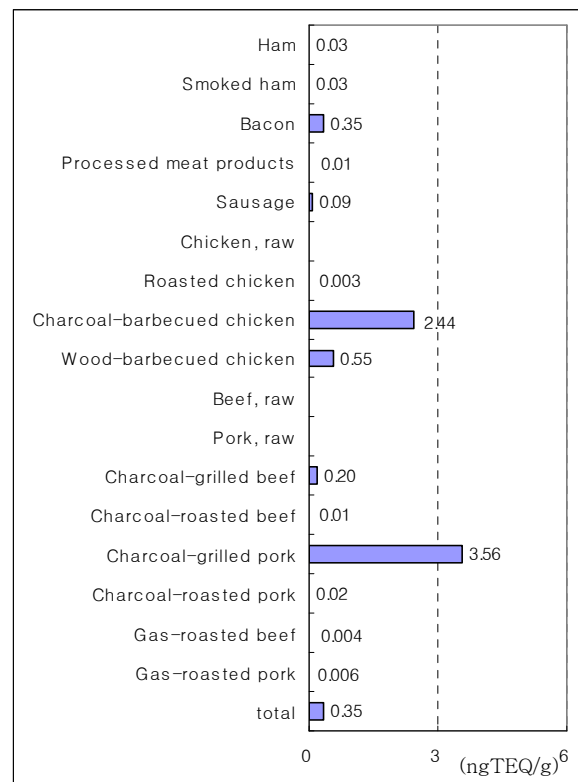
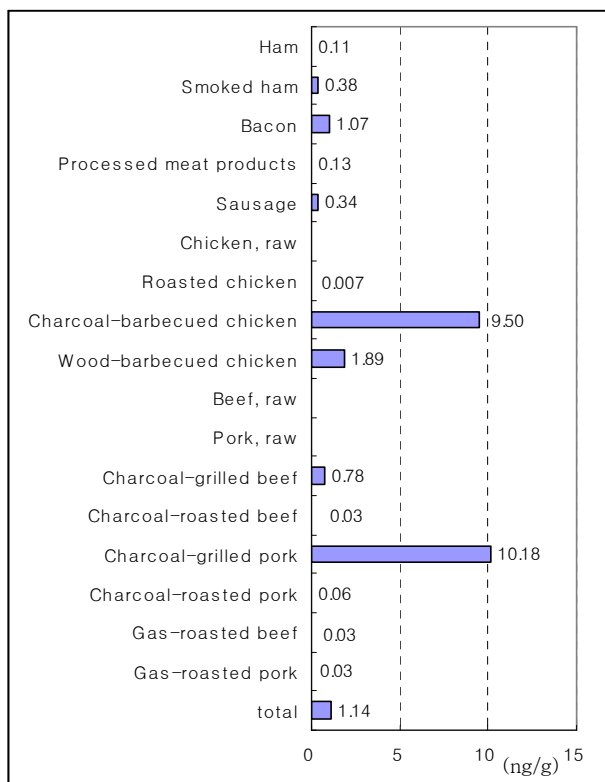


Fig. 25. Average levels of total PAHs in meats and their processed products.

**Table 21. Concentration of PAHs in edible vegetable oils**

unit	ng/g									ngTEQ/g								
	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total
Soybean oil	0.31	0.11	0.79	0.02	0.06	0.03	0.88	1.79	4.00	0.0310	0.0011	0.0790	0.0020	0.0600	0.0300	0.0088	0.1790	0.3909
Corn oil	1.01	1.74	0.64	0.27	0.72	0.21	0.17	1.00	5.78	0.1010	0.0174	0.0640	0.0270	0.7200	0.2100	0.0017	0.1000	1.2411
Rape seed oil	0.11	0.35	0.52	0.01	0.08	0.09	0.15	0.81	2.14	0.0110	0.0035	0.0520	0.0010	0.0800	0.0900	0.0015	0.0810	0.3200
Rice bran oil	0.27	0.30	0.61	0.20	0.46	0.25	0.82	0.12	3.03	0.0270	0.0030	0.0610	0.0200	0.4600	0.2500	0.0082	0.0120	0.8412
Sesame oil	0.68	1.66	0.70	0.28	0.55	0.10	0.33	0.73	5.03	0.0680	0.0166	0.0700	0.0280	0.5500	0.1000	0.0033	0.0730	0.9089
Perilla oil	0.77	0.62	0.57	0.27	0.35	0.07	0.10	0.39	3.15	0.0770	0.0062	0.0570	0.0270	0.3500	0.0700	0.0010	0.0390	0.6272
Safflower oil	0.10	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.09	0.22	0.0100	0.0000	0.0010	0.0010	0.0100	0.0000	0.0000	0.0090	0.0310
Sunflower oil	0.00	0.15	0.03	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	0.27	0.0000	0.0015	0.0030	0.0030	0.0500	0.0000	0.0000	0.0000	0.0575
Cottonseed oil	0.08	0.60	0.32	0.10	0.21	0.00	0.00	0.56	1.87	0.0080	0.0060	0.0320	0.0100	0.2100	0.0000	0.0000	0.0560	0.3220
Peanut oil	0.18	0.25	0.14	0.11	0.18	0.35	0.00	0.00	1.19	0.0180	0.0025	0.0140	0.0110	0.1800	0.3500	0.0000	0.0000	0.5755
Olive oil	0.52	1.00	0.13	0.08	0.16	0.09	0.04	0.01	2.04	0.0520	0.0100	0.0130	0.0080	0.1600	0.0900	0.0004	0.0010	0.3344
Pala oil	0.24	0.06	0.19	0.11	0.16	0.00	0.00	0.00	0.76	0.0240	0.0006	0.0190	0.0110	0.1600	0.0000	0.0000	0.0000	0.2146
Coconut oil	1.29	2.82	3.71	1.60	2.35	1.44	0.20	0.04	13.45	0.1290	0.0282	0.3710	0.1600	2.3500	1.4400	0.0020	0.0040	4.4842
Mixed edible oil	0.69	0.72	0.37	0.19	0.39	0.00	0.66	0.51	3.53	0.0690	0.0072	0.0370	0.0190	0.3900	0.0000	0.0066	0.0510	0.5798
Shortening	0.15	0.00	0.34	0.00	0.00	0.41	0.59	0.00	1.49	0.0150	0.0000	0.0340	0.0000	0.0000	0.4100	0.0059	0.0000	0.4649
Margarine	0.30	0.63	0.54	0.10	0.21	0.00	0.18	0.23	2.17	0.0300	0.0063	0.0540	0.0100	0.2100	0.0000	0.0018	0.0230	0.3351
Red pepper seed oil	1.87	2.64	1.00	0.36	0.93	0.71	0.83	0.35	8.69	0.1870	0.0264	0.1000	0.0360	0.9300	0.7100	0.0083	0.0350	2.0327
Other edible fat and oil	0.98	1.38	0.24	0.12	0.50	0.03	0.19	0.18	3.63	0.0980	0.0138	0.0240	0.0120	0.5000	0.0300	0.0019	0.0180	0.6977
Processed fat and oil	0.37	0.18	0.55	0.35	0.11	0.00	1.46	1.64	4.66	0.0370	0.0018	0.0550	0.0350	0.1100	0.0000	0.0146	0.1640	0.4174
Total Average	0.53	0.82	0.50	0.18	0.35	0.16	0.31	0.44	3.29	0.0530	0.0082	0.0500	0.0180	0.3500	0.1600	0.0031	0.0440	0.6863

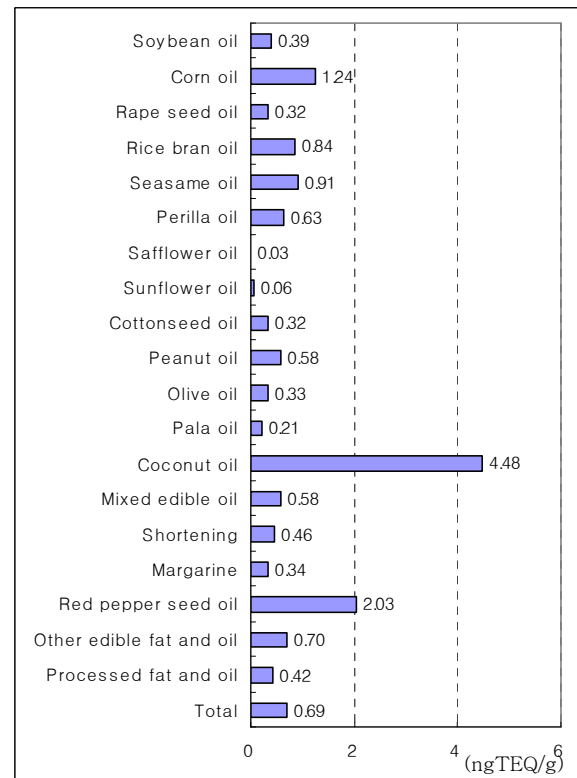
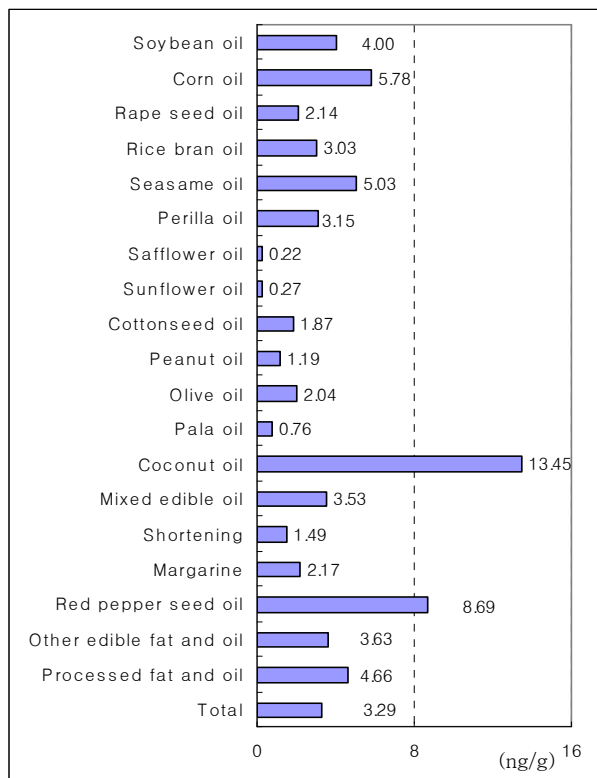


Fig. 26. Average levels of total PAHs in edible vegetable oils.

**Table 22. Concentration of PAHs in cereals, pulses, potatoes and their processed products**

unit	ng/g									ngTEQ/g								
	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total
Rice	0.23	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.0230	0.0019	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0249
Glutinous rice	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Instant boiled rice	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Rice cakes	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Barley	0.08	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.13	0.0080	0.0000	0.0020	0.0000	0.0200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0300
Corn	0.06	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.0060	0.0011	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0071
Breakfast cereals	0.00	0.00	0.02	0.00	0.05	0.00	4.94	1.10	6.10	0.0000	0.0000	0.0020	0.0000	0.0500	0.0000	0.0494	0.1100	0.2114
Wheat flour	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Dried confectioneries	0.45	0.19	0.12	0.03	0.27	0.86	1.08	0.27	3.25	0.0450	0.0019	0.0120	0.0030	0.2700	0.8600	0.0108	0.0270	1.2297
Noodles	0.87	0.59	0.41	0.25	0.47	0.07	0.08	0.08	2.80	0.0870	0.0059	0.0410	0.0250	0.4700	0.0700	0.0008	0.0080	0.7077
Instant noodles	0.01	0.00	0.05	0.01	0.08	0.44	1.09	0.30	1.98	0.0010	0.0000	0.0050	0.0010	0.0800	0.4400	0.0109	0.0300	0.5679
Pasta	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Loaf bread	0.08	0.28	0.19	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.63	0.0080	0.0028	0.0190	0.0080	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0378
Cakes	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010
Pizza	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Frozen pizza	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.0000	0.0000	0.0030	0.0020	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0050
Hamburger	0.63	0.12	0.23	0.12	0.50	0.10	0.04	0.08	1.81	0.0630	0.0012	0.0230	0.0120	0.5000	0.1000	0.0004	0.0080	0.7076
Sweet potatoes	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.74	0.00	0.20	0.99	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0600	0.7400	0.0000	0.0200	0.8200
Pulses	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.15	0.25	0.0070	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0150	0.0224
Bean curd (Tofu)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Potatoes	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
French fries	0.09	0.23	0.09	0.00	0.05	0.11	0.16	0.19	0.93	0.0090	0.0023	0.0090	0.0000	0.0500	0.1100	0.0016	0.0190	0.2009
Potato chips	0.05	0.08	0.03	0.01	0.08	0.53	1.15	0.31	2.25	0.0050	0.0008	0.0030	0.0010	0.0800	0.5300	0.0115	0.0310	0.6623
Chinese noodles	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.0000	0.0000	0.0000	0.0020	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0020
Total Average	0.13	0.08	0.06	0.03	0.08	0.15	0.45	0.14	1.11	0.0130	0.0008	0.0060	0.0030	0.0800	0.1500	0.0045	0.0140	0.2713

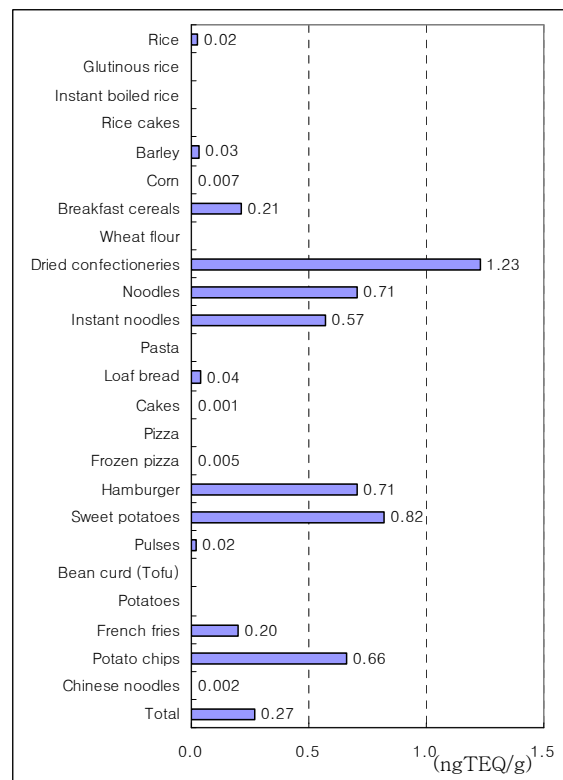
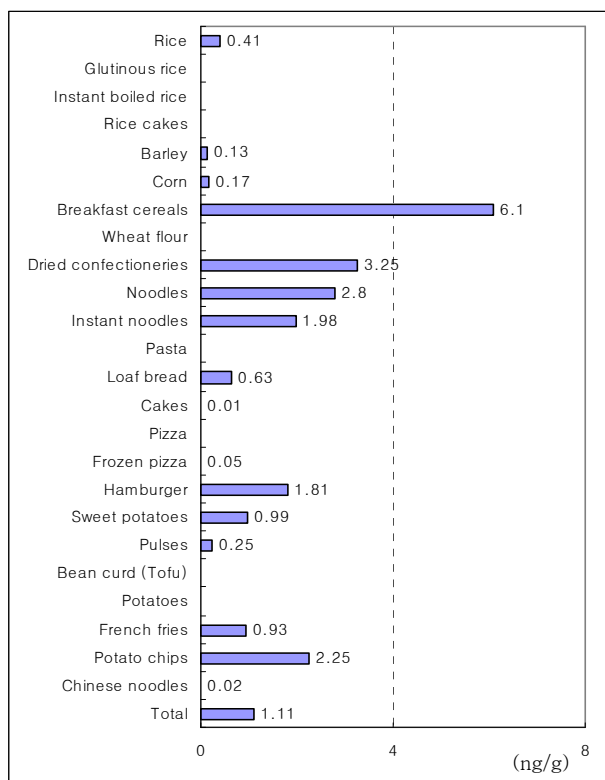


Fig. 27. Average levels of total PAHs in cereals, pulses, potatoes and their processed products.

**Table 23. Concentration of PAHs in fish, shellfish and their processed products**

unit	ng/g									ngTEQ/g								
	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total
Squid	0.00	0.00	0.00	0.00	0.56	0.05	0.00	0.00	0.61	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5600	0.0500	0.0000	0.0000	0.6100
Alaska Pollack	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010
Mackerel	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Yellow Croaker	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.0000	0.0000	0.0090	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0090
Anchovy	0.00	0.00	0.01	0.01	0.03	0.00	0.02	0.65	0.72	0.0000	0.0000	0.0010	0.0010	0.0300	0.0000	0.0002	0.0650	0.0972
Tuna	0.00	0.00	0.00	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57	0.0000	0.0000	0.0000	0.0570	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0570
Hair Tail	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0210
Flatfish	0.00	0.00	0.00	0.1	0.07	0.00	0.00	0.00	0.16	0.0000	0.0000	0.0000	0.0100	0.0700	0.0000	0.0000	0.0000	0.0800
Spanish Mackerel	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.001	0.00	0.00	0.001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000	0.0010
Pacific Saury	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.76	0.76	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0760	0.0760
Pacific Cod	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.04	0.00	0.00	0.11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0030	0.0300	0.0400	0.0000	0.0000	0.0730
Herring	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Short-necked Clam	0.00	0.21	0.32	0.19	0.28	0.00	0.00	0.00	1.01	0.0000	0.0021	0.0320	0.0190	0.2800	0.0000	0.0000	0.0000	0.3331
Oyster	0.00	0.00	0.16	0.3	0.07	0.00	0.00	0.00	0.54	0.0000	0.0000	0.0160	0.0300	0.0700	0.0000	0.0000	0.0000	0.1160
Granulated Ark	0.00	0.00	0.21	0.08	0.02	0.00	0.00	0.00	0.31	0.0000	0.0000	0.0210	0.0080	0.0200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0490
Kind of Clam	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Sea Mussel	0.00	0.00	0.40	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.0000	0.0000	0.0400	0.0050	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0450
Mackerel Can	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Tuna Can	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Saury Can	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Pollack Slice	0.00	0.00	0.00	0.17	0.2	0.00	0.00	0.00	0.38	0.0000	0.0000	0.0000	0.1700	0.2000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3800
Whelk Can	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Dried File Fish Fillet	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.0000	0.0000	0.0020	0.0010	0.0100	0.0000	0.0000	0.0000	0.0130
Squid Slice	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.0000	0.0000	0.0000	0.0040	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0040
Total Average	0.00	0.01	0.04	0.07	0.05	0.004	0.0008	0.06	0.23	0.0000	0.0001	0.0040	0.0070	0.0500	0.0040	0.0000	0.0060	0.0711

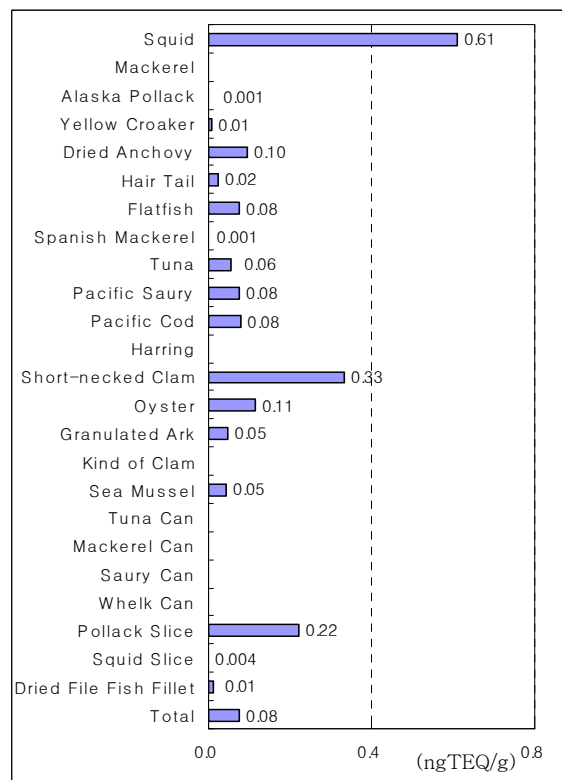
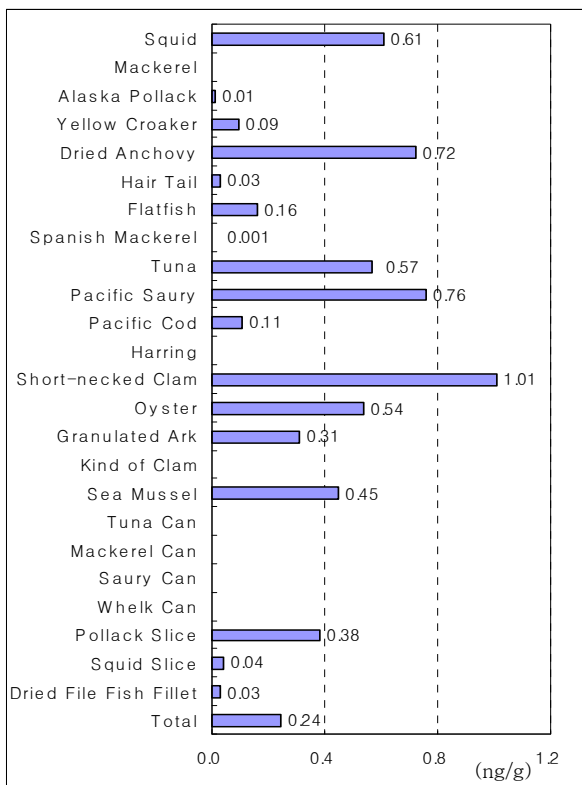
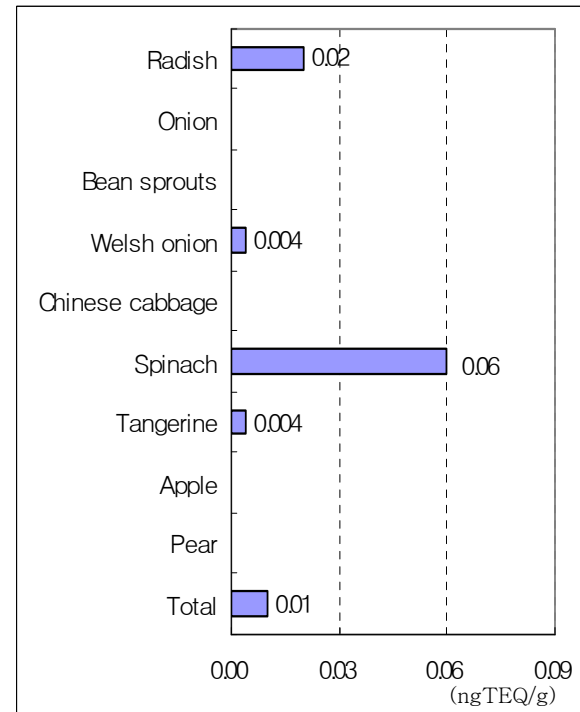
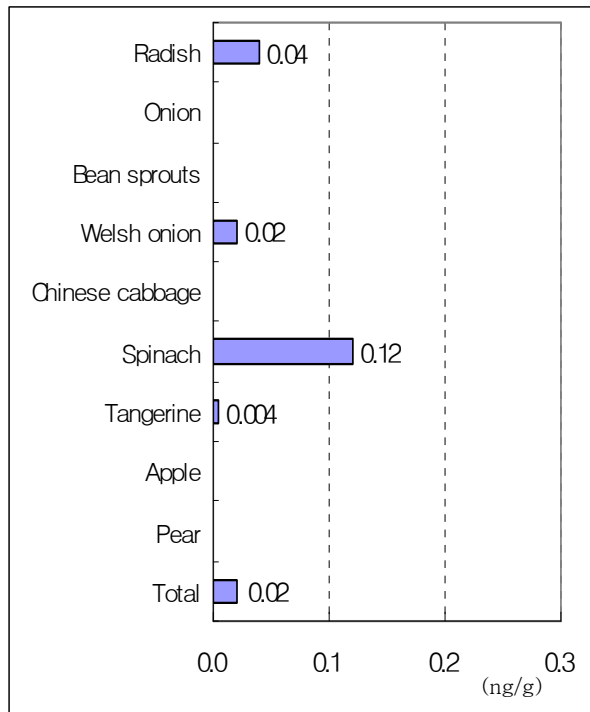


Fig. 28. Average levels of total PAHs in fish, shellfish and their processed products.

**Table 24. Concentration of PAHs in vegetables and fruits**

unit	ng/g									ngTEQ/g								
	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Total
Radish	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.04	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0200	0.0000	0.00019	0.0000	0.0202
Onion	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Bean sprouts	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Welsh onion	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0037	0.0000	0.00014	0.0000	0.0038
Chinese cabbage	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Spinach	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	0.12	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0568	0.0000	0.0006	0.0000	0.0574
Tangerine	0.00	0.00	0.00	0.00	0.004	0.00	0.00	0.00	0.004	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.004	0.0000	0.0000	0.0000	0.0040
Apple	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Pear	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Total Average	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0141	0.0000	0.0002	0.0000	0.0095



**Fig. 29. Average levels of total PAHs in vegetables and fruits.**

**Table 25. Estimation of average daily intake for PAHs in foods**

	Food	Concentration (ngTEQ/g)	Daily consumption(g)	Average daily dose (mg/kg b.w./day)
Meats	Ham	0.0318	1.9	$6.21 \times 10^{-10}$
	Smoked ham			
	Bacon	0.3558	0.1	$3.66 \times 10^{-10}$
	Sausage	0.0846	0.5	$4.35 \times 10^{-10}$
	Roasted chicken	0.9970	13.2	$1.35 \times 10^{-7}$
	Charcoal-barbecued chicken			
	Wood-barbecued chicken			
	Charcoal-grilled beef	0.0698	26.7	$1.91 \times 10^{-8}$
	Charcoal-roasted beef			
	Gas-roasted beef			
Charcoal-grilled pork	1.1983	35.3	$4.35 \times 10^{-7}$	
Charcoal-roasted pork				
Gas-roasted pork				
Vegetable oils	Soybean oil	0.3909	3.8	$1.53 \times 10^{-8}$
	Corn oil	1.2411	0.4	$5.10 \times 10^{-9}$
	Sesame oil	0.9089	1.9	$1.77 \times 10^{-8}$
	Perilla oil	0.6272	0.1	$6.44 \times 10^{-10}$
Cereals	Rice cakes	0.0000	11.1	0
	Breakfast cereals	0.2114	0.3	$6.52 \times 10^{-10}$
	Dried confectioneries	1.2297	0.6	$7.58 \times 10^{-9}$
	Instant noodles	0.5679	15.6	$9.10 \times 10^{-8}$
	Loaf bread	0.0378	2.8	$1.09 \times 10^{-9}$
	Cakes	0.0010	0.8	$8.22 \times 10^{-12}$
	Pizza	0.0000	1.7	0
	Hamburger	0.7076	3.4	$2.47 \times 10^{-8}$
	Pulses	Bean curd (Tofu)	0.0000	28.1
Potatoes	Sweet potatoes	0.8200	6.4	$5.39 \times 10^{-8}$
	French fries	0.4316	0.4	$1.77 \times 10^{-9}$
	Potato chips			
Fish	Anchovy	0.0972	0.3	$3.00 \times 10^{-10}$
	Tuna	0.0570	1.4	$8.20 \times 10^{-10}$
	Flatfish	0.0800	2.2	$1.81 \times 10^{-9}$
	Tuna Can	0.0000	1.7	0
	Pollack Slice	0.3800	1.3	$5.08 \times 10^{-9}$
	Dried File Fish Fillet	0.0130	0.3	$4.00 \times 10^{-11}$
	Squid Slice	0.0040	1.0	$4.10 \times 10^{-11}$
Shellfish	Oyster	0.1160	1.5	$1.79 \times 10^{-9}$
Vegetables	Radish	0.0202	34.8	$7.22 \times 10^{-9}$
	Onion	0.0000	18.0	0
	Bean sprouts	0.0000	18.2	0
	Welsh onion	0.0038	14.4	$5.62 \times 10^{-10}$
	Chinese cabbage	0.0000	14.0	0
	Spinach	0.0574	12.8	$7.55 \times 10^{-9}$
Fruits	Tangerine	0.0040	81.4	$3.35 \times 10^{-9}$
	Apple	0.0000	36.0	0
	Pear	0.0000	27.0	0
Total			421.4	$8.38 \times 10^{-7}$

식품을 통한 PAHs의 인체노출로부터 발생할 수 있는 초과발암위해도 계산을 위하여 PAHs의 대표독성물질인 benzo(a)pyrene의 발암력(cancer potency)을 활용하였다. 즉, 초과발암위해도 산출을 위하여 U.S.EPA에서 위상부암 발생에 근거하여 제시한 benzo(a)pyrene의 발암력  $7.3(\text{mg}/\text{kg b.w./day})^{-1}$ 를 활용하였다. 이 값은 Neal와 Rigdon (1967), Rabstein 등 (1973), Brune 등 (1981)의 발암성 실험을 근거로 forestomach tumor 발생에 대한 각 실험의 발암력을 산출평균한 값이다.

발암평가를 위해 평생 여러가지 식품의 섭취로 인한 PAHs의 동시노출에 기인된 초과발암위해도는 다음과 같은 방법으로 산출하였다.

$$\begin{aligned} \text{초과발암위해도} &= \text{1일 평균인체노출량(average daily dose mg/kg b.w./day)} \\ &\times \text{발암력(mg/kg b.w./day)}^{-1} \end{aligned}$$

식품을 통한 PAHs 노출에 기인된 초과발암위해도는 U.S.EPA의 TEFs에 근거한 경우  $6.11 \times 10^{-6}$ 으로 계산되었다. 이 같은 수치는 우리나라 사람들이 이들 식품을 통해 나타날 수 있는 PAHs에 대한 초과발암위해도가 100만명 당 6명 정도의 수준임을 의미한다.

일반적으로 인체발암물질의 경우 안전관리 초과발암위해도의 목표치를 100만명 당 1명 수준( $1 \times 10^{-6}$ )으로, 인체발암가능물질의 경우는 10만명 당 1명 수준( $1 \times 10^{-5}$ )으로 고려하고 있어 현재 우리나라 성인그룹의 식생활을 통한 PAHs 노출에 기인된 초과발암위해도  $6.11 \times 10^{-6}$ 는  $1 \times 10^{-5}$  이하로서 우려되는 수준은 아닌 것으로 판단된다.

또한 성인 1일 평균인체노출량  $8.38 \times 10^{-7} \text{ mg}/\text{kg b.w./day}$ 의 약 52%를 차지하는 돼지고기(석쇠나 불판에서 가열 조리)와 약 16%를 차지한 통닭(전기나 숯불 등에서 가열 조리)등 주요 노출 기여식품에 대한 정보를 국민들에게 전달하고 개인 노출을 조절할 수 있는 안전 관리 정보로의 활용이 가능할 것으로 사료된다.

## V. 결 론

어패류 중 PAHs 실태 조사를 위해 알칼리분해 시간에 따른 분해효율, 추출용매에 따른 액-액 추출효율, Sep-Pak florisol cartridge의 용출량에 따른 정제효율, GC/MSD와 HPLC/FLD 분석조건 등의 비교 실험을 통하여 최적의 분석방법을 확립하였다.

확립된 분석방법으로 어패류 및 그 가공품 중 PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 다환방향족탄화수소) 오염실태 파악을 위하여 서울·춘천·대전·광주·부산의 5대 도시 시장에서 어류 12종, 패류 5종, 가공식품 7종 총 205건을 채취하였다.

균질화된 시료를 알칼리 분해하여 *n*-hexane으로 추출하고 증류수로 세척한 후 Sep-Pak florisol cartridge로 정제하여 HPLC/FLD로 동시 정량 분석하였다. 각각의 PAHs에 대한 회수율은 약 90~106%였으며 검출한계는 PAHs에 따라 차이는 있으나 0.002~0.5 ng/g 수준이었다.

어패류 및 그 가공품 중 8가지 총 PAHs의 평균 함량은 0.23 ng/g이었으며 개별 평균 PAHs 함량은 benzo(*a*)anthracene 불검출, chrysene 0.01 ng/g, benzo(*b*)fluoranthene 0.04 ng/g, benzo(*k*)fluoranthene 0.07 ng/g, benzo(*a*)pyrene 0.05 ng/g, dibenzo(*a,h*)anthracene 0.004 ng/g, benzo(*g,h,i*)perylene 0.0008 ng/g, indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene 0.06 ng/g이었다.

우리나라 국민이 이들 식품을 통해 섭취하는 1일 PAHs 섭취량은 0.15 ng/kg b.w./day, 벤조피렌 섭취량은 0.034 ng/kg b.w./day이었으며 이 수준은 다른 나라에서 보고된 결과에 비해 낮은 수준이었다.

또한, 식품을 통한 위해성평가를 위해서 국내에서 분석된 육류, 식용유지, 곡류, 두류, 서류 등의 오염도자료, 본 연구에서 분석한 어패류, 채소류, 과일류 오염도 자료 및 국민건강영양조사보고서에 제시된 1일 성인(19~64세)

식품섭취량을 적용하여 총인체노출량을 산출하였다. 인체노출평가지 활용된 오염도자료는 congener별로 수집하였으며 총 PAHs의 오염도를 benzo(a)pyrene 독성상응값으로 환산하였다. 식품을 통한 총 인체노출량은 U.S.EPA에서 제시한 TEFs(Toxic Equivalency Factors) 환산의 경우  $8.38 \times 10^{-7}$  mg/kg b.w./day였으며 위상부암 발생에 근거한 benzo(a)pyrene의 발암력( $Q_1^*$ ,  $7.3$  (mg/kg b.w./day)<sup>-1</sup>)을 활용한 결과  $6.11 \times 10^{-6}$ 의 초과발암위해도를 나타내었다. 이는 100만명 당 6명의 위상부암 발생위해가능성을 의미하며,  $1 \times 10^{-5}$  이하로서 우려되는 수준은 아닌 것으로 판단되었다.

본 연구의 결과로서 어패류 및 가공품 중 PAHs에 대한 분석법 확립, 국내 유통 식품의 오염실태조사 그리고 실제 식품섭취를 통한 PAHs의 인체위해성 평가는 식품 중 PAHs의 관리 대책 수립 및 식품의 안전 관리를 위한 정책의 기초 자료로 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌

1. U.S. EPA, *U.S. EPA METHOD 610-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, **1999**.
2. Dabestani, R.; Ivanov, I. N. *Photochem. Photobiol.*, **1999**, *41*, 10.
3. Vo-Dinh, T.; Fetzer, J.; Campiglia, A.D. *Talanta*, **1998**, *47*, 943.
4. European Commission, *Opinion of the scientific committee on food in the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food*, SCF/CS/CNTM/ PAH/29 Final, 4 December, **2002**.
5. IARC, *IARC Monographs in the evaluation of carcinogenic risks to humans*, **1987**.
6. Jongeneelen, F. J.; Anzion, R. B.; Henderson, D. T., *J. Chromatogra.*, **1987**, *413*, 227.
7. Levin, W.; Wood, A. W.; Yagi, H.; Dansette, P. M.; Jerina, D. M.; Conney, A. H. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **1976**, *7*, 243.
8. Jay, H. I.; Wiliam, J. B.; Franco, R.; Robert, F.; Charles, R. G.; Michael, K.; Dietrich, S.; Giuseppe, V., *Int. J. Cancer*, **1984**, *33*, 569.
9. Mahmooda, S. K.; Marshall, W. A.; *Cancer Res.*, **1984**, *44*, 97.
10. Agency for Toxic Substances and Disease Registry(ATSDR), *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)*, U. S. Department of health and human services, public health service, **1995**.
11. Thanker, D.; Yagi, H.; Nordqvist, M.; Lehr, R.; Levin, W.; Wood, A.; Chang, R.; Conney, A., *Polycyclic aromatic hydrocarbons and carcinogenesis*, New York Academic Press, **1982**.
12. Amin, S.; Hussain, N.; Balanikas, G.; *Cancer Lett.*, **1985**, *26*, 343.
13. Guilen, M. D.; Sopelana, P.; Partearroyo, M. A., *Reviews on*

- environmental health*, **1997**, *12(3)*, 133.
14. Klaassen, C. D., *Casarett and Doull's Toxicology, The Basic Science of Poisons*, New York, **2001**.
  15. Gelboin, H. V., *Physicol review*, **1980**, *60*, 1107.
  16. Yang, S. K.; McCourt, D. W.; Lentz, J. C.; Gelboin, H. V., *Science*, **1977**, *196*, 1199.
  17. Juan, C., *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, *31*, 3551.
  18. Dong, A., *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, *29*, 2504.
  19. Lee, W.; Hong, J. E.; Park, S. J.; Pyo, H. S.; Kim, I. H., *Korean Anal. Sci. & Tech.*, **1998**, *11(5)*, 321.
  20. Pyo, H. S.; Hong, J. E.; Lee, K. J. S.; Park, J.; Lee, W., *Korean Anal. Sci. & Tech.*, **2000**, *13(4)*, 453.
  21. Yan, C.; Daddo, R.; Zare, R. N., *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 2026.
  22. Gerbino, T. C.; Castello, G.; Pettinati, U., *J. Chromatogr.*, **1993**, *634*, 338.
  23. Lopez-Avila, V.; Baker, K.; Milanes, J.; Beckert, W. F., *J. AOAC Int.*, **1993**, *76*, 864.
  24. Moller, M.; Alfheim, I., *Environ Sci. & Technol.*, **1982**, *16*, 221.
  25. Ritche, B. E.; Jones, B. A.; Ezzell, J. L.; Porter, N. L.; Advalovic, N.; Pohl, C., *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 1033.
  26. David, M. D.; Seiber, J. N., *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 1033.
  27. Oastdsky, T. S.; Grob, R. L.; Synder, J. L.; McNally, M., *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 596.
  28. Hawthorne, S. B., *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 633A.
  29. Kicinski, H. G.; Adamel, S.; Kettrup, A., *Chromatographia*, **1989**, *28*, 203.

30. Garrigues, P.; Bellocq, J., *J. High Resolut. chromatogr.*, **1989**, *12*, 400.
31. Leeming, R.; Maher, W., *Org. Geochem.*, **1990**, *15*, 469.
32. Pyo, H. S.; Park, S. J., *Analysis Science & Technology*, **2000**, *13(6)*, 89A.
33. Pyo, H. S.; Park, S. J.; Kwon, O. S., *Analysis Science & Technology*, **2001**, *14(1)*, 1A.
34. Pyo, H. S.; Park, S. J.; Ryu, J. C.; Kwon, O. S., *Analysis Science & Technology*, **2001**, *14(2)*, 25A.
35. Hemond, H. F.; Fechner, E. J., *Chemical Fate and Transport in the Environment*, Academic press, Inc., CA, USA, **1994**.
36. TMES Plus II System, Knowledge Bases for Healthcare, Safety & Environment, Micromedex, Inc.
37. <http://www.epa.gov/OST/Tools/dwstds-s.html> US EPA, *Drinking Water Regulation and health Advisories*, EPA 822-B-96-002, **1996**.
38. IARC, *Monographs on the evaluation of the carcinogenic Risk of chemicals to human*, **1986**, *40*, 207.
39. IARC, *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to human*, volume 33, **1984**.
40. IARC, *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to human*, volume 34, **1984**.
41. IARC, *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to human*, volume 35, **1985**.
42. IARC, *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to human*, volume 1-42, **1987**.
43. Tomes plus 1998-1999 CD, Micro Medex, Inc.
44. Cal Tox (ver. 2.0.5), *Eight Compartment Multimedia Exposure Model*,

- University of California, **1994**.
45. Exposure Factors Handbook(EHF), US EPA-ORD, *National Center for Environmental Assessment*, Feb, **1999**.
  46. Crystal Ball Pro Release Notes Version 4.0e, *Decisioneering, Inc.* April, **1998**.
  47. Barnes, D. G.; Dourson, M., *Regul. Toxicol. Pharmacol*, **1988**, 8, 471.
  48. Anderson, E. L.; Carcinogen assessment group of the U. S. EPA, *Risk analysis*, **1983**, 3(4), 277.
  49. U. S. EPA, *Guidelines for carcinogen risk assessment*, Federal Register, **1988**, 51(185), 33992.
  50. Albert, R. E.; Train, R. E.; Anderson, E., *J. Natl. Cancer Inst.*, **1977**, 58, 1537.
  51. Garcia Falcon, M. S.; Gonzalez Amigo, S.; Large Yusty, M. A.; Simal Lazano, J., *Food Additives and contaminants*, **1999**, 16(1), 9.
  52. Šimko, P., *J. Chromatography B*, **2002**, 770, 3.
  53. Barranco, A.; Alonso-Salces, R. M.; Bakkali, A.; Berrueta, L. A.; Gallo, B.; Vicente, F.; Sarobe, M., *J. Chromatogr. A*, **2003**, 988, 33.
  54. <http://www.inspection.gc.ca/english/fssa/invenq/inform/20011005apple.shtml>  
Canada, *Information to importers of olive pomace oil*, **2004**.
  55. Korea Food & Drug Administration, *Korea Food Additives Code*, Seoul, Korea, **2004**.
  56. Gerasimenko, V. A.; Nabivach, V. H., *J. Chromatogr.*, **1990**, 498, 357.
  57. Childer, J. W.; Wilson, N. K.; Barbour, R. K., *Appl. spectrosc.*, **1989**, 43, 1344.
  58. Seym, M.; Parlar, H., *Toxicol. Environ. chem.*, **1991**, 31/32, 227.
  59. Lebo, J. A.; Zajicek, J. L.; Schwartz, T. R.; Smith, L. M.; Beasley, M. P., *J. Assoc. off. Anal. chem.*, **1991**, 74, 538.

60. U.S. EPA, *U.S. EPA METHOD TO-13A Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, **1999**.
61. Ministry of Health & Welfare, *Report on 2001 National Health and Nutrition Survey*, Seoul, Korea, **2002**.
62. Pendoley, K., *Marine Pollution Bulletin*, **1992**, *24*, 210.
63. Takatsuki, K.; Suzuki, S.; Sato, N.; Ushizawa, I., *J. ASSOC. OFF. ANAL. CHEM.*, **1985**, *68(15)*, 945.
64. U.S. Department of Health and Human Services, *Toxicological Profiles for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, **1995**.
65. Vives, I.; Grimalt, J. O.; Fernandez, P.; Rosseland, B., *Science of the Total Environment*, **2004**, *324*, 67.
66. Law, R. J.; Whinnett, J. A., *Marine Pollution Bull.*, **1992**, *24(11)*, 550.
67. Gemma, F.; Jose, L. D.; Juan, M. L.; Angel, T.; Conrad, C.; Lutz, M., *Journal of Food Protection*, **2003**, *66(12)*, 2325.
68. U.K. Foodstandard, *PAHs in the UK Diet*, **2002**.
69. de Vos, R. H.; van Dokkum, W.; Schouten,; de Jong-Berkhout, A. P., *Food Chem. Toxicol.*, **1990**, *28*, 263.
70. Noh, I.; Lee, K. S., *Korea. Bull. Mar. Sci. & Tech.*, **2000**, *9*, 121.
71. Mary, E.; Zabik, A. B.; Matthew, J. Z.; Robert, W.; Humphrey, H., *Food chemistry*, **1996**, *55(3)*, 231.
72. William, L., *Mutation Research*, **1991**, *259*, 251.
73. Kim, M. C.; Kown, K. S.; Kim, M.; Chung, S. Y.; Park, S. K.; Lee, Y. D.; Yun, H. K.; Kim, J. S.; Chung, T. Y.; Kim, Y. A.; Kim, C. M., *The Annual of NITR*, **2001**, *3*, 451.
74. Lee, J. O.; Sho, Y. S.; Kim, M.; Chung, S. Y.; Park, S. K.; Lee, Y. D.; Yun, H. K.; Kim, J. S.; Lee, M. J.; Kim, C. M., *The Annual of NITR*,

**2002**, 4, 133.

75. Lee, J. O.; Sho, Y. S.; Kim, M.; Chung, S. Y.; Park, S. K.; Hu, S. J.; Yun, H. K.; Kim, J. S.; Eom, J. Y.; Kim, M. C., *The Annual of NITR*, **2003**, 5, 167.

## ***Abstract***

### ***Carcinogenic Risk Assessment and Comparison of Contamination Pattern by Construction of Analytical Method of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods***

*Hu Soo Jung*

*Department of Chemistry*

*Sung Shin Women's University*

*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) contamination arises from several sources including processing of food(smoking, direct drying, cooking) and environmental contamination of air, water, or soil, the later being considered as the most important. Although many studies on PAHs in foods have been conducted in other countries, little has been done in Korea.*

*In this study, to establish the analytical method for PAHs in fish and shellfish, alkali digestion time, extraction solvents, elution volume of florisil cartridge for clean-up, operating conditions of GC/MSD and HPLC/FLD have been optimized.*

*The following concentrations of some PAHs were investigated ; [benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene] in fish(n=120), shellfish(n=50) and their processed products(n=35). Constructed analysis method and performed risk assessment*

were used to provide actual current data for Korea.

The food samples were purchased at the local markets in Seoul, Chuncheon, Daejeon, Kwangju and Pusan. The samples were squid, mackerel, alaska pollack, yellow croaker, hair tail, flatfish, spanish mackerel, tuna, pacific saury, pacific cod, herring, short-necked clam, oyster, granulated ark, kind of clam, sea mussel, tuna can, mackerel can, saury can, whelk can, pollack slice, squid slice, and dried file fish fillet.

The methodology involved saponification and extraction with *n*-hexane, clean-up on Sep-Pak florisil cartridges and determination by HPLC/FLD(High Performance Liquid Chromatography/Fluorescence Detector). Overall method recoveries for 8 PAHs spiked into these products ranged from 90 to 106%. The mean level of the following PAHs were determined ; benzo(*a*)anthracene, chrysene, benzo(*b*)fluoranthene, benzo(*k*)fluoranthene, benzo(*a*)pyrene, dibenzo(*a,h*)anthracene, benzo(*g,h,i*)perylene and indeno(1,2,3-*c,d*)pyrene in fish, shellfish and their products was N.D., 0.01, 0.04, 0.07, 0.05, 0.004, 0.0008 and 0.06 ng/g, respectively. The results were similar to those reported by other countries.

This study used both TEFs(Toxic Equivalency Factors) proposed by U.S.EPA for carcinogenic effects and was executed to identify cumulative dietary risk due to PAHs that can be exposed through food ingestion. Exposure should be calculated food ingestion, the average body weight for 19-64 yrs and average consumed values from report on national health and nutrition survey was used. The estimated average daily intake of PAHs was  $8.38 \times 10^{-7}$  mg/kg b.w./day for carcinogenic effects. The dietary excess cancer risk estimated using cancer potency of benzo(*a*)pyrene as  $7.3(\text{mg/kg b.w./day})^{-1}$  was  $6.11 \times 10^{-6}$ .

## 감사의 글

이른 아침 얼굴을 스치는 바람, 햇살 그리고 풀내음...

가끔, 시간 여유가 있을 때 드는 생각이 있습니다.

‘감사하고 행복하다...

내 주위의 모든 사람들 때문에...’

논문이 완성되기까지 세심한 지도와 깊은 관심으로 이끌어 주신 유은아 교수님께 깊은 감사드립니다. 그리고 논문심사를 위해 어렵게 시간을 내주신 정미원 교수님, 박성순 교수님, 채영주 박사님께도 감사드립니다.

또한, 과일로 바쁘신 와중에도 논문지도와 심사를 해주신 이효민 과장님과 논문 쓸 계기와 격려를 해주신 최동미 연구관님께도 감사드립니다.

논문이 완성될 수 있도록 도와준 윤은경 선생님, 오남수씨, 김수연씨 그리고 기쁜 마음으로 학교에서 세심한 것까지 신경 써서 도와준 영관, 선자에게도 감사의 마음을 전합니다.

항상 애처러운 마음으로 딸 걱정애 여염이 없으신 부모님, 부족한 며느리를 한결 같은 마음으로 지켜봐 주시는 시아버님 그리고, 마음 놓고 직장생활을 할 수 있도록 집안대소사와 아이들을 예쁘게 키워주시는 이모님께 죄송한 마음과 감사의 마음을 전합니다.

박사학위를 마칠 수 있도록 물질적·정신적으로 지원해준 사랑하는 남편 이강용씨와 내 삶의 전부이자 의미인 천사 같은 딸 유진, 아들 상재에게 이 결실과 사랑을 보냅니다.