

## 돼지사료 중의 다이옥신 잔류 평가

안 윤 경 · 신 정 화<sup>†</sup>

한국기초과학지원연구원

### Evaluation for Concentration of Residual PCDD/Fs in Pig Feed

Ahn, Yun Gyong · Shin, Jeoung Hwa<sup>†</sup>

Korea Basic Science Institute, Seoul, Korea

#### ABSTRACT

Dioxins are chemical substances that are not properly decomposed degradation under natural photochemical, biological and chemical conditions in the environment, and bio-accumulate through the food chain, so pose a risk of causing adverse effects to human health and the environment. Ninety seven percent of human exposure to dioxins comes through meat, fish, dairy consumption and so on. Pork is the largest proportion meat aspect of daily intake in the Korean food. Pigs are three times more than Cattle in terms of breeding population and production amount in the world, and the amount is increasing every year. Therefore, it is necessary to monitor the exposure level of dioxins in pig's body. Also, it is required to evaluate the presence of these chemical substances in the pig's feed grain such as corn, soybeans, and tallow. The purpose of this study was to evaluate PCDD/Fs in pig's feed to search the origin of PCDD/Fs. Feed samples obtained were wheat from East Europe, corn from South America and America, soybean meal from Korea, America, South America and India and tallow from Korea. The preparation of samples was based on the EPA method 1613. Instrumental analysis was based on the use of high resolution gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). The concentrations of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzo-p-dioxin (PCDD), which are the most toxic potent dioxins, were not observed in any of the samples. However OCDD was detected in most of the samples. The TEQs in the feed samples were ranged from 0 pg TEQ/g to 0.09841 pg TEQ/g. Especially, the high level of TEQs was observed in the samples of wheat from East Europe and soybean meal from Korea.

**Key words:** PCDD/Fs, HRGC/HRMS, feed, EPA method 1613

#### I. 서론

다이옥신은 일반적으로 제조되거나 사용되는 물질이 아니며, 염소를 함유하고 있는 유기화합

물이 산업공정에서 화학적인 부산물로 형성되거나, 염소가 들어있는 화합물을 태울 때 다이옥신이 생성될 수 있으며, 특히 쓰레기를 태울 때 주로 발생한다. 이 때문에 대부분의 국가에서는 소

접수일: 2012년 5월 8일 심사일: 2012년 5월 20일 게재확정일: 2012년 5월 30일

<sup>†</sup>Corresponding Author: Shin, Jeoung Hwa Tel: 82-2-920-0797  
e-mail: jhshin01@kbsi.re.kr

각시설에서 배출되는 다이옥신 양을 줄이기 위해 다양한 노력을 기울이고 있다.

다이옥신이란 극미량 섭취로 발암을 유발할 정도로 독성이 강하며 환경 내에서 광화학적, 생물학적 및 화학적 분해가 일어나지 않고, 먹이사슬을 통해 동식물의 체내에 축적되는 유기화합물을 말한다(Focant et al. 2002; McEvoy 2002; Nemery et al. 2002).

이물질은 환경 중으로 배출되는 여러 화학물질 중 가장 위험한 물질군으로 암, 생식장애, 면역체계 파괴 등을 유발하고 심하면 사망에 이르게 하는 독성이 매우 강한 물질들이다.

특히 생물체내 호르몬을 교란시켜 생식을 저해하는 내분비계 장애물질(일명 환경호르몬)로도 알려져 있다. 이물질의 가장 대표적인 특징으로는 생물학적 농축성(bioaccumulation)을 들 수 있다. 물에 잘 녹지 않고 지방조직에 축적되는 성질이 있어 생태계 내 먹이사슬을 통한 생물학적 농축이 쉽게 일어난다(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants 2001).

다이옥신류는 폴리클로리네이티드 디벤조-파라-다이옥신(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs)류 75종의 동족체 중 독성이 있는 물질로 7종, 폴리클로리네이티드 디벤조퓨란(polychlorodibenzofurans, PCDFs)류로는 135종 중 10종 동족체가 독성이 있는 것으로 알려져 있으며, 다이옥신 유사 PCBs(dioxin like PCBs) 12종을 포함하여 총 29종의 동족체를 독성 다이옥신으로 분류한다. 특히 PCDD/Fs 210종의 동족체 중에서 가장 독성이 높은 동족체인 2,3,7,8-Tetrachlorinated dibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD)은 국제암연구소(IARC)에서 Group 1(인체발암물질)로 지정하였으며 2,3,7,8-TCDD 이외에 기타 동족체는 독성 등가량(Toxicity equivalents)으로 환산하여 독성을 추정한다. 다이옥신류는 피코그램(pg:  $10^{-12}$ g)에서 나노그램(ng:  $10^{-9}$ g) 수준의 극미량으로 존재하기 때문에 시료채취와 측정 분석에서 고도의 숙련도와 주의가 필요하다. 또한 분해능 10,000 이상인 고분해능 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석기(HRGC/HRMS)를 사용해야 한다.

이와 같이 사람과 생태계에 치명적인 영향을

주는 유해물질인 다이옥신은 주로 소각 과정에서 비의도적으로 발생될 수 있으며, 체내에 흡수되는 다이옥신류의 대부분(97%)은 식품을 통해 인체에 노출되며(Fries 1995), 그 중 육류, 어패류, 낙농제품 등의 지방에 많이 잔류하게 된다(Abad et al. 2002; Malisch 2000; Parzefall 2002; Tsutsumi et al. 2001).

국내·외적으로 식품 중 다이옥신은 식육이나 수산물 중 기준을 정하여 관리하고 있으며 우리나라에서는 다이옥신(17종) 기준을 소고기 4.0 pg TEQ/g, 돼지고기 2.0 pg TEQ/g, 닭고기 3.0 pg TEQ/g이하로 설정하여 관리하고 있다.

또한 한국인의 1일 육류섭취량 중에서 가장 큰 비중을 차지하는 것이 돼지고기(40%)이며, 세계적으로도 돼지가 소보다 그 사육량과 생산량이 3배 정도 많으며, 또한 매년 증가하고 있는 실정이다.

이에 돼지의 잔류성 유기오염물질의 노출정도에 대한 파악이 필요하며 이와 관련한 분석연구가 상당히 추진되어왔다(Abad et al. 2002; Malisch 2000; Parzefall 2002; Tsutsumi et al. 2001). 또한 2008년 12월 6일 아일랜드정부는 동물사료와 돼지지방에서 허용기준치의 80-200배의 다이옥신류가 검출되었음을 발표하였고, 그 원인이 산업용 기름에 오염된 돼지사료로 추정된다고 발표한 바 있다(Irish pork crisis of 2008). 따라서 돼지고기 섭취량이 많은 우리나라의 경우에도 잔류성 유기오염물질인 다이옥신류의 균원 추적을 위해 우리나라에서 유통되고 있는 돼지사료(옥수수, 대두박, 소맥 우지)내 다이옥신류 잔류 정도를 파악하는 것이 중요하다.

그러므로 본 연구는 돼지사료 내의 잔류성 유기오염물질인 다이옥신류의 잔류 정도를 모니터링하는데 그 목적이 있다 하겠다.

## II. 연구방법

### 1. 분석대상 화합물 및 표준물질

본 연구에서 다이옥신류(Dioxins)의 연구대상으로 선정된 이성질체는 PCDD/Fs (Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzo-furans) 17종을 선정하였으며, HRGC/HRMS에 의한 동위원소 희석

법을 전제로 하여 내부표준물질은 시판되고 있는 물질을 택하였다. 대상물질의 상세내역은 Table 1과 같다.

**Table 1.** Detail information on the measurement of compounds in PCDD/Fs

PCDD/Fs	Homolog	Isomer
PCDDs	TetraCDDs	2,3,7,8 -TCDD
	PentaCDDs	1,2,3,7,8 -PeCDD
		1,2,3,4,7,8 -HxCDD
	HexaCDDs	1,2,3,6,7,8 -HxCDD
		1,2,3,7,8,9 -HxCDD
	HeptaCDDs	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD
	OctaCDDs	1,2,3,4,6,7,8,9 -OCDD
	TetraCDFs	2,3,7,8 -TCDF
	PentaCDFs	1,2,3,7,8 -PeCDF
		2,3,4,7,8 -PeCDF
PCDFs		1,2,3,4,7,8 -HxCDF
	HexaCDFs	1,2,3,6,7,8 -HxCDF
		1,2,3,7,8,9 -HxCDF
		2,3,4,6,7,8 -HxCDF
	HeptaCDFs	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF
		1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF
	OctaCDFs	1,2,3,4,6,7,8,9 -OCDF

PCDD/Fs 표준물질은 Wellington Laboratories에서 순도, 농도 및 신뢰성이 검증된 것을 구입하여 사용하였다. 검량선 작성용 표준물질(Calibration standard; CS1~CS5)로는 EPA-1613 CVS(Calibration and Verification Solutions, Wellington Labs., Ontario, Canada)를 사용하였으며, 정제용 내부표준물질(Cleanup standard)은  $^{13}\text{C}_{12}$ 로 치환된 EPA-1613 LCS(Labelled Compound Stock Solution)를 구매하여 사용하였다. 회수율 측정을 위한 실린지 첨가용 내부표준물질(Syringe standard)은 EPA- 1613 ISS(Internal Standard Spiking Solution)를 구매하여 사용하였으며, Table 2~4에 각 이성질체의 종류 및 농도를 나타내었다.

**Table 2.** List of PCDD/Fs calibration solution (EPA-1613CSL)

Native PCDDs and PCDFs	Concentration (ng/mL)				
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
2,3,7,8-TCDD	0.5	2	10	40	200
2,3,7,8-TCDF	0.5	2	10	40	200
1,2,3,7,8-PeCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1000
2,3,4,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-HpCDF	2.5	10	50	200	1000
OCDD	5	20	100	400	2000
OCDF	5	20	100	400	2000
Labelled PCDDs and PCDFs					
$^{13}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	200	200	200	200	200
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-HpCDF	100	100	100	100	100
Cleanup standard					
$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD	0.5	2	10	40	200
Internal standard					
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100

**Table 3.** List of PCDD/Fs labeled compound stock solution(EPA-1613LCS)

$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDDs	Concentration (ng/ml)	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCDFs	Concentration (ng/ml)
$^{13}\text{Cl}_4\text{-}2,3,7,8\text{-TCDD}$	100	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}2,3,7,8\text{-TCDF}$	100
$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,7,8\text{-PeCDD}$	100	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,7,8\text{-PeCDF}$	100
$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,4,7,8\text{-HxCDD}$	100	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}2,3,4,7,8\text{-PeCDF}$	100
$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,6,7,8\text{-HxCDD}$	100	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,4,7,8\text{-HxCDF}$	100
$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDD}$	100	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,6,7,8\text{-HxCDF}$	100
$^{13}\text{C}_{12}\text{-OCDD}$	200	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,7,8,9\text{-HxCDF}$	200
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}2,3,4,6,7,8\text{-HxCDF}$	100
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDF}$	100
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,4,7,8,9\text{-HpCDF}$	100

**Table 4.** Mass labeled PCDD/Fs recovery standards

$^{13}\text{C}_{12}$ - PCDD	Concentration(ng/ml)
$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,4\text{-TCDD}$	200
$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,7,8,9\text{-HxCDD}$	200

## 2. 시료

돼지사료 시료로는 한국에서 유통되고 있으며 돼지사료로 주로 사용되는 조합으로서 생산지별로 소맥(1종: 동유럽산), 옥수수(2종: 남미산, 미산), 대두박(4종: 국산, 미산, 남미산, 인도산), 우지(국산)를 대상으로 하였다.

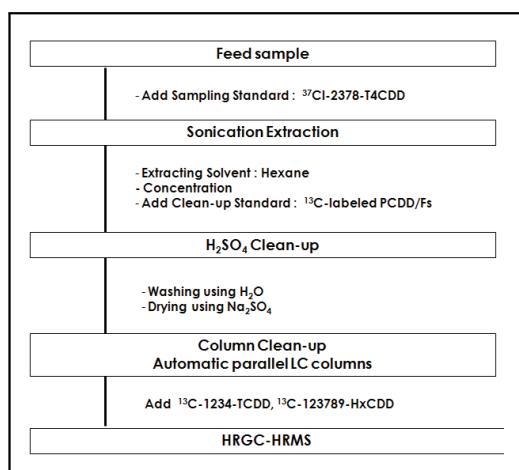
## 3. 추출방법의 검토

PCDD/Fs의 분석방법을 확립하기 위하여 선행 연구 등(Ferrario et al. 2000; Eljarrat et al. 2002; Fries 1995; Guruge et al. 2005; Hayward et al. 1999; Hoogenboom et al. 2004)과 EPA 1613 분석법 등을 참고로 하여 비교 검토하였다. 분석방법으로 추출방법과 각 단계별 분액실험과 정제과정에서의 회수율 테스트를 시행하여 분석하였다. 그리고 지질이 많은 시료에서의 미량분석을 확립하기 위하여 정제과정에서의 회수율 및 추출방법을 검토하였다. 시료중의 PCDD/Fs 추출의 효율성을 높이기 위해 추출법과 추출용매 비교실험을 행하였다. 추출법은 속슬랫추출법과 Sonication 추출법을 비교하였으며 각각 추출용매로는 Dichloromethane과 Hexane을 사용하였다. 속슬랫추출의 경우 각각 추출용매

350 ml을 사용하여 24시간 추출을 행하였으며, Sonication추출의 경우 각각 추출용매 100 ml로 10분간 2회 추출하였다. 시료는 한국산 대두박을 대상으로 하였다.

## 4. 시료전처리

위의 추출법 비교실험에 의거하여 시료량은 사료의 경우 20 g에 Hexane 50 ml을 첨가한 후 sonication에 20분 정도 추출하였으며, 이 과정을 한번 더 반복하였다. 둑근 플라스크에 추출된 solvent을 evaporate로 모두 증발시킨 후, fat 무게를 측정하였으며, 증발되어진 둑근 플라스크에 STD EPA-1613 CSS 25  $\mu\text{l}$ ( $^{37}\text{Cl}$ -2378-TCDD), STD EPA/method

**Fig. 1.** Schematic diagram for analytical procedure

1613 LSS 10 ul(<sup>13</sup>C-PCDDs & <sup>13</sup>C-PCDFs)를 넣은 후 황산 처리를 하고 수세, 탈수 처리를 하였다. 정제는 다이옥신 FMS(Fluid management systems)로 정제를 한 후 실린지 STD인 EPA/method 1613 LSS 5 ul (<sup>13</sup>C-1234-TCDD)을 넣고 evaporate로 증발시킨 다음, 약간의 Hexane 5 ml 정도를 가하여 시험관으로 옮겨 담았으며, 질소로 다 날린 후 최종 부피 Nonane 10 ul으로 맞추어 Vial에 담았다(Fig. 1).

### 5. 기기분석방법

기기 분석은 Agilent 6890 Plus Gas chromatography 와 Jeol Mstation 700D high resolution mass spectrometer를 이용한 EI-SIM법으로 행하였다. 이 때 HRGC에 장착되어진 캐뉼러리 컬럼은 DB5-MS(60 m×0.25 mm×0.25 um)를 사용하였다(Table 5). 조사 대상물질이 검출되어질 경우에의 정량은 Labelled Compound Standard(LCS)에 대한 반응계수 (RR: Relative Response)를 이용한 동위원소회석법(Isotope Dilution Method)에 따라 정량하였다.

### 6. 정성 및 정량분석

PCDD/Fs 각 congener에 대한 정성 확인을 분

Table 5. The conditions of HRGC/HRMS for PCDD/Fs

Item	Condition
Instrument	Hewlett Packard 6890 Plus GC system JEOL 700D Mstation high resolution mass spectrometer
Column	DB-5MS (60 m×0.32 mm I.D ×0.25 um)
Oven temp	start temp. : 160°C, 1.0min hold, 20°C/min to 200°C, 2.0min hold 5.0°C/min to 220°C, 15min hold, 5.0°C/min to 235°C, 5.0min hold 3.0°C/min to 310°C, 3.0min hold
Carrier gas	Helium, 1.0 mL/min
Injector temp (°C)	280°C
Injection mode	Splitless mode

자랑 [M]과 [M+2], [M+4], [M+6] 또는 [M+8]의 이온강도(Ion intensity) 비가 99 % 신뢰구간에 들어오면 정성 확인된 것으로 간주하였고, 회수율이 70 %에서 120 % 범위에 포함되는 시료에 대해서 정량을 하였으며, 그 범위를 벗어나는 시료에 대해서는 데이터의 신뢰성이 없는 것으로 판단하여 재처리하였다. 대상물질이 검출된 경우에는 이에 대응하는 Labelled Compound Standard

Table 6. Result of the recovery test in PCDD/Fs

Compound	Sonication		Soxhlet		()
	Dichloromethane	Hexane	Dichloromethane	Hexane	
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	51	79	44	58	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 2,3,7,8-TeCDD	56	81	46	61	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 1,2,3,7,8-PeCDD	48	77	39	48	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 1,2,3,4,7,8 - HxCDD	82	105	59	104	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 1,2,3,6,7,8- HxCDD	78	98	55	97	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	47	72	34	55	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - OCDD	31	65	22	50	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 2,3,7,8-TeCDF	53	77	50	54	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 1,2,3,7,8-PeCDF	56	88	46	59	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 2,3,4,7,8-PeCDF	41	69	43	43	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 1,2,3,4,7,8-HxCDF	82	112	60	109	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 1,2,3,6,7,8-HxCDF	85	117	61	111	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 1,2,3,7,8,9-HxCDF	64	94	47	83	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 2,3,4,6,7,8-HxCDF	66	86	59	81	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	63	91	46	76	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	45	63	34	56	

(LCS)에 대한 반응계수(RP: Relative Response)를 이용  $^{13}\text{C}_{12}-1,2,3,4\text{-TCDD}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}-1,2,3,7,8,9\text{-HxCDD}$  및 LCS는 상대반응계수를 이용한 내부표준법에 따라 정량하였다. 또한 정성 및 정량의 모든 과정은 JEOL Mstation 700D운영 소프트웨어인 Diok를 사용하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 추출법 및 추출용매의 비교

Table 6은 추출법과 추출용매의 결과를 나타내었다. 추출법에서는 속슬랫추출법과 Sonication 추출법 중 Sonication 추출법의 회수율이 모든 화합물에서 높았으며 추출용매로서는 Dichloromethane 보다 Hexane의 추출 회수율이 높은 결과를 나타내었다. 또한 이 회수율 값은 타당 범위인 70~120 %를 만족함을 확인할 수 있었다. 따라서

추출법으로서는 Sonication법과 추출용매로서는 Hexane 추출이 PCDD/Fs에 최적임을 알 수 있었다.

#### 2. 도입원료 사료내의 PCDD/Fs 분석

축산물 중의 잔류성 유기오염물질의 균원 추적으로서 사료(옥수수, 대두박, 소맥 우지)내의 잔류성 유기오염물질의 잔류파악을 목적으로 PCDD/Fs의 분석을 행하였다.

Table 7은 돼지사료 내의 PCDD/Fs의 분석결과를 나타내고 있다. 사료 내의 PCDD/Fs의 농도는 0~2.375 pg/g을 나타내었다. 시료 미국산 옥수수(C2)의 경우 모든 화합물에서 검출되지 않았으며, 가장 높은 농도를 나타낸 것은 기름성분이 많았던 국산 우지였으며, 다음으로 국산 대두박, 동유럽산 밀가루, 미산 대두박, 인도산 대두박, 남미산 옥수수 순으로 나타났다.

또한 다이옥신은 염소의 부착 위치 및 치환수

Table 7. The concentrations of PCDD/Fs in feed sample

PCDD/F	(pg/g)							
	Wheat		Corn		Soybean		Tallow	
	W1	C1	C2	S1	S2	S3	S4	T1
2,3,7,8-TeCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.088	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.165
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.124	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.050	0.079	ND	ND	ND	ND	ND	0.138
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	ND	ND	0.110	0.029	ND	0.102	0.293
OCDD	0.176	0.062	ND	1.207	ND	1.030	0.563	1.210
2,3,7,8-TeCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDF	0.176	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeCDF	0.176	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ND	ND	ND	0.047	ND	ND	ND	0.138
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ND	0.088	ND	0.054	ND	ND	ND	0.156
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.140	0.076	ND	0.091	ND	ND	0.057	ND
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ND	0.057	ND	ND	ND	ND	ND	0.275
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OCDF	0.245	0.129	ND	0.202	ND	ND	ND	ND
Total	1.176	0.491	0	1.711	0.029	1.030	0.722	2.375

W1: wheat from East Europe C1: corn from South America C2: America S1: soybean meal from Korea

S2: soybean meal from South America S3: soybean meal from America S4: soybean meal from India

T1: tallow from Korea

ND: not detect

**Table 8.** The 2005 World Health Organization re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for PCDD/Fs

PCDD/F	WHO 2005 TEF
2,3,7,8-TeCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.0003
2,3,7,8-TeCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.0003

에 따라 독성의 강도가 다르므로 이성체 중에서 가장 독성이 강한 2,3,7,8-T4CDD의 독성을 기준값 1로 하여 각 이성체의 상대적인 독성값을 나타낸 계수(Table 8)를 독성등가환산계수(Toxicity Equivalent Factor, TEF)라 하는데 이에 PCDD/Fs에 독성등가 환산농도는 0~0.09841pg WHO-TEQ/g로 나타냈으며, 독성등가 계수가 가장 높은 2,3,7,8-TCDD(1), 1,2,3,7,8-PeCDD(1)는 공시한 모든 시료에서 검출되지 않았다. 그 중 유럽산의 밀가루(W1, 0.09841 pg WHO-TEQ/g)와 한국의 우지(T1, 0.09049 pg WHO-TEQ/g)중의 다이옥신 잔류량이 높은 결과값을 나타냈다(Table 9). 유럽산 밀가루의 경우 PCDD/Fs 농도값에서는 가장 높은 결과값을 나타내지는 않았지만, 독성등가계수가 0.5에 해당하는 2,3,4,7,8-PeCDF의 검출로 인하여 잔류 정도에서는 가장 높게 나타났다. OCDD의 경우 선행연구(McLachlan & Richter 1998; Scortichini et al. 2001) 결과와 비슷한 경향을 보였는데, 즉

**Table 9.** The WHO-TEQ values of PCDD/Fs in feed samples

PCDD/F	(pg WHO-TEQ/g)							
	Wheat		Corn		Soybean		Tallow	
	W1	C1	C2	S1	S2	S3	S4	T1
2,3,7,8-TeCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0088	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01650
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0124	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0050	0.00790	ND	ND	ND	ND	ND	0.01380
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ND	ND	ND	0.00110	0.00029	ND	0.00102	0.00293
OCDD	0.00005	0.000002	ND	0.00036	ND	0.00031	0.00017	0.00036
2,3,7,8-TeCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDF	0.00528	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeCDF	0.0528	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ND	ND	ND	0.00470	ND	ND	ND	0.01380
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ND	0.00880	ND	0.00540	ND	ND	ND	0.01560
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.01400	0.00760	ND	0.00910	ND	ND	0.00570	ND
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ND	0.00570	ND	ND	ND	ND	ND	0.02750
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OCDF	0.00007	0.00004	ND	0.00006	ND	ND	ND	ND
Total	0.09841	0.03006	0	0.02072	0.00029	0.00031	0.00689	0.09049

W1: wheat from East Europe C1: corn from South America C2: America S1: soybean meal from Korea

S2: soybean meal from South America S3: soybean meal from America S4: soybean meal from India

T1: tallow from Korea

ND: not detect

미국산 옥수수(C2,) 남미산 대두박(S2)을 제외한 다른 모든 시료에서 검출되었다.

#### IV. 결론 및 제언

본 연구는 돼지사료 내의 잔류성 유기오염물질인 다이옥신의 잔류 정도를 모니터링하기 위하여 수행하였다. PCDD/Fs의 신속성과 추출효율을 높이기 위하여 추출방법과 추출용매의 비교실험을 거쳐 한국에서 유통되고 있는 돼지사료 내의 PCDD/Fs의 잔류 정도를 조사하였다.

1. 추출방법과 추출용매 비교실험에서는 sonication 추출법과 추출용매 Hexane의 추출효율이 타당 범위에도 만족하며, 추출시간도 절약할 수 있었음을 알 수 있었다.

2. 사료 내의 PCDD/Fs 잔류 농도는 0.2.375 pg/g을 나타냈으며 독성등가환산 농도에서는 0.0.09841pg WHO-TEQ/g로 나타났다. 유럽산 밀가루와 한국 우지의 잔류 정도가 높음을 알 수 있었다.

앞으로 우리나라의 건강한 식생활을 위해서도 이와 같은 유해물질에 대한 근원 추적이 될 수 있는 지속적인 모니터링 연구가 필요하며, 향후 보다 많은 시료수의 분석을 통한 통계적 데이터의 확보가 필요하다고 사료된다.

#### 참고문헌

- Abad E, Llerena JJ, Saulo J, Caixach J, Rivera J(2002) Study of PCDDs/PCDFs and co-PCBs content in food samples from Catalonia (Spain). Chemosphere 46, 1435-1441.
- Eljarrat E, Caixach J, Rivera J(2002) Determination of PCDDs and PCDFs in different animal feed ingredients. Chemosphere 46, 1403-1407.
- Ferrario JB, Byrne CJ, Cleverly DH(2000) 2,3,7,8-Dibenzo-p-dioxins in mined clay products from the United States: Evidence for possible natural origin. Environ Sci Technol 34, 4524-4532.
- Focant JF, Pirard C, Thielen C, De Pauw E(2002) Levels and profiles of PCDDs, PCDFs and PCBs in Belgian breast milk. Estimation of infant intake. Chemosphere 48, 763-770.
- Focant JF, De Pauw E(2002) Fast automated extraction and clean-up of biological fluids for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls analysis. J Chromatogr B Biomed Sci Appl 776, 199-212.
- Fries GF(1995) A review of the significance of animal food products as potential pathways of human exposure to dioxins. J Anim Sci 73, 1639-1650.
- Guruge KS, Seike N, Yamanaka N, Miyazaki S(2005) Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and biphenyls in domestic animal food stuff and their fat. Chemosphere 58, 883-889.
- Hayward DG, Nortrup D, Gardner A, Clower Jr M(1999) Elevated TCDD in chicken eggs and farm-raised catfish fed a diet with ball clay from a southern United States mine. Environ Res A 81, 248-256.
- Hoogenboom LA, Can CA, Bovee TF, Van der Weg G, Onstenk C, Traag WA(2004) Residues of dioxins and PCBs in fat of growing pigs and broilers fed contaminated feed. Chemosphere 57, 35-42.
- Malisch R(2000) Increase of the PCDD/F-contamination of milk, butter and meat samples by use of contaminated citrus pulp. Chemosphere 40, 1041-1053.
- McEvoy JD(2002) Contamination of animal feedingstuffs as a cause of residues in food: A review of regulatory aspects, incidence and control. Analytica Chimica Acta 473, 3-26.
- McLachlan M.S, Richter W(1998) Uptake and transfer of PCDD/F by cattle fed naturally contaminated feedstuffs and feed contaminated as a result of sewage sludge application Part 1: Lactating cows J Agric Food Chem 46, 1166-1172.
- Nemery B, Fischler B, Boogaerts M, Lison D, Willem J(2002) The Coca-Cola incident in Belgium, June 1999. Food and Chemical Toxicology 40, 1657-1667.
- Parzefall W(2002) Risk assessment of dioxin contamination in human food. Food and Chemical Toxicology 40, 1185-1189.
- Scorticchini G, Diletti G, Torretti L, Forti AF, Scarpone R, Migliorati G(2001) Food and animal feeds contamination by PCDDs-PCDFs in Italy in years 1999 and 2000: Incidence and TEQ congeners patterns Organohalogen Compd 51, 400-403
- Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2001) Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. (2008. 3. 2) <http://pops.int/>
- Tsutsumi T, Yanagi T, Nakamura M, Kono Y, Uchibe H, Iida T, Hori T, Nakagawa R, Tobiishi K, Matsuda R, Sasaki K, Toyoda M(2001) Update of daily intake of PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs from food in Japan. Chemosphere 45 1129-1137.
- Irish Pork Crisis (2008) (2011. 11. 2) [http://en.wikipedia.org/wiki/Irish\\_pork\\_crisis\\_of\\_2008](http://en.wikipedia.org/wiki/Irish_pork_crisis_of_2008)