

회동 수원지 물고기와 수영강 상류 저니토 중의 Polychlorinated Biphenyls의 분포 상태

주여정 · 구미언 · 정종학 · 정기호
부산대학교 화학과

Distribution Status of PCBs in fishes of Höedong Reservoir and in the Sediments of Upper Stream of the Sooyoung River

Yeo Jeong Joo, Mee On Gu, Jong Hak Jeong and Gi Ho Jeong
Department of Chemistry, Pusan National University
Kumjeong-gu Jangjeon-dong San 30, Pusan 609-735, Korea

The concentrations of PCBs in crucian carps(Carassius) and sediments from freshwater reservoir have been investigated by a high-resolution capillary gas chromatography with an electron-capture detector. PCBs in fishes were analyzed quantitatively as the Aroclor equivalents and as the individual congeners. To determine the levels of PCBs in the tissue of fishes, the GC chromatographic pattern of a sample was compared with one or several peak patterns of a commercial product. And then congener-specific analysis was performed with 18 congeners recommended by NOAA and EPA. The concentrations for the sum of 18 congeners contain 66.1~76.2% relative to those of the total PCBs quantified as the Aroclor mixtures. PCBs in sediments were determined with the Kanechlor mixtures with known compositions. In both fishes and sediments, PCBs contaminations are dominantly attributed to the congeners with tetra-, penta- and hexa-chlorinated biphenyls.

Key Words : PCBs, fish, sediment, peak pattern, congener-specific analysis.

1. 서론

최근 들어 국내에서 사회적, 환경적으로 크게 문제가 되고 있는 환경호르몬(endocrine disruptor)에 해당하는 물질 중 polychlorinated biphenyls는 이론적으로 약 209 종의 이성체가 존재한다. PCBs는 선진공업국에서 제조되어 Aroclor(미국), Kanechlor(일본), Clophen(독일) 등의 상품명으로 판매되었고¹, 물리화학적 성질이 매우 우수하여 공업소재로서는 이상적인 화합물로서 변압기, 콘덴서의 절연유, 열매체, 특수용도의 윤활유, 도료, 복사지 및 가소제 등 여러 분야에서 사용되었다. 그러나 1970년대부터 PCBs에 대한 잔류가 문제화되었으며, 환경오염의 지표로서 자연계 시료 중의 PCBs 분석을 하게 되었다. PCBs는 자연 속에서 쉽게 분해되지 않는 난분해성 물질인데 유독 생물체의 지방성분

에는 쉽게 녹아드는 지용성을 가진다. 이 물질은 화학적 구조가 생명체의 호르몬과 비슷해 생명체에 흡수될 경우 정상적인 호르몬의 기능을 혼란시켜 생식기의 기형, 생식기능의 저하, 행동의 변화, 암의 발생 등을 유발하는 것으로 알려지고 있다. 특히 환경호르몬은 인체에 미치는 영향이 매우 복잡하고 대를 물려 이어진다는 점, 유해환경에 노출된 뒤 20~30년이 지난 뒤에 증세가 나타날 수도 있다는 점이 특히 심각한 문제점이다. 대표적 환경호르몬인 PCBs는 먹이사슬을 거쳐 최고 2,500만 배까지 농축될 수 있다².

PCBs를 검출하는 방법으로는 GC-ECD, GC-MS, GC-ELCD, HPLC, Immunoassay법 등이 있으나, 이 중 GC-ECD방법이 가장 많이 사용되고 있다. 각 PCBs 화합물들은 증기압³, 휘발성³, 물의 용해도^{4,5}, Henry 상수⁶, 옥탄올-물 분배 상수⁷ 등의 물

리적 성질이 달라서 환경에 방출되었을 때와 시간이 경과한 후에 토양, 물 그리고 공기에서의 각 화합물들의 분포는 많은 차이를 갖게 된다. PCBs에 대한 정량 분석에는 가스크로마토그램의 PCBs에 해당하는 봉우리 전체 면적의 합으로 계산하는 방법, 특징적인 봉우리 3~5 개의 합으로 계산하는 방법⁸, 독성인 coplanar PCBs를 정량하는 방법⁹과 선택적인 몇 개의 congeners만을 정량하는 방법¹⁰ 등이 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 저니토 및 생물체내의 PCBs 오염정도와 지역적 분포의 특성을 밝히고자 회동수원지의 봉어에 존재하는 PCBs 화합물의 총 농도를 Aroclor와 비교하여 구하였고, 개별 congeners에 대해서 정성·정량 분석하였다. 또, 그 상류 저니토 중의 PCBs 농도는 Kanechlor 혼합물과 비교하여 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시 약

본 연구에서 봉어를 분석하는 데 사용된 표준물질은 Aroclor 1221, 1232, 1016, 1242, 1248, 1254, 1260 (Supelco, Inc.)과 EPA에서 권장한 18 개 congeners (Dr. Ehrenstorfer)로 Table 1에 모두 나타내었다. 각각 일정량씩 들어있는 표준용액의

Table 1. The 18 congeners of PCBs used in this study.

IUPAC No. ^a	Substitution	IUPAC No. ^a	Substitution
8	2,4'	118	2,3',4,4',5
18	2,2',5	126	3,3',4,4',5
28	2,4,4'	128	2,2',3,3',4,4'
44	2,2',3,5'	138	2,2',3,4,4',5'
52	2,2',5,5'	153	2,2',4,4',5,5'
66	2,3',4,4'	169	3,3',4,4',5,5'
77	3,3',4,4'	170	2,2',3,3',4,4',5
101	2,2',4,5,5'	180	2,2',3,4,4',5,5'
105	2,3,3',4,4'	187	2,2',3,4,5,5',6

a: IUPAC numbering from Ballschmiter and Zell

농도를 단계별로 희석하여 사용하였다. 저니토의 분석에 사용된 표준물질은 Kanechlor 300, 400, 500, 600(1:1:1:1) 혼합물이었다. 추출용매는 증류시켜 정제한 n-hexane을 사용하였고, 정제 과정의 silica gel (Wakogel S-1, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)과 florisil (Florisil PR, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)은 모두 PRA (Pesticide Residue Analysis) 등급을 사용하였다. 본 연구에 사용한 모든 유리 기구는 세정제로 세척하고, acetone, dichloromethane, n-hexane으로 씻어 유기물을 제거하였다.

2.2. 시 료

물고기 시료는 부산광역시 회동 수원지에서, 그리고 저니토 시료는 수영강 상류의 4 개 지점에서 채취하였다. Fig. 1은 저니토 시료 채취 지점을 나타낸 것이다. 채취한 저니토는 풍건시킨 후, 잘 분쇄하고 혼합하여 2 mm 표준체를 통과시켰다. 수집한 물고기의 종은 봉어로 1996년 여름에 거품으로 인해 죽은 물고기 3 마리를 동결상태로 보관했던 것과 1997년 10월에 회동 수원지에 서식하는 봉어를 그물로 잡은 2 마리를 시료로 취하였다. 물고기 각각의 무게를 잰 후, 근육조직만 잘게 갈아서 분석 전까지 냉동 보관하였다. 죽은 물고기 3 마리는 간 것을 혼합하였고 최종 시료의 무게는 128.24 g(Fish 1)이었다. 잡은 물고기 각각의 최종 시료의 무게는 120.44 g(Fish 2), 120.77 g(Fish 3)이었다.

2.3. PCBs 화합물의 분석

2.3.1. PCBs 화합물의 추출

일정량의 시료를 먼저 KOH-EtOH (1 N)용액으로 알칼리 분해하였다. 분해한 용액의 상등액만 분액깔때기에 옮겨 n-hexane으로 유기성분을 추출하고, 추출용액은 분석에 방해되는 유기물질을 제거하기 위해 진한 황산으로 처리하였다. 추출용액은 무수황산나트륨을 통과시켜 수분을 제거하고 Kuderna-Danish 농축기로 농축한 후, 초고순도 질소 가스로 3 ml까지 농축하였다.

2.3.2. 추출액의 정제

농축된 추출액은 첫 번째로 실리카겔 컬럼에 넣은 후 n-hexane을 사용하여 용리시키고, 용리액을 Kuderna-Danish 농축기로 농축한 후 초고순도 질소가스를 사용하여 2 ml로 농축하였다. 이 농축액을 플로리실 컬럼에 넣은 후 위와 같은 방법으로 용리시키고 농축하여 최종 부피 1.8 ml를 GC-ECD 분석시료로 준비하였다.

2.3.3. 가스크로마토그래피 분석

가스크로마토그래피는 전자포획 검출기(⁶³Ni Electron Capture Detector)가 부착된 Hewlett-Packard 6890을 사용하였으며, 기록계는 컴퓨터를 사용하였다. 칼럼은 25 m × 0.2 mm i.d., 0.33 μm film thickness, Ultra-1 모세관 칼럼(Hewlett Packard, U.S.A.)을 사용하였다. 시료는 splitless 방법으로 주입시켰고, 주입구와 검출기의 온도는 각각 250, 300°C였다. 운반가스와 make-up 가스는 질소를 사용하였으며, 칼럼 유속은 1.1 ml/min 이었다. PCBs의 분석조건은 80°C에서 5 분간 유지하고, 30°C/min으로 190°C까지 증가시켜 1 분간 유지

한 후, 6°C/min으로 275°C까지 증가시켜 20 분간 유지하였다. PCBs 화합물의 정량분석은 PCBs 18 개 congeners의 GC-ECD 머무름 시간(retention time)을 확인하고, 시료의 크로마토그램에서 분리된 각각의 PCBs 화합물을 찾아 봉우리(peak) 면적에 의하여 농도를 산출하여 각 congener의 PCBs 농도를 구하였다. 또 시료의 봉우리 중에서 3 개의 면적을 합하여 총 PCBs 농도로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회동 수원지 붕어 체내의 PCBs 분포

회동 수원지 붕어에 함유된 PCBs 농도를 분석하기 위해서 GC/ECD 크로마토그램 봉우리를 시료와 동일한 조건에서 구한 Aroclor의 봉우리와 비교하였다. Aroclor 1221, 1232, 1016, 1242, 1248, 1254, 1260 각각 2 ng을 GC에 주입하여 얻은 봉우리와 시료의 봉우리 패턴은 크게 닮지 않았다. 일곱 가지 Aroclor 중에서 몇 가지를 선택하여 적당

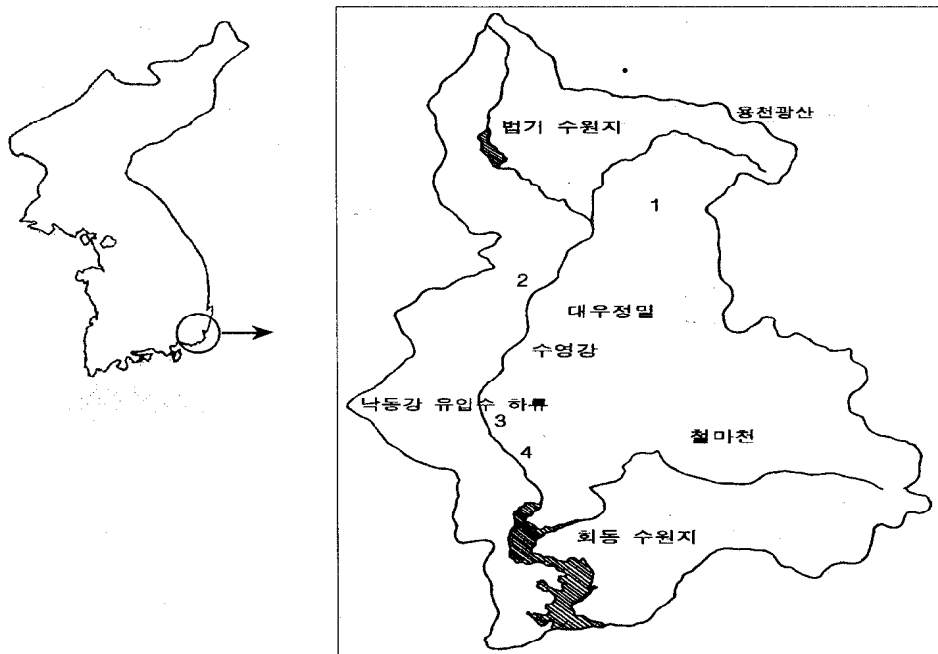


Fig. 1. Sampling locations in Höedong Reservoir.
1: Changgi mine, 2: Imgi bridge, 3: Nopo bridge, 4: Sinchun bridge

한 비율로 혼합한 후 시료의 봉우리 패턴과 비교해 본 결과 Aroclor 1232와 1254의 혼합 표준물(3:1, 총 2 ng)의 크로마토그램과 매우 유사했다(Fig. 2). Aroclor 1232와 1254의 혼합물로부터 얻은 모든 봉우리로 정량하는 Webb-McCall법¹¹을

따르지 않고, 본 실험에서는 대표적인 봉우리 3 개만을 선택하여 검량선을 작성하였다. 이로부터 구한 물고기 시료 1, 2, 3의 총 PCBs 농도는 Fig. 2와 같이 각각 7.56, 9.84 그리고 9.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 에 해당하였다.

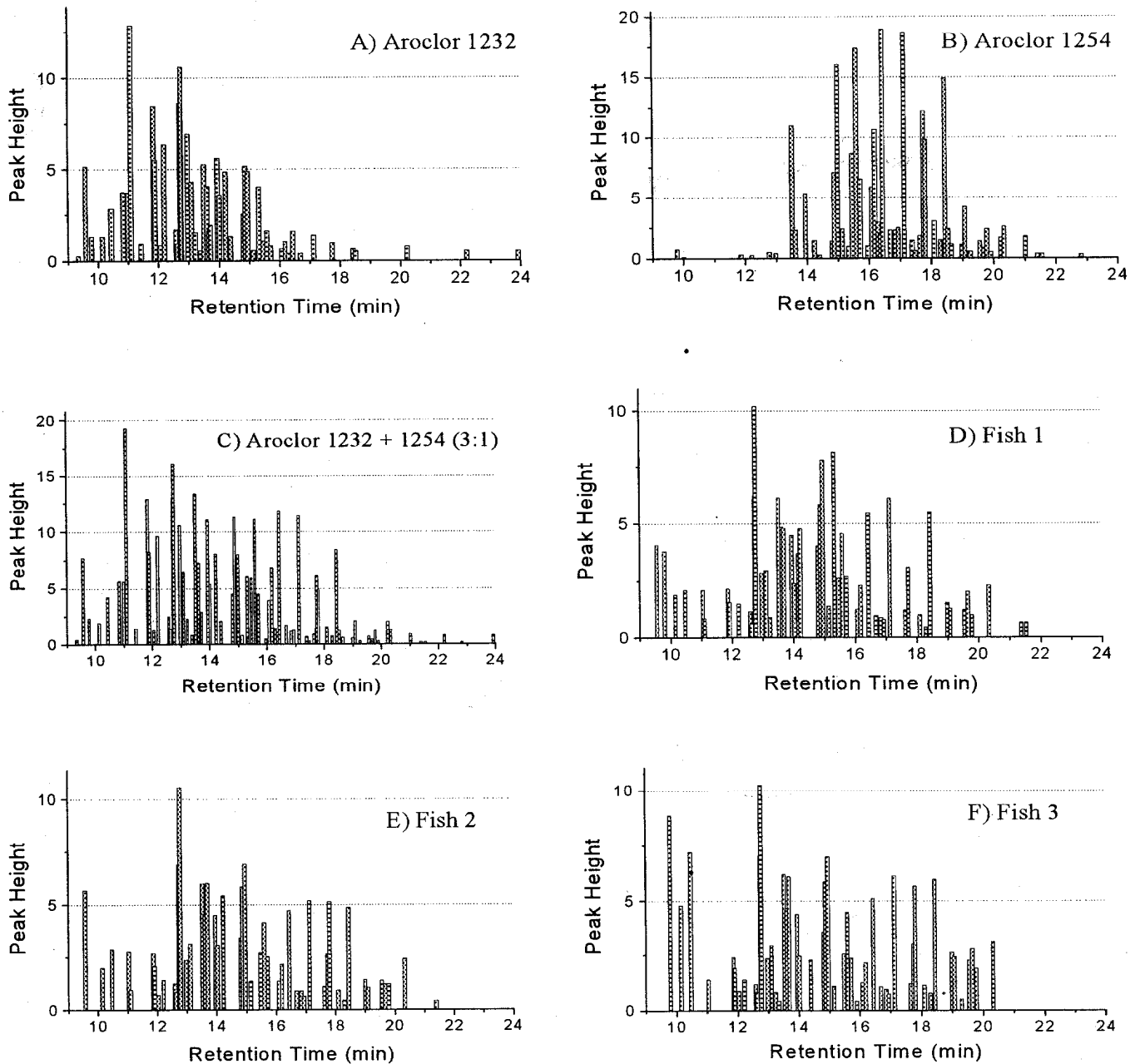


Fig. 2. Comparison of Aroclors with fish samples.

A) AC 1232: 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$, B) AC 1254: 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$, C) AC 1232+1254(3:1): 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$,
 D) Fish 1: 7.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$, E) Fish 2: 9.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$, F) Fish 3: 9.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$

그러나 상업적으로 이용 가능한 Aroclor의 성분 자체가 조금씩 다르고, 또 209 종의 PCBs congeners의 물리·화학적 성질 및 생물학적 분해 속도가 다르기 때문에 Aroclor와 환경 및 생체 시료의 봉우리가 정확하게 일치되는 경우는 매우 드물다. 더구나 여기에서처럼 시료의 봉우리가 단일 Aroclor와 일치하지 않고, Aroclor 혼합물의 봉우리와 유사할 경우 정확한 정성·정량 분석은 상당히 어렵다¹². 따라서 총 PCBs의 농도를 Aroclor의 농도로서 분석하는 방법 대신, 개별 congeners의 농도로 정량할 필요가 있다. 그러나 209 종의 모든 개별 PCBs에 대한 분석은 많은 시간을 소요할 뿐만 아니라 그 비용과 기술적 어려움에 있어서도 단점을 지닌다. 본 실험에서는 NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration)과 US EPA(Environmental Protection Agency)가 권장하고 있는 18 개의 PCB congeners¹⁰를 채택하여 그 농도의 합을 총 PCBs로 결정하고, 앞의 봉우리 패턴 방법으로 구한 총량과 비교하였다.

회동 수원지 봉어의 congener별 PCBs 분포는 Table 2와 같다. 실험에 사용한 각 물고기들 사이의 PCBs 농도는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 18개의 PCB congeners에 대한 정량 결과, IUPAC No. 118, 138과 66이 상대적으로 높은 농도인 1.08

±0.33, 0.948±0.443과 0.629±0.047 µg/kg으로 검출되었고 126, 169와 170은 모든 시료에서 나타나지 않았거나 매우 적은 농도로 검출되었다. 정량 분석에 이용한 18개의 congeners를 합한 총 PCBs 농도는 시료 1, 2, 3에 대하여 각각 5.01, 7.49, 6.21 µg/kg으로 나타났다. 총 congener 합으로 나타낸 농도는 앞의 봉우리 패턴 방법에 의하여 Aroclor 1232+1254 (3:1)의 농도로 표시한 총량의 66.1, 76.2 그리고 68.0%에 해당된다. 18개의 PCBs congeners의 분포를 치환된 염소의 수로 분류하여 나타내면 Table 3과 같다.

Table 3. PCB homolog distribution in fishes.

Isomer groups	(µg/kg)			
	Fish 1	Fish 2	Fish 3	Relative Content
di-	0.0727	0.0443	0.227	0.02
tri-	0.549	0.712	0.721	0.11
tetra-	1.37	1.47	1.34	0.22
penta-	1.70	2.01	1.73	0.29
hexa-	1.03	2.68	1.53	0.28
hepta-	0.291	0.575	0.654	0.08
Σ18 Congeners	5.01	7.49	6.21	1.00

Table 2. Concentrations of PCB Congeners in the fishes from Höedong Reservoir.

IUPAC No.	(µg/kg)									
	8	18	28	44	52	66	77 ^a	101	105	118
Fish 1	0.0727	0.129	0.420	0.233	0.285	0.676	0.180	0.300	0.612	0.784
Fish 2	0.0443	0.195	0.517	0.265	0.219	0.629	0.360	0.311	0.256	1.44
Fish 3	0.227	0.274	0.448	0.225	0.252	0.582	0.285	0.290	0.180	1.02
Mean	0.115	0.199	0.462	0.241	0.252	0.629	0.275	0.300	0.349	1.08
IUPAC No.	126	128	138	153	169	170	180	187	Σ 18 Congeners	
Fish 1	ND ^b	0.206	0.642	0.182	ND	ND	0.126	0.165	5.01	
Fish 2	ND	0.520	1.46	0.702	ND	ND	0.275	0.300	7.49	
Fish 3	0.241	0.379	0.745	0.402	ND	ND	0.276	0.378	6.21	
Mean	0.241	0.369	0.948	0.428	0	0	0.226	0.281	6.24	

(a) Ultra 1 column cannot resolve PCB 77 and 110¹³. This unresolved peak is regarded as congener 77.
 (b) ND: not detected.

본 실험에서 사용한 18 congeners의 총 합으로 볼 때 회동 수원지 붕어의 PCBs 오염에 보다 큰 영향을 미치는 것은 사염화, 오염화 및 육염화 PCBs로서 전체 PCBs 농도의 약 81.8 (Fish 1), 82.2(Fish 2)와 74.2(Fish 3)%인 것으로 나타났다. 그리고 물고기의 PCBs 오염은 붕우리 패턴법에서 관찰되었듯이 주로 Aroclor 1232와 1254에 의한 것 (Fig. 2)이다. Aroclor는 아주 다양한 산업적 용도를 가지고 있는데, 1232는 접착제, 유압 작동유와 고무의 가소제로 많이 사용되어왔고, 1254는 그 사용 범위가 보다 넓어 접착제, 절삭유, 전기 콘덴서와 트랜스, 잉크, 진공 펌프 오일 및 고무, 왁스, 합성 수지 등의 가소제로 쓰인다.

3.2. 회동 수원지 상류 저니토의 PCBs 분포

회동 수원지 상류에서 채취한 저니토의 총 PCBs 농도는 Kanechlor 300 + 400 + 500 + 600 (1:1:1:1 혼합물) 3 mg/l의 조성으로부터 환산하여 구하였다. 회동 수원지에서 상류로 거슬러 올라가며 신천교, 노포교, 임기교와 창기 광산 하류(수영강 상류와의 합류 지점)의 하천 저니토를 취하여 분석하였다. 전체 4 개 지점 저니토 중에서 가장 상류인 임기교와 창기 광산 하류의 시료에서는 PCBs가 검출되지 않았으며, 회동 수원지와 비교적 가까운 신천교와 노포교 시료에서는 총 PCBs 농도가 각각 8.0과 21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 검출되었다. PCBs 분포는 Table 4와 같이 KC 혼합물에서 용리되어 나오는 congeners의 순서로 표시하였다. 여기에서 사용한 KC congener 번호는 첫 자리가 부가된 염소의 수를 말하고, 그 뒷자리가 GC 크로마토그램에서 용출되어 나오는 순서를 의미한다. 가령 PCB 615의 경우, 총 염소의 수가 6 개인 hexachlorinated biphenyls 중에서 15번째의 머무름 시간을 갖는 congener를 말한다.

저니토 시료의 PCBs 분포를 보면, 총 PCB 중에서 4~6 개의 염소를 갖는 congeners의 비율이 신천교 시료의 경우 69~78% 정도이고, 노포교는 75~90%이다. 이것은 앞의 회동 수원지 내에 서식하고 있는 물고기 시료가 74~82%의 사염화에서 육염화 PCBs 분포를 갖는 것과 유사한 수준이다. 또

Table 4. PCBs in sediments.

PCB congener (KC No.)	Sinchun bridge		Nopo bridge	
	Conc. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Relative Content (%)	Conc. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Relative Content (%)
38	0.34	4.2	2.1	9.9
39+41	0.28	3.5	0.56	2.6
310+42	0	0	0.27	1.3
312+410	0.37	4.7	2.4	11
43	0.16	2.1	0.13	0.64
44	0.17	2.2	0.59	2.8
45	0	0	0.90	4.3
46	0	0	0.65	3.1
47	0	0	0.47	2.2
49	0.16	2.1	0.90	4.3
411	0.15	1.9	1.2	5.8
415	0.061	0.8	0	0
416	0.26	3.2	0.53	2.5
417	0	0	1.2	5.6
418+51	0.38	4.8	1.9	8.9
419+52	0.13	1.6	0.54	2.6
420	0.40	5.0	1.4	6.4
53	0.40	5.1	0.91	4.3
54	0.30	3.7	0.65	3.1
55	0.19	2.4	0.49	2.3
57	0.087	1.1	0.088	0.42
58	0	0	0.17	0.83
510	0.34	4.3	0.63	3.0
513+63+64	0.065	0.82	0	0
514+65	0.52	6.5	0.84	4.0
516+69+610	0.67	8.3	0.93	4.4
66	0.043	0.54	0	0
68	0.049	0.62	0	0
611	0.050	0.63	0	0
614	0.47	5.9	0.71	3.4
615+616	0.47	5.9	0	0
619+79	0.041	0.51	0	0
73	0.053	0.66	0	0
74	0.12	1.4	0	0
75	0.073	0.92	0	0
77	0.089	1.1	0	0
78	0.10	1.3	0	0
711	0.23	2.9	0	0
712	0.45	5.6	0	0
713	0.049	0.61	0	0
81	0.014	0.17	0	0
82	0.072	0.90	0	0
85	0.086	1.1	0	0
86	0.045	0.56	0	0
88	0.041	0.51	0	0
Total	8.0	100	21	100

저니토의 PCBs 총량을 물고기와 비교하여 보면 18 congeners 농도 합(평균 6.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$)에 대하여 신천교 저니토는 약 1.3 배, 노포교 저니토는 약 3.4 배를, 봉우리 패턴법으로 구한 농도(평균 8.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$)에 대하여 각각 0.90 배와 2.4 배를 나타내었다.

저니토의 시료 채취 지점에 대한 지리적 특징을 보면 임기교와 노포교 사이에 낙동강수가 유입되고 있다. 낙동강수 유입 이전 지점인 창기 광산 하류와 임기교 시료에서는 PCBs가 검출되지 않았으며, 낙동강수의 영향을 받는 신천교와 노포교 시료에서 PCBs가 검출되었다. 수영강 상류에서 PCBs의 가능한 점 오염원(point source)이 존재하지 않는다는 사실로 미루어, 이 지역의 PCBs 오염은 낙동강수의 유입에 영향을 받고 있다고 생각된다. 또한 대기 침하(atmospheric deposition)에 의한 PCBs의 오염은 창기 광산 하류와 임기교에서 채취한 저니토에서 PCBs가 검출되지 않았으므로 그 가능성을 배제시킬 수 있다.

다른 연구자들이 보고한 평균적인 PCBs 오염 정도¹⁴를 살펴보면, 담수어의 경우 0.1-15 mg/kg이고, 청정 지역내의 저니토는 보다 다양해서 대기 침하에 의한 PCBs 오염만이 우려되는 지역은 8-20 mg/kg이며 미국 오대호에서는 30-200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 농도가, 시베리아 바이칼 호수에서의 PCBs 농도는 대체로 0.08-6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ¹⁵이다. 본 실험에서 취한 부산시 상수원내의 회동 수원지 서식 물고기 및 그 상류 저니토의 PCBs 오염 정도는 위의 값과 비교하여 볼 때 상대적으로 낮다고 할 수 있다.

4. 결 론

회동 수원지의 붕어와 그 상류의 저니토를 분석하여 PCBs 분포를 알아보았다. 물고기는 Aroclor를 표준물질로 하여 봉우리 패턴 방법으로 총량 분석한 후, NOAA와 EPA에서 권장하는 18 개의 개별 congeners로 정량하여 비교하였다. 시료 1, 2, 3의 PCBs 농도는 Aroclor 1232+1254(3:1)에 대해서는 7.56, 9.84와 9.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 가, 그리고 18 congeners의 합으로는 5.01, 7.49, 6.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 나타났다.

18개 congeners 중에서 PCB 118, 138과 66이 상대적으로 높은 농도를 보였고, 치환된 염소의 수가 4-6 개인 것이 주종을 이루었다. 18 개의 PCBs를 합한 농도는 봉우리 패턴법에 의한 총량의 66.1 (Fish 1), 76.2(Fish 2), 68.0(Fish 3)%에 해당하였다.

회동 수원지 상류 4 개 지점 저니토에서의 PCBs 분포는 시료의 지리적 특성에 따라 다르게 나타났다. 낙동강수의 영향을 받지 않는 수영강 상류 지역인 창기 광산 하류와 임기교의 시료에서는 검출되지 않았고, 낙동강수와 수영강의 합류 지점의 하류에 위치한 신천교와 노포교에서는 총 PCBs 농도가 각각 8.0과 21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출되었다. 저니토에서도 물고기와 마찬가지로 사염화, 오염화와 육염화 PCBs가 상대적으로 큰 비중을 차지하고 있었다. 부산광역시 상수원인 회동 수원지에 서식하고 있는 물고기와 그 상류의 저니토에 대한 PCBs 오염 정도는 비교적 낮은 편인 것으로 생각한다.

감사의 글

The authors wish to thank the Regional Research Center(RRC), the Institute for Environmental Technology and Industry(IETI) for their financial support to the project. RRC project number : 96-10-05-99-B-1.

참고문헌

1. N. A. Klyuev, V. G. Brodskii and B. V. Bocharov, *Zh. Anal. Khim.*, **1990**, 45, 1994-2004.
2. T. Colborn, D. Dumanoski and J. P. Myers, "Our Stolen Future" 1st ed., **1996**, pp 99, Dutton, U.S.A.
3. D. Hawker, *Environ. Sci. Technol.*, **1989**, 23, 1253-1258.
4. R. M. Dickhut, A. W. Andren and D. E. Armstrong, *Environ. Sci. Technol.*, **1986**, 20, 807-810.
5. A. Li and A. W. Andren, *Environ. Sci. Technol.*,

- 1995, 29, 3001-3006.
6. R. A. Rapaport and S. J. Eisenreich, *Environ. Sci. Technol.*, **1986**, 18, 163-170.
 7. F. M. Dunnivant, A. W. Elzerman, P. C. Jurs and M. N. Hasan, *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, 26, 1567-1573.
 8. Environmental Protection Agency. "USEPA Contract Laboratory Program, Statement of Work for Organics Analysis, Multi-Media, Multi-concentration, Document Number OLM01.0", Washington, D.C., **1991**.
 9. T. R. Schwartz, D. E. Tillitt, K. P. Feltz and P. H. Peterman, *Chemosphere*, **1993**, 26, 1443-1460.
 10. NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). Standard analytical procedures of the NOAA National Analytical Facility. 2nd ed. NOAA Tech. Mem. NMFS F/NWC-92, 1985-86. National Status and Trends Program, U.S. Department of Commerce, Rockville, MD.
 11. R. G. Webb and A. C. McCall, *J. Chromatog. Sci.*, **1973**, 11, 366-373.
 12. A. L. Alford-Stevens, *Environ. Sci. Technol.*, **1986**, 20, 1194-1199.
 13. S. Ayris, G. M. Currado, D. Smith and S. Harrad, *Chemosphere*, **1997**, 35, 905-917.
 14. M. D. Erickson, "Analytical Chemistry of PCBs" 2nd ed, **1997**, pp 47-50, J. Stein, Lewis Publishers, U.S.A.
 15. H. Iwata, S. Tanabe, K. Ueda and R. Tatsukawa, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 792-801.