

石油로부터 由來되는 汚染物質에 관한 研究(II)

韓國 沿近海産 魚類中 Normal- 및 Iso-paraffin 含量

河培鎭 · 朴永鉉 · 李秀煥 · 黃貴緒

서울대학교 藥學大學

(Received February 10, 1984)

Bae Gin Ha, Young Hyun Park, Soo Hwan Lee and Gwi Seo Hwang

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151, Korea

Studies on the Pollutants from Petroleum (II)

On the Normal-and Iso-paraffins Detected in the Fishes
from the Near Sea of Korea

Abstract-As main index of petroleum pollution in the marine organisms n-, iso-paraffins were purified with clean-up method and measured by FID-GC. Ten species of fishes from the near seas of Korea were employed for the study. n-Heptadecane was detected in most fishes. n-Hexadecane and n-octadecane of n-paraffins were highly accumulated in four species of fishes (*Seriola quinqueradiata*, *Sardinia melamosticta*, *Clupanodon punctatus* and *Stromateoids argentus*), also n-tetradecane and n-hexadecane accumulated in *Cololadis saira*. Remarkable peak pattern of n-paraffins was not observed in other fishes. Pristane of iso-paraffins was detected in four species of fishes (*Sardinia melamosticta*, *Clupanodon punctatus*, *Stromateoids argentus* and *Cololadis saira*).

石油類에 의한 海洋汚染은 最近 大型油槽船의 海難事故와 船舶의 洗淨廢油의 放棄와 化學工場 廢油의 排出^{1,2)} 등으로 沿海岸을 광범위하게 汚染시키고 있다.

Nelson-Smith³⁾ 등은 海洋에 流出된 石油의 行方에 관하여 研究하였다. 短時間에 擴散된 油膜은 生態系에 影響⁴⁾을 준다. 즉, 低沸點石油類는 揮散되고 芳香族炭化水素의 一部는 溶解되지만 大部分은 頽敗物(detritus)에 吸着되어 海底에 沈降되거나 海洋微生物에 의해 分解⁵⁻⁸⁾ 된다. 石油類의 一部는 魚類, 甲殼類 등에 捕食되거나 着臭物質로 油臭魚⁹⁾를 發生시킨다.

Blumer¹⁰⁾는 石油類에 汚染된 魚介類는 lipid pool中에 貯藏되어 體內에 殘留하며 食物連鎖를 통하여 生體中에 蓄積된다고 하였다. 石油類의 毒性은 抵抗力이 弱한 魚卵이나 幼生등에 影響을 주어 畸形魚를 發生시키는 實驗報告^{11,12)}가 있다.

人體에 대한 影響¹³⁾은 充分히 解明되어 있지 않지만 高沸點留分中 發癌性으로 注目되고 있는 3,4-benzopyrene과 같은 多環芳香族 炭化水素^{14,21)}는 약간 解明되어 가고 있다.

石油類는 構成成分이 複雜하고 不分明한 點이 많고 從來의 分析法²²⁻²⁵⁾이 繁雜하다. 最近에 와서 이들의 간편한 分析法²⁶⁾이 研究되고 있다.

著者は 石油의 汚染成分인 n-paraffin과 iso-paraffin系 炭化水素를 石油類에 의한 海洋汚染의 指標로서 使用하여 우리나라 沿近海에 棲息하는 魚介類에 대한 石油汚染實態를 檢討하여 그 知見을 報告하고자 한다.

實驗方法

實驗材料—重油는 Banker-A(油公製)를 使用하였다. 試料 魚介類는 韓國 沿近海에 棲息하는 魚類 9種과 甲殼類 1種으로, 1980년 9월 서울 노량진 수산시장에서 구입한 것이었다(Table I).

Table I—The edible fishes examined.

Sample number	Scientific name	Korean name
S-1	<i>Seriola quinqueradiata</i>	방 어
S-2	<i>Sardinia melamosticta</i>	정 어 리
S-3	<i>Clupanodon punctatus</i>	진 어
S-4	<i>Stromateoides argenteus</i>	병 어
S-5	<i>Cololadis saira</i>	공 치
S-6	<i>Nebea imbricata</i>	민 어
S-7	<i>Pseudosciaena manchurica</i>	조 기
S-8	<i>Xystrias grigorjewi</i>	가 자 미
S-9	<i>Astrocanger myriaster</i>	몸 장 어
S-10	<i>Penaneus japonicus</i>	보리새우

使用하였고 溶媒는 使用直前 蒸溜하여 使用하였다.

機器 및 裝置—Gas chromatograph (Shimazu GC-4BM Type)의 測定條件은 Table II와 같다.

Table II—Gas chromatographic condition.

Condition (a)	Liquid phase (b)	Temperature		Gas flow (ml/min)		
		Detector and injection port	column	H ₂	Air	N ₂
Temperature-programmed	2% ov-17	350	70~250 ^(c)	60	88	50

(a): Sample size, 2 μ l

(b): Solid support, Gas Chrom. W(60~80 mesh) 3mm id. \times 1.2m glass column

(c): Temperature was programmed upward at 6°C/min

까지 數回 洗滌한 후 無水 Na₂SO₄ 30g을 加하여 1時間 放置한 후 rotary evaporator를 使用하여 50°C 以下에서 약 1ml까지 減壓濃縮시켰다.

3) Silicagel chromatography: Column管(2 \times 30cm)에 無水 Na₂SO₄ 5g을 넣은 후 5% 含水 silicagel 10g을 n-hexane으로 充塡하고 다시 無水 Na₂SO₄ 5g을 層積한 후 濃縮液을 加하고 n-hexane의 溶出速度를 0.4ml/min로 하며 1st. fraction(0~100ml)를 取했다. 이때 1st. fraction으로 螢光物質이 移行되지 않도록 確認하기 위해서 ultra-violet lamp를 使用했다. 이 溶出液을 rotary evaporator를 使用하여 50°C 以下에서 約 1ml까지 減壓濃縮시켰다. 이 濃縮液을 새 silicagel column에서 다시 n-hexane 100ml를 流入시켜 먼저 溶出되는 30ml와 나중의 溶出液 70ml를 取했다. 먼저 溶出된 30ml를 約 1ml까지 減壓濃縮시켰다.

4) n-Paraffin과 iso-Paraffin의 分離: 이 濃縮液을 N₂ gas로 殘存 n-hexane을 完全히 蒸發乾固

試藥—Silicagel 60 (E. Merck社製)은 130°C에서 24時間 活性化시켜 5% 水分含有量으로 한 것을 使用하였다. 無水 Na₂SO₄(鳥久藥品社製)는 500°C에서 건조시켜 使用하였다. Molecular sieve (5Å) (E. Merck社製)는 550°C에서 12時間 活性化하여 使用하였다. iso-octane(和光社製)은 再蒸溜液을 molecular sieve (5Å) column에 통과시킨 후 使用하였다. 標準品으로는 E. Kodack社製로 n-heptadecane (n-17), n-nonadecane(n-C₁₉), n-docosane (n-C₂₂), pristane (2, 6, 10, 14-tetramethyl pentadecane)을 使用하였다. 其他試藥은 分析用 特級品을

實驗方法—1) 試料의 採取와 前處理: 魚類는 內臟 24g과 背部, 腹部, 尾部의 可食部에서 採取한 筋肉 24g을 試料로 하였고 새우는 頭部만 除去한 후 24g을 採取하였다. 採取한 試料 24g을 homogenator로 均一化시켰다.

2) 試料의 抽出: 前處理한 檢體 24g을 250ml flask에 넣고 alcohol 100ml를 넣어 때때로 흔들며 주면서 2時間 浸出한 후 濾過한 濾液을 separatory funnel로 옮긴 후 n-hexane 100ml로 3回 抽出하였다. Hexane 抽出液을 無水 Na₂SO₄ 飽和水溶液으로 alkali性이 없어질 때

시킨 후 iso-octane 5ml와 molecular sieve (5Å) 500mg을 加하여 水浴上에서 還流冷却下에 約 3 時間 加熱하였다. GC에 의하여 反應終末點을 確認한 후 濾紙로 濾過하여 iso-octane으로 數回 洗滌한 후 殘渣를 濾紙에 separatory funnel에 넣고 여기에 5N-HCl 10ml와 n-hexane 20ml를 넣고 約 15分間 强振한 후 이 操作을 3回 反復하여 n-hexane層을 合하였다. 이 n-hexane層을 中性이 될때까지 蒸溜水로 洗滌한 후 無水 Na₂SO₄ 少量을 넣고 30分間 放置시켜 脫水시켰다. n-Hexane層과 濾液인 iso-octane層을 各各 約 1ml까지 減壓濃縮시켰다.

5) Gas chromatography: FID-GC를 使用하여 n-hexane과 iso-octane의 濃縮液을 各各 2μl씩 注入하여 標準品의 retention time과 比較 同定하였다.

實驗結果 및 考察

魚介類中의 Normal-paraffins—魚介類 10種을 各各 內臟과 筋肉 部分을 取하여 n-paraffins와 iso-paraffins으로 分離하여 얻은 gas chromatogram은 Fig. 1, 2, 4와 같다.

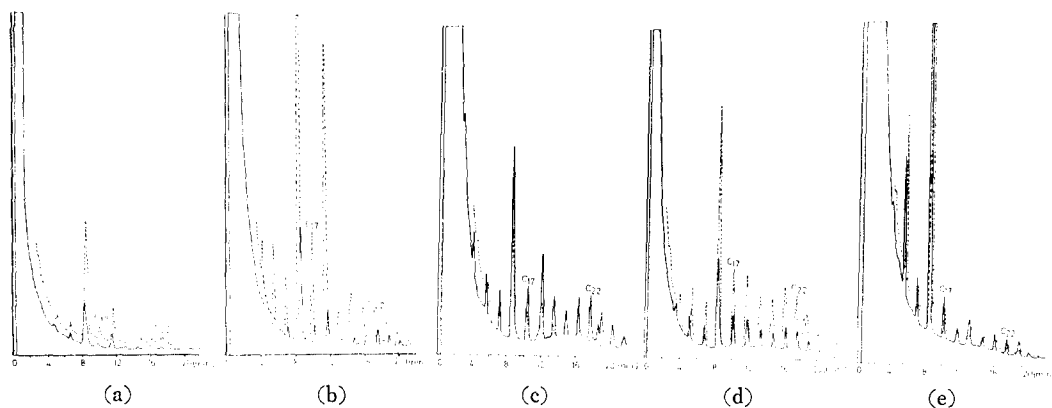


Fig. 1—Gas chromatograms of n-paraffin from (a) *S. quinquerediata*, (b) *S. melanosticta*, (c) *C. punctatus*, (d) *S. argenteus* and (e) *C. saira*.

— n-paraffins from fish meat n-paraffins from internal organ

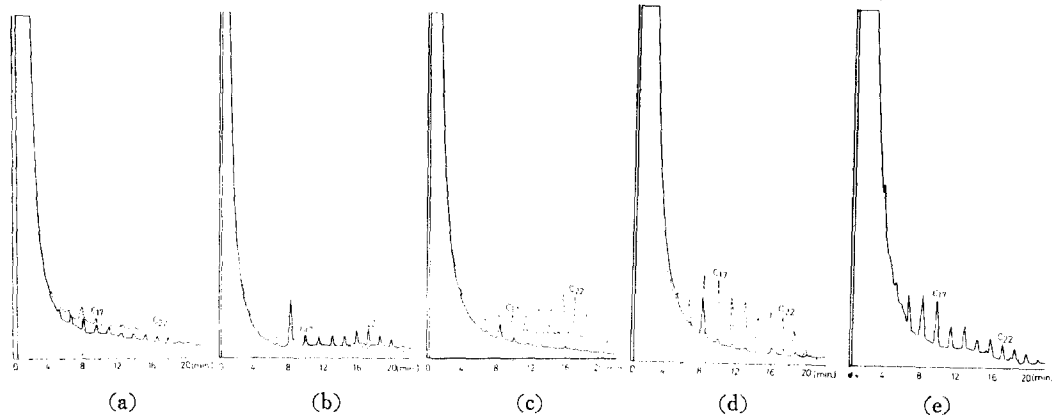


Fig. 2—Gas chromatograms of n-paraffin from (a) *N. imbricata*, (b) *P. manchurica*, (c) *X. grigorjewi* (d) *A. myriaster* and (e) *P. japonicus*.

— n-paraffins from fish meat n-paraffins from internal organ

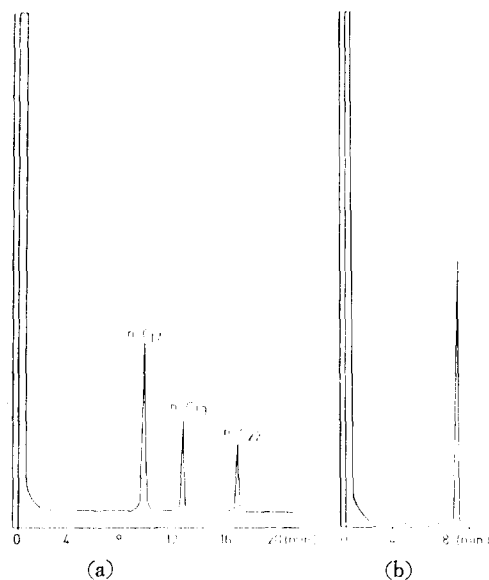


Fig. 3—Gas chromatograms of (a) standard n-paraffins (n-heptadecane, n-nonadecane, and n-docosane) and (b) pristane.

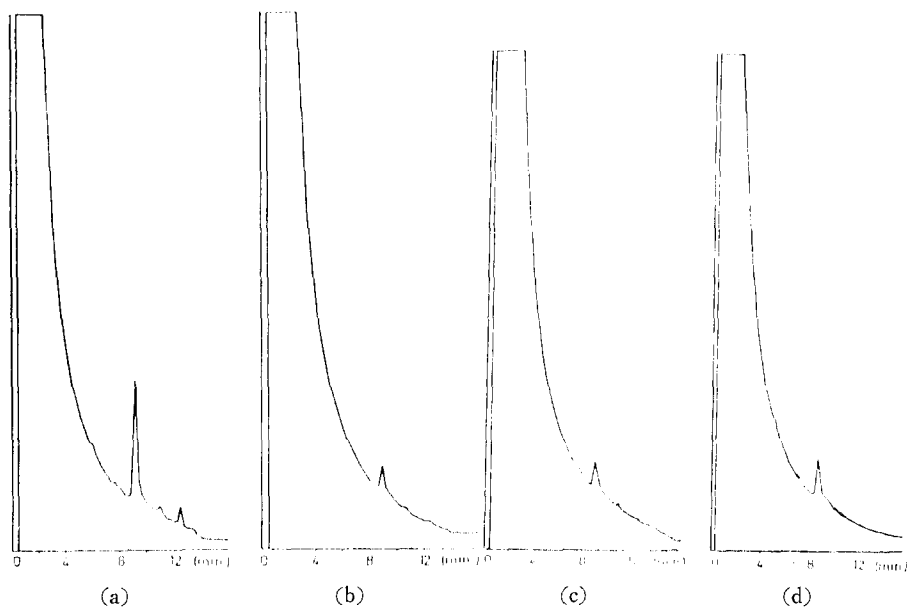


Fig. 4—Gas chromatograms of iso-paraffin from (a) *S. melanosticta* (b) *C. punctatus* (c) *S. argenteus* and (d) *C. saira*.

魚介類中의 n-paraffin은 標準品(n-C₁₇, n-C₁₉, n-C₂₂)의 retention time으로 炭素數(carbon number)를 同定하였다. 各 魚介類의 內臟과 筋肉의 n-paraffin pattern은 비슷하였다. n-paraffin 分割中에서, 直鎖狀 炭化水素中 炭素數가 홀수인 n-heptadecane(n-C₁₇)은 大部分 魚介類에 檢出

되었다. 各 魚介類의 n-paraffin계 化合物을 볼 때 S-1, S-2, S-3, S-4 魚種은 Fig. 1의 a~d에서처럼 n-C₁₆과 n-C₁₈ paraffin을 다른 炭素數의 n-paraffin들보다 높게 나타내며 S-5 魚種은 Fig. 1의 e에서처럼 n-C₁₄와 n-C₁₆ paraffin을 높게 나타내고 있다.

그밖의 魚種은 Fig. 2의 a~e에서처럼 特徵的인 n-paraffin의 peak가 검출되고 있지 않다. 이 魚介類의 種類와 生育地 등을 보면 S-1, S-2, S-3, S-4 魚種은 海面에 活動성을 갖고 있는 魚種이며 S-5 魚種은 寒流에 活動하는 魚種이다.

S-6, S-7, S-8, S-9 魚種은 深海에 活動하는 魚種이며 S-10 魚種은 甲殼類이다. 그러므로 石油類의 汚染指標成分인 n-paraffin은 魚介類의 種類, 食性, 生育地 및 年令에 依해 n-paraffin의 炭素數가 다르게 蓄積함을 알 수 있다.

魚介類中の Iso-paraffins—魚介類中에서 分離한 iso-paraffins의 gas chromatogram은 Fig. 4의 a~d에 나타낸 것과 같다.

Fig. 3에서 retention time이 9分인 標準品の pristane peak로 魚介類의 iso-paraffin 分劃中の pristane을 同定하였다. 魚介類 10種中 iso-paraffin分劃中の pristane이 檢出된 4種은 S-2, S-3, S-4, S-5이다. 특히 pristane은 中東產 原油中에 含有率이 0.2%이고 iso-paraffin系 pristane이 檢出된 魚類는 모두 海面에 活動성이 있는 魚種이므로 쉽게 石油汚染을 받으며 魚類에 蓄積된 物質로 推定되므로 pristane은 石油汚染의 指標로 使用할 수 있다고 思慮된다.

未確認 物質에 대한 同定은 계속 연구중에 있다.

結 論

韓國 沿近海에 棲息하는 魚介類 10種을 取하여 石油類의 汚染指標成分인 n-paraffin과 iso-paraffin系 炭化水素를 molecular sieve(5Å)를 使用한 clean up法에 의해서 分離 同定하였다.

1) n-Heptadecane (n-C₁₇)은 大部分 魚介類에서 檢出되었으며 방어, 정어리, 전어, 병어 등에서는 n-hexadecane(n-C₁₆)과 n-octadecane(n-C₁₈)이 높게 檢出되었고 꽁치에서는 n-tetradecane(n-C₁₄)과 n-hexadecane(n-C₁₆)이 檢出되었다. 그밖의 魚種은 特徵的인 n-paraffin계 化合物이 檢出되지 않았다.

2) iso-paraffin系 炭化水素인 pristane은 정어리, 전어, 병어, 꽁치에서 檢出되었고 방어, 민어, 조기, 가자미, 곰장어, 보리새우에서는 檢出되지 않았다.

文 獻

1. 新崎盛敏, 石油學會誌 16, 533 (1973).
2. 西村肇, 科學 43, 171 (1973).
3. A. Nelson-Smith, *Oil Pollution and Marine Ecology*, Elek Science, London, pp.260 (1972).
4. M. Blumer and J. Sass, *Science* 176, 1120 (1972).
5. M. Blumer and W.D. Snyder, *ibid.* 150, 1588 (1965).
6. A. Jobson, F.D. Cook and D.W.S. Westlake, *Appl. Microbiol.* 23, 1082 (1972).
7. J.R. Haines and M. Alexander, *ibid.* 28, 1084 (1976).
8. R. Olivieri, P. Bacchin, A. Robertiello, N. Oddo, L. Degen and A. Tonolo, *ibid.* 31, 629 (1976).
9. 新田, 荒川, 東海水研報 42, 23 (1965).
10. M. Blumer, *Marine Biology* 5, 195 (1970).
11. W.W. Kühnhold, *FAO technical conference on marine pollution and its effect on living resources and fishing*, Rome, Italy, Dec. 9~18, pp.476 (1970).
12. 中村彰夫, 樫本隆, 食衛誌 20, 3 (1979).

13. W.R.F. Notten and P.T. Henderson, *Biochem. Pharmacol.* **24**, 1093 (1975).
14. J.W. Howard, *et al.*: *J. Assoc. Office. Anal. Chem.* **49**, 611 (1966).
15. G. Grimmer and A. Hildebrandt, *J. Chromatogr.* **20**, 89 (1965).
16. J.W. Howard and T. Fazio, *J. Agr. Food. Chem.* **17**, 527 (1969).
17. G. Grimmer and A. Hildebrandt, *J. Chromatogr.* **55**, 631 (1972).
18. K. Sooes, *Z. Lebensm. Unters-Forsch* **156**, 344 (1974).
19. J.F. Payne, *Science* **191**, 945 (1976).
20. 白石慶子, 食衛誌 **13** (41), **14**(173), **15**(18), **16**(178), **18**(426), **20**(345), **21**(147).
21. 全世烈, 人間科學 **2**, 147 (1978).
22. K.H. Nelson and M.D. Grimes, B.J. Heinrich, *Anal. Chem.* **29**, 1027 (1957).
23. M.S. Norris and J.G. O'connor, *ibid.*, **31**, 275 (1959).
24. J.G. O'conner, *ibid.* **32**, 701 (1960).
25. J.G. Bendoraitis, B.L. Brown and L.S. Hopner, *ibid.* **34**, 49 (1962),
26. 朴大成, 河培鎮, 鄭鎮浩, 沈吉淳, 李宗哲, 서울大學校 藥學論文集 **5**, 11 (1980).