

## 작물재배환경 중 다이옥신 잔류함량 비교연구

권오경\* · 은희수<sup>1</sup> · 최달순 · 홍수명 · 권혜영 · 최주현

농업과학기술원 유해물질과, <sup>1</sup>일본 농업환경기술연구소

**요약** : 일본의 시중 판매 및 노지재배 시금치 중 다이옥신 잔류함량을 평가하여다이옥신 분석에 적절한 농산물 시료량을 검토함과 동시에 농작물과 재배환경 중 잔류함량 상관성에 대하여 다이옥신 동족체별로 비교 연구하였다. 1 Kg 미만을 처리한 시판되는 시금치의 OCDF는 베이스라인에 가깝게 검출되었으나, 2 kg 이상을 처리한 노지재배 시금치의 경우 확실하게 검출되었다. 시판 시금치 재배환경의 대기 중 다이옥신 동족체별 잔류함량 경향이 노지재배 시금치의 재배환경과 유사한 경향을 나타내므로, 정확한 다이옥신 peak 평가를 하기 위해서는 2 kg이상의 시료가 필요하다는 결과를 얻었다. 또한 노지재배 시금치 잎 중 다이옥신 동족체별 잔류함량의 전체 경향을 비교하면 토양에 분포하고 있는 OCDD와 HCDF의 영향을 받은 듯하나 전체적으로는 대기 강하물에 의한 영향이 주요 요인으로 판단된다.(2006년 6월 5일 접수, 2006년 6월 20일 수리)

**key words** : 다이옥신분석, 시금치, 토양, 대기, 잔류함량비교

### 서 론

최근 잔류성 유기오염 물질과 내분비계 장애물질로 지정된 다이옥신(dioxins)은 주요 환경오염물질 중 하나로 취급되어 분석방법 및 배출오염원 측정, 인체위해성 평가, 배출 오염원 측정 및 분석방법, 저감대책, 환경에의 농도 및 영향평가를 위한 다양한 연구가 수행되고 있다(Olie 등, 1997, 1983).

일본은 83년에 도시 쓰레기 소각시설에서 다이옥신이 검출됨에 따라 사회문제화 되었으며 미국 및 유럽에서는 60년대 월남전 고엽제 사용이후 농약공장 사고, 화학폐기물 오염, 합성화학 공업생산에 따른 다이옥신 오염문제가 발생하였다(정등, 1998). 다이옥신은 비의도적으로 자연적 또는 인간의 산업 활동에 의해 부산물로 생성되며 자연계에 존재하는 다이옥신류 전구물질 및 염소계 화합물을 포함하여 각종 유사물질의 열분해에 의해서도 생성되는 등 발생경로가 매우 광범위하며, 1차 오염원인인 산불, 번개, 화산 등 자연적 요소의 자연적 발생과 화합물 제조, 폐기물 소각, 펄프 및 종이제조, 석탄연소 등의 인위적으로 오염이 유발되어 이것을 근거로 식품섭취, 음용수섭취, 공기흡입, 토양 등의 2차 오염원에 의해 인체에 노출된다(Liem과 Theelen, 1997; Seike, 2001; Huwe, 2002).

폐기물 소각시 발생하는 다이옥신의 발생경로는 폐

기물에 포함된 다이옥신이 열분해되지 않고 배출되거나 chlorophenols, chlorobenzene, PCBs 등 염소화된 전구물질이 소각로 중에서 반응하여 생성되며, 생성 메카니즘에 관여하는 인자로 반응물질, 표면, 염소원, 온도, 촉매, 수분, 반응시간, 대기환경 등을 들 수 있다. 디노버합성에 의해 소각로 내부에서 다이옥신이 생성되는 경우 벤젠, 페놀 및 이들의 염소화물이 중요한 작용물질로서 추정되고 있다.

폐기물 소각 등 연소과정에서 생성되는 다이옥신 등의 오염물질은 대기순환 등을 통하여 확산되어 토양에 축적되기 쉽기 때문에 농업환경에 영향을 미칠 가능성이 높다(McCrady 등, 1990 ; Berlincioni와 Domenico, 1997). 그러나 이에 관련된 국내외 연구사례가 적고, 특히 토양과 대기 중의 다이옥신이 농산물에 미치는 영향에 대한 연구가 불충분하여, 본 연구는 일본에서 농경지 재배한 것과 시판되고 있는 시금치 및 재배환경 중 다이옥신 잔류함량의 상관성에 대하여 다이옥신 동족체별로 비교평가를 하였고, 다이옥신 분석에 적절한 농산물 시료량에 대해서도 검토하였다.

### 재료 및 방법

시험재료

대기순환 등을 통하여 환경 중에 확산된 다이옥신

\* 연락처자

등은 침강으로 인해 농작물 및 토양에 축적되기 쉽기 때문에 농업환경에 영향을 미칠 가능성이 높다. 특히엽채류와 같이 엽면적이 넓은 농작물은 침강영향을 크게 받으므로 본 실험에서는 시금치를 대상으로 대기 및 재배토양과의 상관성을 평가하고자 하였다. 시금치는 일본에서 시중 판매되고 있는 것과 직접 노지 재배한 것으로서 시판 시금치(A)는 물로 씻지 않고 뿌리부분(70 g)과 잎(977.6 g)으로 분리하여 전처리 하였고 노지 재배(B)한 시금치는 가볍게 물로 씻고나서 뿌리부분(186.0 g)과 잎(2325.3 g)으로 분리하여 전처리 후 분석하였다.

시료 전처리

시료전처리는 식품 중의 다이옥신류 및 co-PCB의 측정방법 잠정가이드라인(일본 후생성, 1999)에 준하여 수행하였다. Hexane:acetone의 1:1 용매를 분쇄한 시료 100 g당 200 mL넣고, 1시간 shaking한 후, 분액여두상에서 액-액분리하여 다이옥신을 용매층으로 전이시켰으며 2회 분리추출한 n-hexane층에 회수율과 자연존재 다이옥신을 검증하기위해 17개 <sup>13</sup>C 내부표준 다이옥신을 첨가했다.

시금치 중의 엽록소 제거를 위해 헥산포화 물 200 mL로 유기용매층을 씻어내고, 식염수 200 mL 처리 후, 물층을 버리고 받아낸 유기층에 진한 황산 100 mL를 첨가하여, 색소 성분이 제거될 때까지 반복하여 처리하였다. 그 후 헥산포화 물로 pH 6.5로 조절한 뒤 무수 황산나트륨 층을 통과시켜 수분을 제거한 n-hexane층을 농축하였다(그림 1).

시료 정제과정(clean-up chromatograph)

다층 실리카겔 크로마토그래프

그림 2와 같이 AgNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH silica gel을 충전한 컬럼에 농축된 시료를 loading한 후 n-hexane 130 mL로 free washing과정에 이어 n-hexane 200 mL로 용출하였다

활성탄 크로마토그래프

Hexane fraction을 가능한 적은 volume으로 농축 후 그림 2에 나타낸 바와 같이 activated carbon chromatograph에 loading하고 25% dichloromethane/n-hexane 60 mL로 mono-ortho PCB를, 200 mL toluene으로 PCDD (polychlorinated dibenzo-p-dioxins)/PCDFs (polychlorinated dibenzofurans)와 non-ortho PCB를 분리용출하였다. 각각의 용출액은 N<sub>2</sub> gas로 10 µL까지 농축한 뒤 syringe spike standard solution(1,2,3,4-TCDD)을 첨가한 후 decane으로 용매를 전환시켜 100 µL로 농축시켜 바이알에 넣어 GC/HR/MS로 정량분석하였다.

결과 및 고찰

다이옥신은 염화다이옥신류(PCDDs)와 염화퓨란류(PCDFs)로 분류할 수 있는데, PCDDs는 두개의 benzene ring에 두개의 산소가 병렬로 연결되고 benzene ring의 수소가 1개에서 최대 8개의 염소로 치환된 것으로, 염소의 치환수와 치환위치에 따라서 75개의 동족체가 존재한다. 또한 유사한 성질을 가진 것으로 알려진 PCDFs 역시 치환염소에 따라 135개의

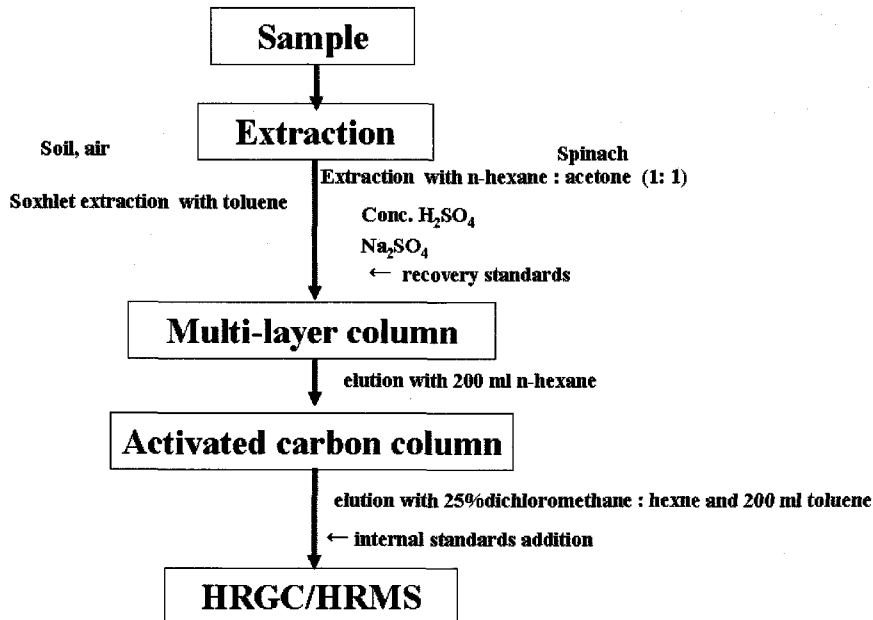


Fig. 1. Schematic diagram to isolate dioxins from spinach, soil and air.

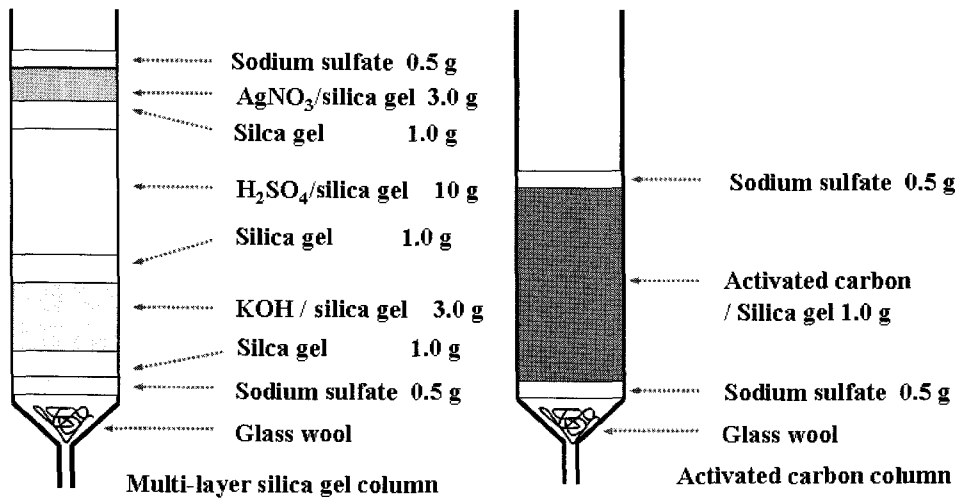


Fig. 2. Sample purification method for analyzing dioxins in spinach, soil and air.

Table 1. GC/MS conditions for the analysis of dioxins in sample.

Instrument		Autospec ULTIMA[Micromass Ltd.]	
GC	GC column	SP-2331	DB-5MS
	Injection temp.	260°C	260°C
Column temp.			
MS	Ion source temp.	260°C	
	Ionizing voltage	30 eV	
	Ionizing amphere	500 uA 10 min.	
	Resolution	>10,000	

동족체가 있으며 일반적으로 PCDDs와 PCDFs를 합한 210개의 동족체를 다이옥신류라고 총칭한다.

다이옥신의 독성은 구조와 밀접한 관계가 있어 염소의 치환된 위치 및 수에 따라 차이가 있으며 환경 중에는 다양한 종류의 동족체가 존재하므로 독성평가는 총체적으로 파악할 필요가 있다. 다이옥신 동족체 중에서 가장 독성이 강한 2,3,7,8-TCDD의 독성을 1로 정하고, 각 동족체의 일정한 독성환산계수(toxic equivalency factor, TEF)를 곱하여 전체독성을 2,3,7,8-TCDD의 상대독성등가농도(toxic equivalency quantity, TEQ)으로서 표현하는 방법이 이용되고 있다.

따라서 다이옥신류 210개의 동족체 중에서 분석대상 물질은 독성이 있는 것으로 평가되어 TEQ값이 정해진 17개 화합물로 PCDDs 7종, PCDFs 10종이다. 본

논문에서도 농산물 중 다이옥신 잔류함량 분석을 위한 시료 적정량을 결정하고 작물재배환경 중 다이옥신 잔류량의 상관성을 평가하기 위해 농작물, 대기, 토양을 대상으로 17종의 다이옥신 동족체를 분석, 평가하였다.

농작물의 경우 시판(A) 및 노지재배(B) 시금치를 대상으로 다이옥신 잔류함량을 분석한 결과, 그림 3, 4, 5에서 보는 바와 같이 4~6염소 PCDD/Fs는 거의 같은 패턴을 얻어짐을 알 수 있으나, 그림 6의 HpCDFs, 특히 OCDF에 있어서 1 kg 미만을 처리한 시판 시금치의 경우 베이스라인에 가깝게 검출된 반면, 2 kg 이상을 처리한 노지재배 시금치는 확실하게 검출이 이루어 졌다. 이것은 시판 시금치의 재배산지 환경에 OCDF의 오염이 적었을 것으로 추측할 수도

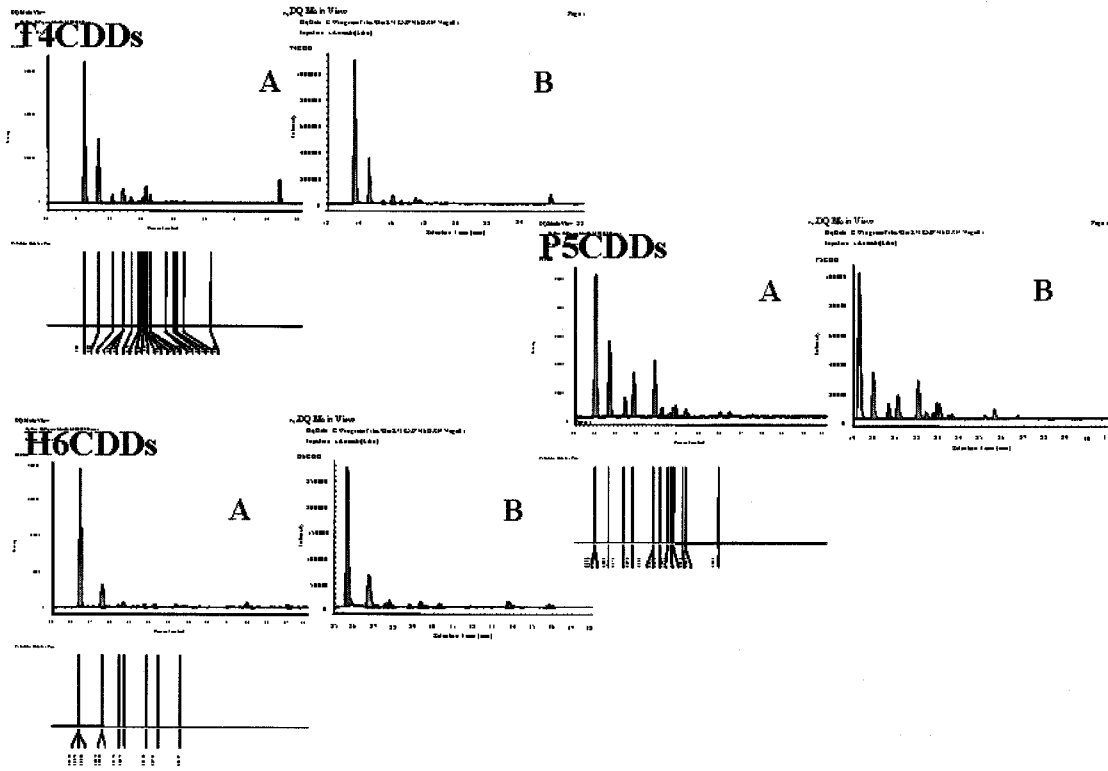


Fig. 3. Comparative mass chromatograms of 4,5,6-dioxins in spinach samples.

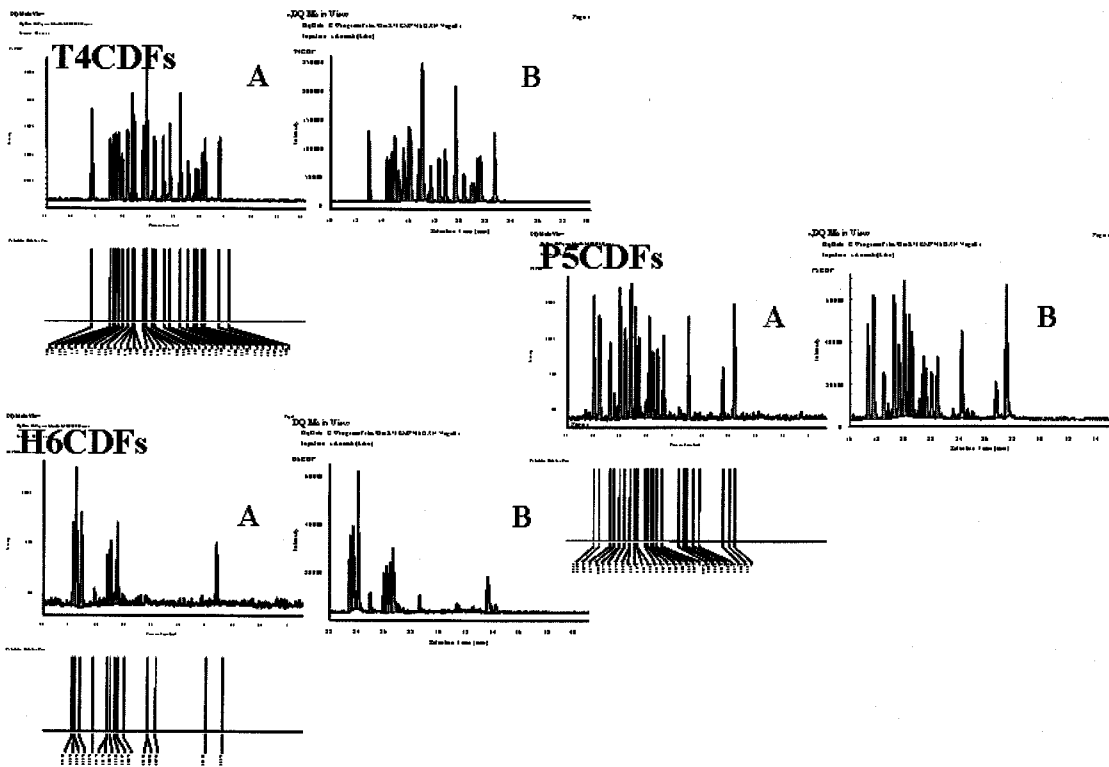


Fig. 4. Comparative mass chromatograms of 4,5,6-Furans in spinach samples.

있으나, 시판 시금치 재배환경의 대기 중 다이옥신 동족체별 잔류량 경향이 노지재배 시금치의 재배환경과 유사한 경향을 나타내므로, 정확한 peak평가를 하

기 위해서는 2 kg이상의 시료가 필요하다는 결과를 얻었다.

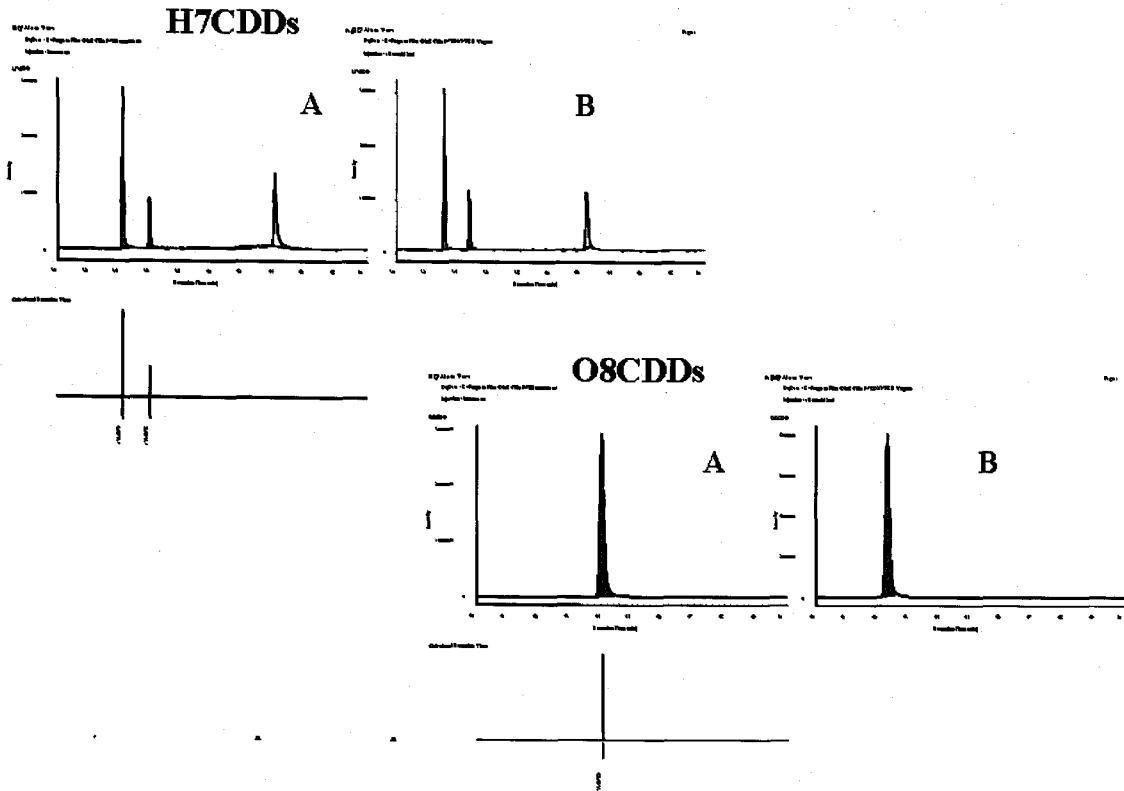


Fig. 5. Comparative mass chromatograms of 7,8-dioxins in spinach samples.

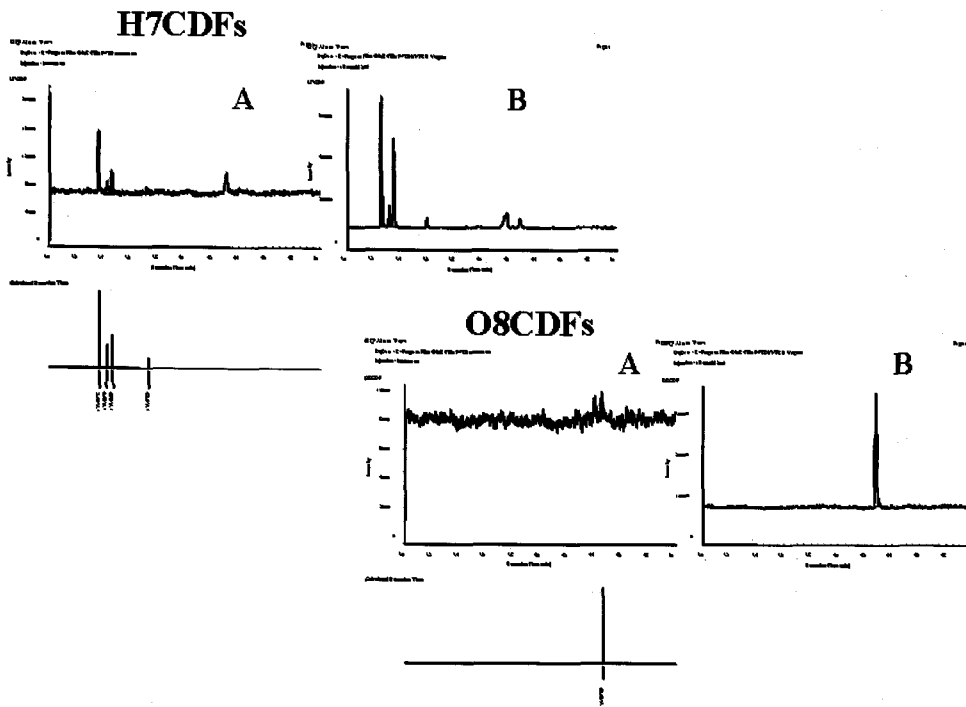


Fig. 6. Comparative mass chromatograms of 7,8-Furans in spinach samples.

한편 작물재배환경 중 농작물, 대기, 토양을 대상으로 다이옥신 잔류량 상관성을 평가하기 위해 농경지 재배 시금치 잎 중 다이옥신 동족체별 전체 경향을 TEQ값이 아닌 일반 잔류량 으로 비교하여 보면 그림

7과 같이 토양 중의 OCDD와 HCDF의 영향을 받은 듯하나 전체적으로는 그림 8과 표 2에서 보는 바와 같이 대기의 강하물에 대한 영향의 기여가 크다고 생각된다.

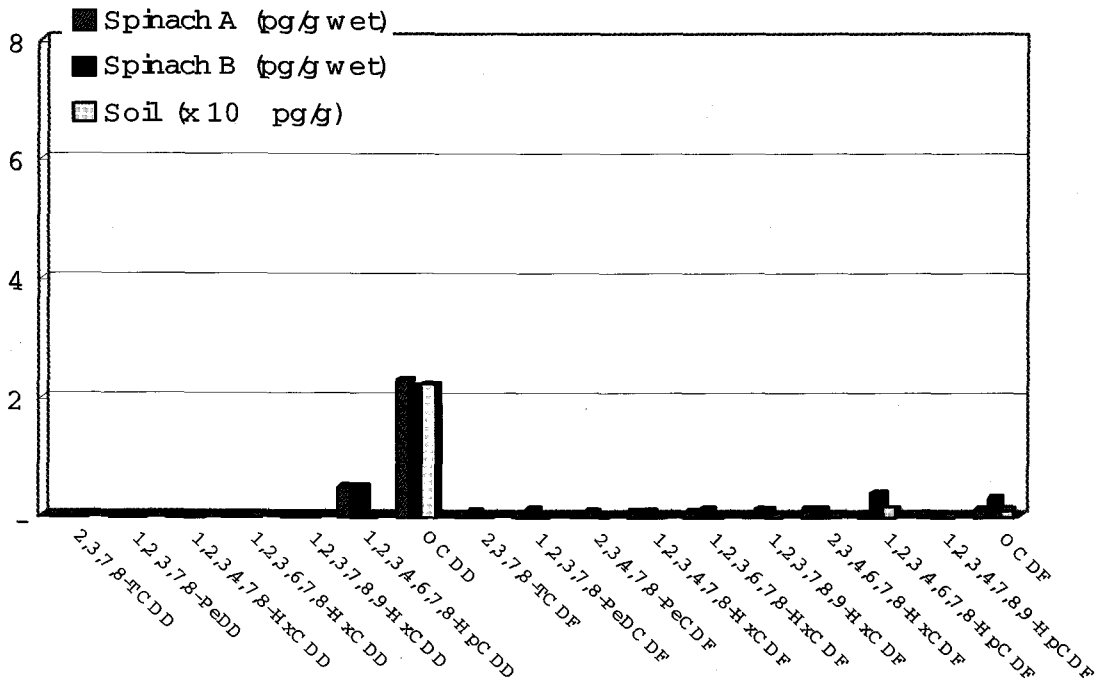


Fig. 7. Comparison of PCDDs/DFs concentration in spinach samples and soil.

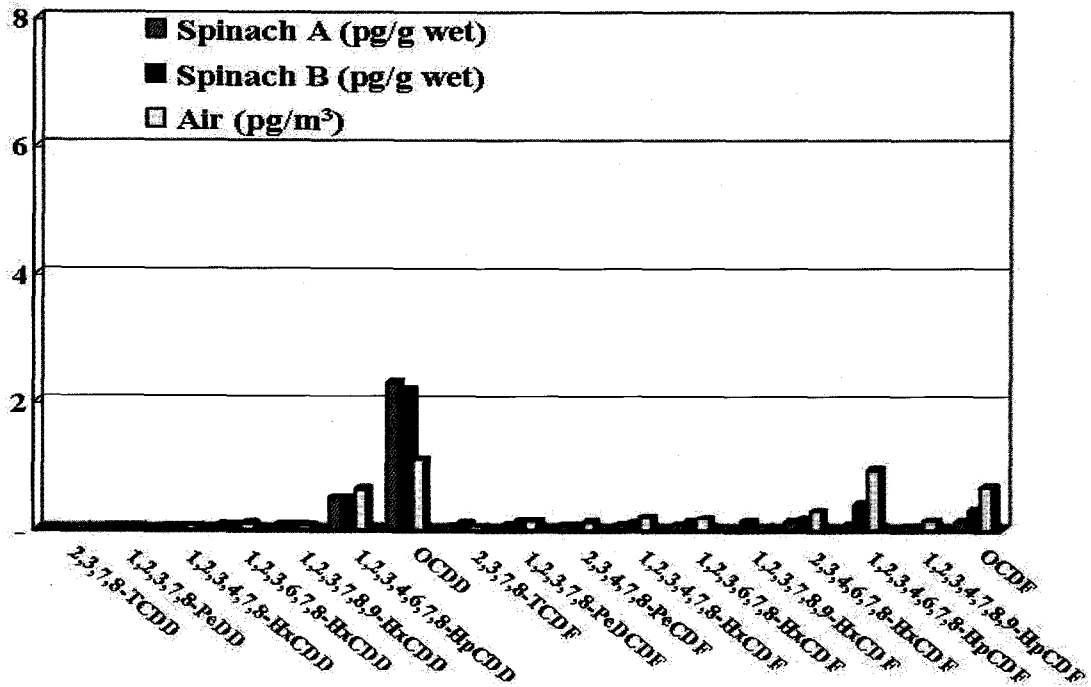


Fig. 8. Comparison of PCDDs/DFs concentration in spinach samples and atmospheric air.

이러한 결과는 타지역에서 재배한 시금치의 분석결과와도 잘 일치하며, 다른 엽채류 농산물의 다이옥신 검출양상과 유사하였다. 그러므로 엽채류 농산물에 대해서는 재배기간 중의 재배환경, 특히 대기 중에

존재하는 강하물의 영향이 커다란 인자로 작용함을 확인할 수 있었다. 그러나 폐쇄된 대기 중에서 수행된 연구가 아니므로 대기 중 강하물의 기여정도를 정량적으로 결론 내기는 곤란하였다.

Table 2. Comparative levels of 2,3,7,8-chlorinated PCDD/Fs in spinach and cultural environment

Congener	Soil (pg g <sup>-1</sup> dry)	Air (pg m <sup>3-1</sup> )	Spinach A (pg g <sup>-1</sup> wet)	Spinach B (pg g <sup>-1</sup> wet)
2,3,7,8-T4CDD	0.29	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-P5CDD	1.89	0.03	0.03	0.04
1,2,3,4,7,8-H6CDD	3.40	0.04	0.03	0.04
1,2,3,6,7,8-H6CDD	9.15	0.08	0.05	0.06
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.78	0.06	0.05	0.05
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	2.36	0.63	0.50	0.49
O8CDD	2,227	1.10	2.30	2.20
2,3,7,8-T4CDF	0.86	0.04	0.04	0.08
1,2,3,7,8-P5CDF	1.89	0.13	0.06	0.11
2,3,4,7,8-P5CDF	1.80	0.12	0.05	0.07
1,2,3,4,7,8-H6CDF	5.10	0.19	0.07	0.10
1,2,3,6,7,8-H6CDF	6.20	0.16	0.07	0.11
1,2,3,7,8,9-H6CDF	11.29	ND	ND	0.13
2,3,4,6,7,8-H6CDF	8.26	0.29	0.12	0.16
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	159.6	0.93	0.06	0.39
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	6.70	0.13	0.04	0.04
O8CDF	114.6	0.67	0.12	0.31
pg WHO-TEQ/g, m <sup>3</sup>	8.052	0.184	0.092	0.142

※ Regulatory levels of dioxins in Japan (soil : 1,000pg TEQ/g, air : 0.6pg TEQ/m<sup>3</sup>)

### 인용문헌

Berlincioni, M. and A. Di Domenico (1997) Polychloro dibenzo-p-dioxins and polychloro dibenzofurans in the soil near the municipal waste incinerator of florence. Environ. Sci. Technol. 21:1063~1069.

Huwe, J. K (2002) Dioxins in Food : A Mordern Agricultural Perspective. J. Agricultural and Food Chemistry 50:1751~1764.

Liem, A. K. D and R. M. C. Theelen (1997) Dioxins : General aspects of dioxin and related compounds. In Chemical Analysis, Exposure and Risk Assessment(ed. Cip-Gegevens Koninklijke), Den Haag,. Neherlands. 373:9~77.

McCrary, J. K., C. McFarlane and L. K Gander (1990) Chemosphere 21:359.

Olie, K, P. L. Vermeulen and O. Hutzinger (1997)

Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. Chemosphere 8:455~459.

Olie, K, M. van den Berg and O. Hutzinger (1983) Formation and fate of PCDD and PCDF from combustion processes. Chemosphere 12:627~636.

Seike, N, and M. Nishimori. (2001) Distribution and congenaric patterns of PCDDs/Fs in environmental components from Matsuyama, Japan. 51: 92~95, In 21st International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and Persistent Organic Pollutants(ed Yang J.H.), Maeil Information & Communication Co., Ltd., Daegu, Korea

정영희 (1998) 환경 중 다이옥신 배출 및 오염실태 조사와 발생기전 규명에 관한 연구. 국립환경연구원 보고서.

---

**Comparative study of PCDDs/DFs concentration in crop and its cultural environment**Oh-Kyung Kwon\*, Hee-Soo Eun<sup>1</sup>, Dal-Soon Choi, Su-Myeong Hong, Hye-Young Kwon and Joo-Hyun Choi*(National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea, <sup>1</sup>National Institute for Agro-Environmental Sciences, Tsukuba, Ibaraki 305-8604, Japan)*

**Abstract :** The objective of this study was to compare dioxin contents in spinach, soil and air and to evaluate the relation of dioxin concentrations in crop and its cultural environment. Sample weighing for the precise peak detection in dioxin analysis was also determined. The fragmentogram of HpCDFs, and especially OCDF, indicated different pattern from that of TeCDD/F, PeCDD/Fs and HxCDDs/Fs, which showed the same pattern. In case of field culture spinach (wet sample 2 kg) in Japan, peak of OCDF could be detected clearly, while market spinach (wet sample 1 kg) showed the only baseline detection. The result makes it possible to suppose the fact that production place of market spinach was not contaminated with OCDF, but atmospheric pattern of production place was similar to that of open field sample. So we could decide that the sample of agricultural crops were needed more than 2 kg in wet weight for the evaluation of precise peak. The total tendency of dioxin concentration levels in field culture spinach may be affected by OCDD and HCDF distributed in soil. However, on the whole the major factor seems to be the atmospheric deposition.

Key words : dioxin analysis, spinach, soil, air, comparison of concentration

---

\*Corresponding author (Fax : +82-31-290-0520, E-mail : okkwon@rda.go.kr)