

가속용매추출장치(ASE) 및 다층크로마토그래피를 이용한 어패류 중의 dioxin-like PCBs의 분석

서정혁* · 오금순 · 박성수¹ · 정소영 · 소유섭 · 김정수 · 장승철 · 이종옥 · 김희연² · 우건조
식품의약품안전청 식품평가부, ¹서울지방식품의약품안전청, ²경인지방식품의약품안전청

The Analysis of Dioxin-like PCBs in Fishes and Shellfishes using Accelerated Solvent Extraction (ASE) System and Multilayer Column Chromatography

Jung-hyuck Suh*, Keum-Soon Oh, Seongsoo Park¹, So-young Chung, You-sub Sho, Jung-soo Kim,
Seoung-chul Jang, Jong-ok Lee, Hee-Yun Kim², and Gun-jo Woo

Department of Food Safety Evaluation, Korea Food & Drug Administration

¹Seoul Regional of KFDA, ²Gyeongin Regional of KFDA

Abstract In this study, an analytical method was optimized for detecting dioxin-like PCBs in fish and shellfish. Here, homogenized samples were extracted using an accelerated solvent extraction (ASE) system with 33 mL cell size. Multi-layer column chromatography, which consisted of acidic, basic, and neutral silica gels, was used for the clean up of the extracts. The instrumental analysis was executed by HRGC/HRMS to a resolution of 10,000 using 4 window multiple ion detection (MID) mode. For the results, the average recoveries ranged from 94.1 to 104.1% (± 8.4) and the limit of detection was approximately 0.1 pg/g at S/N ratio >3 . Finally, the detected concentrations of dioxin-like PCBs for fish and shellfish were in the range of 0.030-1.836 pg TEQ/g.

Key words: food, fishes and shellfishes, dioxin-like PCBs, accelerated solvent extraction

서 론

1970년대 초까지 절연체 등 상업적으로 많이 사용되어진 polychlorinated biphenyls(PCBs)는 물리화학적으로 안정한 구조적 특성 때문에 쉽게 분해되지 않아 환경 오염문제를 야기하여 현재에는 스톡홀름 협약에서 persistent organic pollutants(POPs)의 한 종류로 관리되고 있다(^{1,2}). 이를 PCBs 화합물은 이론상 존재 가능한 209종의 동족체중에서 dioxin-like PCBs 또는 co-planar PCBs로 알려진 4종의 non-ortho PCBs와 8종의 mono-ortho PCBs가 인류가 생산한 화합물중 가장 독성이 높다고 알려진 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin(2,3,7,8-TCDD)의 구조적 유사성 때문에 세계보건기구(WHO)에서는 다이옥신처럼 독성등가지수(Toxicity Equivalency Factor, TEF)를 설정하고 있다(³).

또한 PCBs 화합물은 난분해성 특성(persistent property)과 지방 농축성(lipophilic property) 특징에 기인하여 인체에 한번 노출시 체외로 배출되지 않고 생체 내에 축적되어 생식 및 발육 저하 등 각종 문제를 야기할 수 있으므로 인체에 노출되지 않도록 주의를 기울여야 한다(⁴). 일반적으로 dioxin-like PCBs의 오염원은 환경이지만 인체 노출의 주요 원인은 환경요인에 의한 직접 노출

보다는 식품을 통한 간접 노출이 90% 이상을 차지하고 있다(⁵). 이에 dioxin-like PCBs에 대한 적절한 분석 방법 확립 및 오염수 준 조사는 안전한 먹거리 확보에 필수적이다(⁶).

Dioxin-like PCBs를 효과적으로 분석하기 위하여 많은 방법들이 연구되고 있으나 일반적으로 식품중의 PCBs 분석방법은 일련의 추출, 지방제거, 정제 공정에 의해 이루어지고 있다. 추출방법으로는 속실렛 추출법이나 산이나 염기에 의한 가수분해법(back extraction)이 많이 이용되고 있으며 지방제거를 위하여 황산 처리법, 산성 실리카법 및 gel permeation chromatography(GPC) 법이 많이 이용되고 있다. 그러나 산·염기 분해법의 경우 지방 측정을 할 수 없는 단점이 있으며 속실렛 추출법은 추출시간이 오래 소요될 뿐만 아니라 과도한 추출용매의 사용으로 또 다른 환경오염 문제를 발생시키는 문제점이 있다. 이에 따라 최근에는 가속용매 추출기(accelerated solvent extraction) 또는 가압 액체 추출(pressurized liquid extraction)을 사용하여 원하는 성분을 추출하는 방법이 시도되고 있으며 이러한 신기술은 짧은 추출시간과 추출용매의 사용량이 적어 각종 추출방법에 적용되고 있다(^{7,8}).

Virgaalem 등(⁷)은 coal과 같은 유기화합물에서 2염화-6염화 PCBs의 추출효율을 속실렛법과 가속용매추출법으로 비교하였으며 Suchan 등(⁸)은 어류시료에서 비교적 검출량이 많은 것으로 알려진 marker PCBs 7종에 대한 추출효율을 비교하였다. 그러나 식품 시료와 같이 수분함량이 높은 시료의 경우 수분 제거를 위한 충진제의 사용으로 실제로 사용할 수 있는 시료량이 적어 dioxin-like PCBs와 같은 극미량 분석에 대해서는 적용 예가 적은 실정이다. 한편 식품의 경우 지방 등을 비롯하여 많은 방해성분이 존재하므로 PCBs를 정확하게 분석하기 위해서는 추출 후에

*Corresponding author: Jung-hyuck Suh, Department of Food Safety Evaluation, Food Contaminants Team, Korean Food & Drug Administration, 231 Jinheung-no, Seoul, Eunpyeong-gu 122-704, Korea
Tel: 82-2-380-1671
Fax: 82-2-380-1359
E-mail: rndsuh@kFDA.go.kr
Received December 1, 2006; accepted February 21, 2007

추가적인 정제공정이 많이 사용되고 있다. 지방 및 다른 방해물질로부터 PCBs를 정제하기 위해 사용되는 방법으로는 액체(liquid)-액체(liquid) 추출 법 및 실리카 또는 플로리실 충진 컬럼을 이용한 컬럼크로마토그래피 방법 등이 많이 사용되고 있다(9). 그러나 방해물질을 제거하기 위해 개별적으로 컬럼 크로마토그래피를 이용할 경우 시료 전처리에 많은 시간이 소요될 뿐만 아니라 회수율도 낮아지게 된다. 따라서 본 연구에서는 가속용매추출기(ASE) 및 다층 컬럼 크로마토그래피(Multilayer column chromatography)를 통한 dioxin-like PCBs의 신속 분석법을 확립하고 확립된 분석방법을 실제 시료에 적용하여 그 오염 수준을 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

분석법 확립을 위해 사용한 certified reference material(CRM) 시료(WMF-1)는 Wellington사(Guelph, Ontario, Canada)에서 구입하였으며 오염 수준을 조사하기 위한 대상 시료는 2001년 국민건강영양조사표(10)에서 우리나라 국민들이 많이 소비하는 다소비 어패류 10종(고등어, 갈치, 장어, 삼치, 꽁치, 명태, 조기, 연어, 게, 굴)을 선정하여 서울, 부산, 광주의 3대 도시 각 두 지역에서 60시료를 구입한 후 composite 시료로 조제 즉, 대상시료 30건으로 하여 분석에 사용하였다. 국내 유통되는 대부분의 시료는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 시료를 균질화한 다음 약 5g의 시료를 취하여 막자사발에 넣어 무수황산나트륨을 가하면서 수분을 제거하였다. 가속용매추출이 끝나면 미리 제조한 다층 크로마토그래피를 통과시켜 지방 분해 및 정제 과정을 거친 다음 질소농축기를 이용하여 농축하였다.

표준품 및 시약

분석대상화합물은 4 염화물 tetrachlorobiphenyl(TeCB) 2종, 5 염화물 pentachlorobiphenyl(PeCB) 5종, 6 염화물 hexachlorobiphenyl(HxCB) 4종 및 7 염화물 heptachlorobiphenyl(HpCB) 1종으로 총 12종이었다(Table 1).

분석용 시약은 GC-MS용으로 Burdick & Jackson(Muskegon, MI, USA) 및 Wako Pure Chemical Inc.(Osaka, Japan)에서 구매하였으며, 표준품(WP-LCS, WP-STK, WP-ISS, WP-CS)은 Wellington Laboratories에서 구입하였다. 다층 컬럼크로마토그래피 제

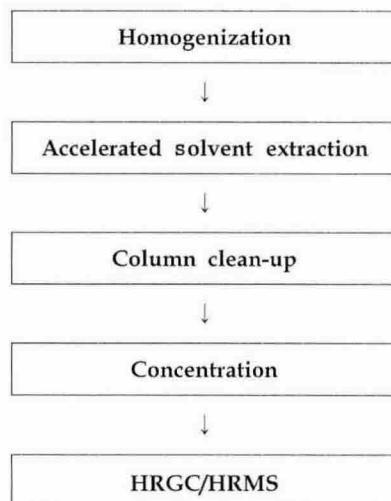


Fig. 1. Schematic diagram for dioxin-like PCBs analysis in food.

Table 1. 2,3,7,8-TCDD toxicity equivalency factors (TEFs) for the dioxin-like PCBs established by WHO

	Congeners	WHO-TEFs
Non-ortho	3,3',4,4'-TCB(77)	0.0001
	3,4,4',5-TCB(81)	0.0001
	3,3',4,4',5-PeCB(126)	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(169)	0.01
Dioxin-like PCBs	2,3,3',4,4'-PeCB(105)	0.0001
	2,3,4,4',5-PeCB(114)	0.0005
	2,3',4,4',5-PeCB(118)	0.0001
	2',3,4,4',5-PeCB(123)	0.0001
Mono-ortho	2,3,3',4,4',5-HxCB(156)	0.0005
	2,3,3',4,4',5-HxCB(157)	0.0005
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(167)	0.00001
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(189)	0.0001

Table 2. The condition of extraction by ASE system

Heat	5 min	Pressure	1,500 psi
Static	5 min	Temperature	100
Flush (%)	60 vol	Solvent	DCM : Hexane (1 : 1, v/v)
Purge	60 sec		
Cycles	1		

조에 사용된 실리카겔은 60-200 mesh의 J.T. Baker(Phillipsburg, NJ, USA) 제품을 구입하여 메탄올 및 디클로로메탄으로 세척하여 사용하였다.

시료조제 및 추출

시료의 머리, 꼬리, 내장, 뼈 등을 제거한 가식부를 취하여 meat chopper로 3회 분쇄하였고, 패류는 가식부를 취하여 칼로 잘게 다

Sodium sulfate	2g
Neutral silica gel	2g
Acid silica gel	5g
Neutral silica gel	1g
Basic silica gel	3g
Neutral silica gel	1g
Sodium sulfate	1g

Fig. 2. Preparation of multilayer chromatography.

져서 사용하였으며, 균질화된 시료는 분석 전까지 냉동 보관(-30°C) 하였다. 냉동된 시료를 실온에서 완전히 해동시켜 5g을 청량하여 막자사발에 넣은 다음 무수황산나트륨을 조금씩 넣어주면서 잘 섞어 시료의 수분을 완전히 제거하여 ASE(ASE 200, Dionex, Sunnyvale, CA, USA) 추출 cell(33 mL)에 넣어주었다. 공시료(blank)와 대조시료(QC)에 동량의 무수 황산나트륨을 가하고 모든 시료에 동위원소표준물질(labelled compound stock solution, WP-LCS)을 5 μL씩 첨가하였다. 대조시료에는 대용표준물질(precision and recovery standard solution, WP-STK)을 5 μL씩 첨가하였다. 표준용매의 주입 후 시료가 역류하는 것을 방지하기 위해 cellulose filter를 사용하였으며 가속용매 추출기의 추출 조건은 Suchan 등(8)의 방법을 일부 수정하여 사용하였으며 Table 2와 같다.

지방 분해 및 정제

추출액을 회전감압농축기(40°C, 수육상)로 용매를 제거한 후 n-헥산 3 mL씩 3회 반복 첨가하여 용해한 다음 Fig. 2와 같은 순서로 제조된 다층크로마토그래피 컬럼 상단에 주입하고 n-헥산 100 mL으로 용출시켜 용리액으로 하였다. 정제가 끝난 용출액은 Turbo-vap II concentration workstation 및 N-Evap™을 사용하여 농축하였으며 실린지 첨가용 내부표준물질(internal standard spiking solution, WP-ISS) 10 μL를 각각 첨가하여 HRGC/HRMS용 시험 용액으로 사용하였다.

Table 4. Scan descriptors, levels of chlorinations, *m/z* information, and substances monitored by HRGC/HRMS

	<i>m/z</i>	<i>m/z</i> Type	<i>m/z</i> formulation	theoretical ratio	substance
window 1 Cl 4, 5	275.9871	Lock			PFTBA
	289.9224	M	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6^{35}\text{Cl}_4$	0.77	Cl4-PCB
	291.9165	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$		Cl4-PCB
	301.9626	M	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6^{35}\text{Cl}_4$	0.77	$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl4-PCB}$
	303.9597	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$		$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl4-PCB}$
	313.9859	Cal			PFTBA
	337.9207	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}$	1.53	$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl5-PCB}$
	339.9178	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2$		$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl5-PCB}$
window 2 Cl 5, 6	313.9839	Lock			PFTBA
	325.8804	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}$	1.53	Cl5-PCB
	327.8775	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2$		Cl5-PCB
	337.9207	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}$	1.53	$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl5-PCB}$
	339.9178	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2$		$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl5-PCB}$
	351.9807	Cal			PFTBA
	371.8817	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$	1.23	$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl6-PCB}$
	373.8788	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2$		$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl6-PCB}$
window 3 Cl 6, 7	351.9807	Lock			PFTBA
	359.8415	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$	1.23	Cl6-PCB
	361.8385	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2$		Cl6-PCB
	371.8817	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$	1.23	$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl6-PCB}$
	373.8788	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2$		$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl6-PCB}$
	401.9775	Cal			PFTBA
	405.8428	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}$	1.02	$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl7-PCB}$
	407.8398	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2$		$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl7-PCB}$
window 4 Cl 7	393.8025	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}$	1.02	Cl7-PCB
	395.7996	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2$		Cl7-PCB
	401.9775	Lock			PFTBA
	405.8428	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}$	1.02	$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl7-PCB}$
	407.8398	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2$		$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl7-PCB}$
	413.9775	Cal			PFTBA

Table 3. HRGC/HRMS conditions for the analysis of dioxin-like PCBs

	Conditions for dioxin-like PCBs		
Column	DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.1 μm)		
Oven	100°C → 150°C → 210°C → 250°C (1 min)	15°C/min	3°C/min
Carrier gas, flow	He, 1.0 mL/min		
Injector temperature	280°C		
Transfer temperature	280°C		
Type of injection	Splitless mode		
Purge delay time	30 sec		
Injection volume	1 μL		
Ionization type	EI (positive)		
Electron energy	32 eV		
Resolution	10,000 at <i>m/z</i> 314 (PFTBA)		
Monitoring	MID, 4 windows		
Ion source	250°C		

기기 분석 및 정량

본 연구에서 사용된 기기의 분석 조건은 Table 3과 같다. Dioxin-like PCBs 분석을 위해 각각의 동족체(congeners)에 대한 특성이온을 2개 선택하여 검출하였으며, 이들의 동위 원소비가

Table 5. Recoveries of dioxin-like PCBs in the spiked samples

Group	IUPAC No.	Min. (%)	Max. (%)	Average (%)
Tetrachlorinated biphenyls	81	84.2	104.6	94.1 ± 7.7
	77	85.5	99.3	94.2 ± 5.2
Pentachlorinated biphenyls	123	82.3	102.1	96 ± 8.3
	118	84.0	113.0	100.2 ± 11.8
	114	89.0	108.8	100.6 ± 7.8
	105	83.7	103.1	96.5 ± 7.7
	126	87.1	119.8	104.1 ± 15.0
Hexachlorinated biphenyls	167	86.1	106.0	98.3 ± 7.6
	156	85.0	102.8	96.5 ± 7.0
	157	83.9	103.0	95.2 ± 7.0
	169	82.9	105.7	97.8 ± 10.0
Heptachlorinated biphenyls	189	87.7	102.4	97.3 ± 6.2

Table 6. Recoveries of dioxin-like PCBs in the CRM

Group	IUPAC No.	Certified concentration (pg/g)	Recovery concentration (pg/g)
Tetrachlorinated biphenyls	81	20.1 ± 5.8	15.81 ± 6.1
	77	223.3 ± 72.0	220.13 ± 43.0
Pentachlorinated biphenyls	123	423.3 ± 262.0	421.74 ± 145.1
	118	13,040 ± 3,250.0	10,334.69 ± 3,447.2
	114	352.3 ± 167.0	359.26 ± 94.4
	105	4,905 ± 1,420.0	4,867.85 ± 821.8
	126	73.9 ± 26.0	82.08 ± 13.2
Hexachlorinated biphenyls	167	975 ± 309.0	989.90 ± 173.7
	156	1,489 ± 502.0	1,474.53 ± 299.1
	157	348.8 ± 87.0	364.13 ± 46.6
	169	7.6 ± 3.0	8.01 ± 1.5
Heptachlorinated biphenyls	189	201.6 ± 61.1	210.84 ± 32.6

목적성분의 머무름 시간과 표준물질의 머무름 시간이 일치하는지 조사하여 정성하였다. 검출한계는 동족체마다 약간의 차이는 있었지만 S/N(signal to noise) ratio >3에서 대략 0.01 pg/g 수준이었으며, 분석 시 daily check standard인 WP-CS5(calibration standard 중 중간농도)로 기기 상태를 항상 사전 점검하였다.

Dioxin-like PCBs의 정량은 동위원소 회석법에 따라 시험용액에서 검출된 대상 물질과 실린지첨가용 내부표준물질(WP-ISS)과의 피크 면적비(peak area ratio)를 측정하여 계산하였다. 검량선은 5개 농도 범위(1-400 ng/mL)에서 측정하였으며, 각각의 시료에 대해 산출된 정량값은 WHO-TEF(Toxicity Equivalent Factor(3), Table 1)를 적용하여 TEQ(Toxicity Equivalents)로 환산하였다. 정성 및 정량의 모든 과정은 MAT 95XL 운영 software인 Interactive Chemical Information System(ICIS)를 이용하였다(4).

결과 및 고찰

최적 분석방법 검토

일반적으로 PCBs 분석을 위한 전처리 공정은 추출-농축-조지방 측정-지방제거-정제-농축의 6단계로 이루어져 있다(4). 추출법의 경우 속실렛법, 알칼리 분해법 등이 이용되고 있으나 속실렛 추출법의 경우 추출 시간이 오래 소요될 뿐만 아니라 그 사용되는 용매량도 시료 당 300 mL 정도로 다량의 유기용매가 사용됨

으로써 환경오염 문제가 있다.

한편 알칼리 분해법의 경우 추출 시간이 1시간 정도로 매우 신속한 추출법이라는 장점이 있으나 분석 과정 중에 지방 측정이 어려워 지방 함량이 필요한 경우 조지방 실험을 병행해야 한다는 것이다. 특히 저염화 PCBs의 경우 염기에 약하므로 추출공정 이후의 정제 공정이 신속하게 진행되어야 실험 오차를 줄일 수 있다.

또한 추출공정 다음에 수행되는 지방 제거 및 정제 공정은 PCBs 화합물 분석 시 손실 우려가 가장 많은 단계로서 지방 제거 및 정제 공정의 최소화 및 최적화는 PCBs 화합물 분석에서 매우 중요한 단계라 할 수 있다. 일반적으로 지방제거는 액체-액체 추출에 의한 직접적인 황산 처리 방법 및 황산 처리된 실리카겔을 이용한 방법이 널리 사용되고 있으며 정제공정으로는 실리카겔 컬럼, 플로리실 컬럼 및 알루미나 컬럼 등 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 불순물을 제거하는 방법이 사용되고 있다.

본 연구에서는 가속용매 추출기를 사용하여 속실렛 추출법 대비 추출시간은 약 1/3, 추출 용매 사용량(시료당 30 mL)은 1/10로 줄일 수 있었으며 새롭게 개발한 황산 처리한 실리카겔, 중성 실리카겔 및 염기성 실리카겔을 순서대로 충진한 다중크로마토그래피를 사용함으로써 지방 제거 단계와 정제 단계를 동시에 수행함으로써 전체적인 전처리 공정 시간을 1/2로 단축시킬 수 있었다. 이와 같은 신속한 전처리 방법에도 불구하고 Table 5에서 보는 바와 같이 본 분석 방법에 의한 dioxin-like PCBs의 회수율

Table 7. The levels of dioxin-like PCBs in fishes and shellfishes

Sample		Dioxin-like PCBs (pg TEQ/g)
Name	No.	
Mackerel	1	2.053
	2	1.826
	3	1.628
	Ave.	1.836
Alaska pollack	1	0.071
	2	0.007
	3	0.011
	Ave.	0.030
Yellow croaker	1	0.082
	2	0.041
	3	0.094
	Ave.	0.072
Hair tail	1	0.600
	2	0.217
	3	0.166
	Ave.	0.328
Spanish mackerel	1	0.161
	2	0.628
	3	1.822
	Ave.	0.870
Pacific saury	1	0.035
	2	0.036
	3	0.276
	Ave.	0.116
Eel	1	0.894
	2	0.431
	3	1.252
	Ave.	0.859
Salmon	1	1.582
	2	0.077
	3	0.032
	Ave.	0.564
Crab	1	0.018
	2	0.361
	3	0.151
	Ave.	0.177
Oyster	1	0.277
	2	0.032
	3	0.036
	Ave.	0.115

은 평균 94.1-104.1%(±8.4)로 Yirgaalem 등(7) 및 Suchan 등(8)의 결과와 비교할 때 회수율 범위가 더 좁아 매우 우수한 방법임을 확인할 수 있었으며, 시료에 의한 매트릭스 효과를 고려하여 CRM 시료(fish tissue)를 분석한 결과 Table 6에서 보는 바와 같이 12개 PCB 동족체의 검출 범위가 허용 오차 범위내로 조사되었다. 따라서 본 연구에서 확립된 dioxin-like PCBs의 분석법을 실제 식품 시료에도 사용할 수 있음을 확인하였다.

오염 실태 조사

본 연구에서 확립된 방법을 이용하여 실제로 국내에 유통되는

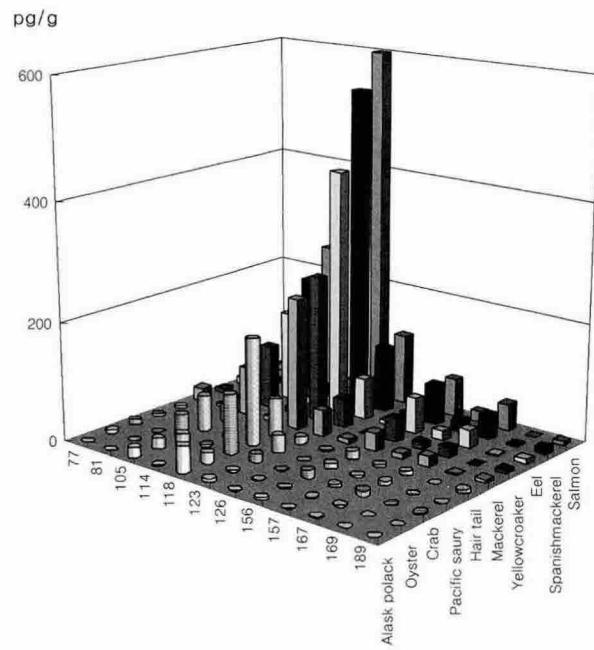


Fig. 3. Congeners pattern of dioxin-like PCBs in fishes and shellfishes.

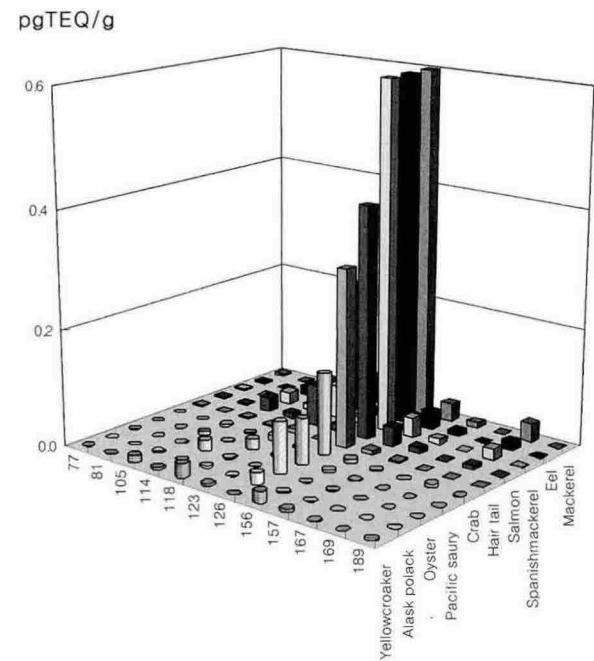


Fig. 4. TEQ pattern of dioxin-like PCBs in fishes and shellfishes.

어패류 시료의 dioxin-like PCBs를 조사한 결과 그 오염 수준은 0.030-1.836 pg TEQ/g 이었다(Table 7).

개별 오염 수준은 어류 중 고등어의 경우 1.628-2.053(평균 1.836) pg TEQ/g, 명태는 0.007-0.071(평균 0.030) pg TEQ/g, 조기는 0.041-0.094(평균 0.072) pg TEQ/g, 갈치는 0.166-0.600(평균 0.328) pg TEQ/g, 삼치는 0.161-1.822(평균 0.870) pg TEQ/g, 꽁치는 0.035-0.276(평균 0.116) pg TEQ/g, 장어의 경우 0.431-1.252(평균 0.859) pg TEQ/g, 연어는 0.032-1.582(평균 0.564) pg TEQ/g였다.

한편, 게의 경우 0.018-0.361(평균 0.177) pg TEQ/g, 굴은 0.032-

0.277(평균 0.115) pg TEQ/g이었다.

본 결과는 식이습관이 대체적으로 비슷한 일본 후생성(11-13)의 2003-2005년도 모니터링 자료와 비교한 결과 어류 중 고등어는 0.790-2.174 pg TEQ/g, 갈치 0.034-4.059 pg TEQ/g, 꽁치 0.205-0.241 pg TEQ/g, 장어 0.205-0.292 pg TEQ/g, 연어 0.026-0.383 pg TEQ/g, 삼치 1.231-1.756 pg TEQ/g였으며, 기타 어종인 게는 0.003-0.490 pg TEQ/g, 굴 0.047-0.262 pg TEQ/g으로 개별 어종에 따라 다소 차이가 있었다.

Dioxin-like PCBs 오염의 기여도가 높은 어종으로는 고등어, 삼치, 장어 순으로 나타났으나 일본의 경우 갈치, 고등어, 삼치 순으로 기여도가 높은 것으로 조사되었다. 그러나 dioxin-like PCBs는 환경으로부터 유래되는 오염물질의 하나로 볼 때 오염도가 높은 지역별 차이가 있을 것으로 보인다. 이에 Codex(국제식품규격위원회)에서는 다이옥신류 등에 대한 오염물질은 이러한 특성 때문에 source directed measurement(사전원인규제방식)에 대해 지속적으로 의제로서 논의하고 있으며, 미국을 비롯한 세계 각국에서는 매년 식품 중 다이옥신류(dioxin-like PCBs 포함)에 대하여 지속적으로 모니터링을 수행하여 식이섭취량을 고려한 안전성 평가를 수행하고 있다(14,15).

한편 dioxin-like PCBs의 동족체별 검출패턴은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 고등어, 갈치, 삼치, 조기 및 장어의 경우 대체적으로 PCB 118이 가장 우세한 동족체였으며 PCB 105 > 123 > 156 > 167의 순으로 우세하였다. 연어의 경우는 주로 PCB 118번이 검출되었으며 PCB 105, 123, 156, 167번도 일부 검출되었다. 꽁치, 명태, 게, 굴에서도 대체적으로 PCB 118번이 우세한 동족체였으며 그 다음으로 PCB 105번이 우세한 동족체로 검출되었다.

한편, 식품 중 검출된 오염도에 독성등가지수를 고려한 TEQ 패턴은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 PCB 126이 가장 우세한 것으로 나타났으며 고등어에서는 PCB 114번도 일부 우세한 것으로 나타났다.

요 약

식품 중에서 dioxin-like PCBs를 분석하기 위하여 가속용매추출기를 이용하여 추출하고 다중컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제하는 분석법을 확립하였으며 어폐류에 실제로 적용하여 그 오염수준을 조사하였다. 시료는 균질화하여 33 mL 추출 셀을 포함한 가속용매추출기를 이용하여 추출하였다. 추출액을 산성 실리카겔, 중성 실리카겔 및 염기성 실리카겔이 연속으로 충전된 컬럼을 통하여 지방 및 방해성분을 제거하였다. 기기분석은 고분해능 질량분석기를 이용하여 분해능 10,000에서 4 window MID(multiple ion detection) mode로 분석하였다. 분석결과 평균 회수율은 94.1-104.1%(±8.4%)이었고 검출한계는 신호 대 잡음 비(S/N) >3에서 0.1 pg/g이었다. 확립된 분석법을 이용하여 식품시료에 적용한 결과 dioxin-like PCBs의 오염수준은 0.030-1.836 pg TEQ/g이었다.

문 헌

- Erickson MD. Analytical Chemistry of PCBs. 2nd ed. Lewis, New York, NY, USA. pp. 2-3 (1997)
- Bernhard L, Thomas G, Iris Z, Isolde P, Olaf P, Thomas H, Andrea FK, Valentina M, Schick KH, Monika S, Michael S, Juergen W. Biomonitoring of persistent organochlorine pesticides PCDD/PCDFs and dioxin-like PCBs in blood of children from South West Germany (Baden-Wuerttemberg) from 1993 to 2003. Chemosphere 58: 1185-1201 (2005)
- Department of Toxic Substances Control. A toxicity equivalency factor procedure for estimating 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin equivalents in mixture of polychlorinated dibenz-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. Available from <http://www.dtsc.ca.gov/AssessingRisk/upload/chap9.pdf#search='who%20TEF%20factor'> Accessed Nov. 1, 2006.
- Schechter A, Startin J, Wright C, Kelley M, Papke O, Lis A, Olson J. Dioxins in U.S.: Food and estimated daily intake, Chemosphere 29: 2261-2265 (1994)
- Michael G. Dioxins and dioxin-like compounds in the food supply. Institute of Medicine Press, Committee on the Implications of Dioxin in the Food Supply, Washington, DC, USA. pp. 30-31 (2003)
- Choi DM, Suh JH, Kim MJ, Hong MK, Kim CM, Song IS. Analyzing co-planar PCBs in food by HRGC/HRMS with isotopic dilution method. J. Korean Chem. Soc. 16: 325-332 (2003)
- Yirgaalem A, Raghavan D. Polychlorinated biphenyl(PCB) recovery from spiked organic matrix using accelerated solvent extraction (ASE) and Soxhlet extraction. J. Hazard. Mater. 21: 39-52 (2002)
- Suchan P, Pulkrabova J, Hajsova J, Kocourek V. Pressurized liquid extraction in determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in fish samples. Anal. Chim. Acta 520: 193-200 (2004)
- Suh JH, Kim JM, Hong MK, Kim CM, Choi DM. Analysis of PCBs in food by dual column-HRGC/ECD. J. Korean Chem. Soc. 16: 166-173 (2003)
- Ministry of Health and Welfare. Report on 2001 National Health and Nutrition Survey I. Ministry of Health and Welfare, Seoul, Korea (2003)
- Ministry of Health, Labour and Welfare. 平成15年度食品からのダイオキシン類一日取量調査等の調査結果について. Available from <http://www.mhlw.go.jp/houdou/2004/12/h1227-2.html>. Accessed Dec. 27, 2004
- Ministry of Health, Labour and Welfare. 平成16年度食品からのダイオキシン類一日取量調査等の調査結果について. Available from <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syokusanzen/dioxin/sessyu04/index.htm> Accessed Feb. 9, 2006
- Ministry of Health, Labour and Welfare. 平成17年度食品からのダイオキシン類一日取量調査等の調査結果について. Available from <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syokusanzen/dioxin/sessyu05/index.html> Accessed Sep. 26, 2006
- Codex. Report of the 38th session of the codex committee on food additives and contaminants. Available from: http://www.codexalimentarius.net/web/index_en.jsp. Accessed Mar. 6, 2006.
- Food and Drug Administration. Dioxin analysis results/exposure estimates. Available from: <http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/diox-data.html>. Accessed June 2006.