

Dual Column-HRGC/ECD를 이용한 식품 중 PCBs 오염 실태조사

서정혁 · 김정미 · 홍무기 · 김창민 · 최동미*

식품의약품안전청, 식품평가부, 잔류농약과
(2003. 1. 13 접수, 2003. 2. 28 승인)

Analysis of PCBs in Food by Dual Column-HRGC/ECD

Junghyuck Suh, Jungmi Kim, Mooki Hong, Changmin Kim and Dongmi Choi*

Korea Food & Drug Administration
#5 Nokbun-Dong, Eunpyung-Ku, Seoul 122-704, Korea
(Received Jan. 13, 2003, Accepted Feb. 28, 2003)

요 약 : HRGC/ECD를 이용한 congener specific analysis 방법으로 국내 유통식품 중 PCBs의 오염 실태를 조사하였다. Indicator PCB인 IUPAC #28, #52, #101, #118, #138, #153 및 #180 7종을 대상 물질로 하였으며, 소고기, 돼지고기, 닭고기, 계란, 고등어, 조기, 멸치, 오징어, 바지락을 대상시료로 선정하여 서울, 부산, 광주 3개 지역에서 수집하였다. 채취한 시료는 균질화하여 알칼리 분해 후 유기용매로 추출하여 지방을 분해하고 실리카겔 컬럼으로 정제하여 dual column-HRGC/ECD로 분석하였으며 검출된 시료에 대해서는 HRGC/MSD로 재확인하였다. 분석결과 고등어 등 어류 시료에서 미량수준 (0.0002~0.001 mg/kg)의 PCBs가 검출되었으며 주요 검출물질은 PCB #101과 PCB #118이었다.

Abstract : To determine levels of PCBs in food, beef, pork, chicken, egg, mackerel, yellow croaker, anchovy, common squid and little neck clam were chosen and collected at markets in Seoul, Busan and Kwangju. Among 209 PCB congeners, 7 congeners (#28, #52, #101, #118, #138, #153 and #180) were selected as target compounds that were known as indicator congeners. Samples were homogenized, treated in alkali solution for 1 hour, and extracted with organic solvents. After extraction, extracts were cleaned up by sulfuric acid, purified on silica gel column chromatography, analyzed by dual column-HRGC/ECD and then confirmed by HRGC/MSD. As results, PCBs were detected in fish samples ranged from 0.0002 to 0.001 mg/kg. Both PCB #101 and PCB #118 were the major contributors among 7 congeners.

Key words : PCBs, food, HRGC/ECD, HRGC/MSD

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-380-1674 Fax : +82+(0)2-382-4892

E-mail : mechoi@kfda.go.kr

1. 서 론

Polychlorinated biphenyls (PCBs)는 두 개의 벤젠 링과 1~10개의 염소원자를 지닐 수 있는 화합물로 209개의 이성체로 구성되어 있으며, 뛰어난 절연성 및 방화성으로 인하여 1920년대 이후 대량 생산되어 변압기의 냉매, 윤활제와 같은 전기 산업 및 플라스틱, 접착제, 도료 제조 산업 등에 널리 사용되어 왔다.^{1,2} 특히 PCBs를 사용하여 축전기를 작게 제조하는 것이 가능해짐에 따라 축전기 단가가 낮아져서 여러 지역의 전기장비로 설치되어 지기도 하였다. 그리고 사용이 끝난 PCB 함유 폐기물은 강이나 매립지에 버려졌으며, 도로의 먼지 발생을 줄이기 위해 고의적으로 PCBs를 사용하기도 하였다. 그러나 1960년대에 PCBs가 잔류성이 큰 환경오염물질로 알려지기 시작하여 1970년대부터 우리 나라를 비롯하여 세계 각국에서 그 사용 및 생산이 중단되었으나 기존에 개방이나 밀폐 시스템에 사용되었던 PCBs가 환경으로 유출되어 대기, 수질 및 토양 등을 오염시키고 생물 농축되어 매개체인 식품을 통하여 인체에 유입되고 있으므로 식품의 안전성 확보가 절실한 형편이다.^{3,4} 특히 환경 중 PCBs 오염 수준은 산업 발달 여부에 따라 지역 및 국가간에 현저한 차이가 있으므로 식품 중 오염실태 파악이 무엇보다도 중요하다. 미국 식품의약품청의 1992년도의 평가결과 어류 중 PCBs 오염수준은 0.1~3.6 mg/kg이었으며, 일본의 어류 중 PCBs의 모니터링 결과 0.1~3.6 mg/kg이 검출되었으며, 뉴질랜드의 경우 어패류에서 0.0002~0.0006 mg/kg의 PCBs가 검출되었다. 이와 같이 산업이 발달한 지역일수록 오염수준이 높게 나타나는 경향을 보이고 있다.^{5,7}

PCBs는 소수성 화합물로 동물성 식품의 지방성분에 축적되는 경향이 있으며 식품으로부터 PCBs를 추출하기 위한 방법으로는 각각의 시료의 특성에 따라 액액 추출 방법 (LLE; liquid-liquid extraction), Soxhlet 추출방법, 알칼리 분해방법, 고체상 추출방법 (LSE; liquid-solid extraction), 용매가속 추출방법 (ASE; accelerated solvent extraction), 초임계유체 추출방법 (SFE; supercritical fluid extraction) 등을 적용할 수 있다.⁸⁻¹¹ 일반적으로 LLE는 우유 등과 같은 액상 시료에 적합하나 다량의 유기용매가 필요하며 추출 시 유화 현상이 일어나는 단점이 있어 최근에는 사용이 간편, 용이하며 추출시간이 짧아 매우 효율적일 뿐만 아니라 자동화가 가능한 LSE가 널리 사용되고 있다. Soxhlet 추출방법 및 알칼리 분해방법은 육

류 및 어패류와 같은 고상 시료 중 PCBs를 추출하는데 이용할 수 있는데 Soxhlet 추출법의 경우 가장 전통적인 추출방법으로 지방축정이 동시에 가능하나 다량의 용매가 필요하며 추출시간이 16시간 이상으로 장시간이 소요되는 단점이 있으며, 알칼리 분해법의 경우 Soxhlet 추출법에 비해 추출시간을 단축할 수 있으나 지방축정을 동시에 할 수 없는 단점이 있다. 이외에도 ASE 및 SFE와 같이 신속, 간편하고 자동화가 가능한 방법이 있다. 정제 방법에 있어서는 실리카겔, 플로리실 등 식품시료의 성상에 적합한 충전물질과 이에 따른 유출 용매를 선택함으로써 보다 효율적인 컬럼 크로마토그래피를 적용할 수 있다.¹²⁻¹³ 또한 gel permeation chromatography (GPC)도 이용 가능하다.¹⁴ GC를 이용한 기기분석에 있어서도 과거에 많이 사용되었던 packed column을 이용한 피크 패턴법을 비롯하여 근래에 주목받고 있는 isotopic dilution mass spectrometry (IDMS)를 이용한 동위원소희석법 등 분석방법이 매우 다양하므로 연구목적에 따라 적합한 분석방법을 선택할 수 있다.^{6,15-16} 또한 congener specific method를 적용할 경우 이론상 가능한 209개의 PCB 이성체 중에서 전부나 혹은 몇 개의 특정 이성체를 선택하여 분석할 수도 있다.¹⁷⁻¹⁸ 최근 전세계적으로 문제가 되었던 벨기에의 축산물 오염사건의 경우에는 다이옥신 분석시 HRGC/HRMS같은 특정 기기가 있어야 하며 기기를 운영할 수 있는 고도의 분석기술을 지닌 전문가가 있어도 분석시간 및 비용이 많이 소요되고 다이옥신을 분석할 수 있는 기관도 제한적인 것을 감안하여 우선적으로 오염우려가 있는 축산물 시료들에 대해 indicator PCB 7종에 대해 분석을 실시한 후 그 결과에 따라 다이옥신 분석 여부를 결정하기도 하였다.¹⁹

본 연구에서는 식품시료를 알칼리 분해하고 실리카겔 컬럼으로 정제한 후 HRGC/ECD를 이용한 congener specific method를 적용하여 동물성 식품인 육류, 어류 및 난류 중 indicator PCB로 알려진 7종의 PCB인 IUPAC #28, #52, #101, #118, #138, #153 및 #180의 오염실태를 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

내부표준물질로 사용한 heptachloro epoxide는 Chem-

Service Inc. (Guelph, Ontario, USA), QC를 위한 회수율 측정용 혼합표준용액 PCB-Mix 3는 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany), 추출 및 정제용 표준물질 PCB 53은 Cambridge Isotope Laboratories Inc. (Andover, MA, USA)에서 각각 구입하여 사용하였다. 그 외 시약은 PCB 분석용을 사용하였다.

2.2. 기기

동시분석을 위하여 두 개의 컬럼 장착이 가능한 HRGC/ECD는 HP5890을 사용하였으며, HRGC/MSD는 HP5890/5973 (Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)을 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 대상물질

244'-TCB (28), 22'55'-TeCB (52), 22'455'-PeCB (101), 23'44'5'-PeCB (118), 22'344'5'-HxCB (138), 22'44'55'-HxCB (153) 및 22'344'55'-HpCB (180) 총 7종을 대상으로 하였다.

2.3.2. 대상시료

서울, 부산, 광주의 각각 3 지역에서 유통 중인 쇠고기 (9시료, 수입 4시료), 돼지고기 (9시료), 닭고기 (9시료), 계란 (4시료), 고등어 (9시료), 조기 (9시료), 멸치 (9시료), 오징어 (9시료) 및 바지락 (9시료)을 수집하여 각 지역당 동량의 시료를 호모제나이저로 분쇄·균질화 (3회)하고 composite 시료 (28시료)를 조제한 후 적당한 크기로 소분하여 분석 전까지 -20 °C에서 냉동보관하였다. (Table 1)

Table 1. Dietary intake and lipid contents of food samples

Food	Daily Intake ²⁰ (g/day)	Lipid content (%)
Beef	26.2	8.0
Pork	27.7	28.4
Chicken	9.0	14.1
Egg	21.9	30.5 (yolk only)
Mackerel	6.1	10.4
Yellow Croaker	4.3	1.7
Anchovy	3.2	5.1
Little neck clam	0.5	0.8
Common squid	7.5	1.3

2.3.3. 실험방법

실온에서 해동한 시료 10 g을 플라스크 (500 mL)에 넣고 추출 및 정제용 표준물질 (PCB 53, 0.1 ppm) 1 mL를 첨가한 후 1 M 에탄올성 수산화칼륨용액 50 mL를 넣고 환류 냉각관을 장착한 후 80 °C의 수욕에서 1시간동안 분해하였다. 분해액을 실온으로 식힌 후 냉각관 상부로 n-헥산 30 mL를 가하고 n-헥산 20 mL로 플라스크를 세척하여 분해액에 합하였다. 분해액을 분액여두 (500 mL)로 옮기고 n-헥산 50 mL로 2회 반복하여 추출하였다. 유기용매층을 분취하여 황산 50 mL로 수층이 맑아질 때까지 반복 추출하고 유기용매층을 증류수 50 mL로 3회 세정하였다. 매회 분석 시마다 용매 및 시료 매트릭스 (PCBs로 오염되지 않은 쇠고기)를 포함하여 시료와 동시에 실험을 하고 각각을 바탕 시험액 (blank) 및 회수율 측정 시험액 (QC)로 하였으며 QC 측정을 위하여 PCB-Mix 3 (0.1 ppm) 1 mL를 첨가하였다. 정제용 유리컬럼 (2 cm x 30 cm)에 무수황산나트륨 1 g, 실리카겔 (60~200 mesh) 15 g, 무수황산나트륨 1 g 순으로 충전하여 n-헥산으로 미리 세정한 후 추출액을 부하하고 n-헥산 80 mL로 유출하였다. 정제가 끝난 유출액은 농축하여 정량용 내부표준물질 heptachloro epoxide (0.05 ppm) 2 mL를 첨가한 후 시험용액으로 하였다. 이중컬럼 HRGC/ECD 분석은 DB-5 및 DB-17 (안지름 0.25 mm, 길이 30 m, 막두께 0.25 μm) 두 개의 캐필러리 컬럼을 한 대의 GC에 장착되어 있는 두 개의 검출기에 연결하고 두 개의 주입구를 이용하여 동시에 시료를 주입하여 실시하였다. 컬럼 오븐 온도는 처음 80 °C에서 2분간 머물게 한 후 180 °C까지 1분당 20 °C씩 승온하여 1분간 머물고, 260 °C까지 1분당 5 °C씩, 그리고 280 °C까지는 1분당 20 °C로 승온한 후 10분간 머물렀다. 시료는 비분할 주입법을 사용하여 1 μL를 주입하였으며 운반기체로 질소 (1.0 mL/min)를 사용하였다. 시료 주입구 및 검출기의 온도는 각각 250 °C, 280 °C이었다. HRGC/MSD 분석은 전자충격이온화 EI (70eV) 방식을 이용한 특정이온 검출법 (SIM)으로 수행하였으며 HRGC/ECD에 의해 검출된 PCBs를 재확인하였다. 컬럼은 HP-5MS (안지름 0.25 mm, 길이 30 m, 막두께 0.25 μm)를 사용하였으며 컬럼 오븐 온도는 처음 100 °C에서 2분간 머물게 한 후 180 °C까지 1분당 20 °C씩 승온하여 1분간 머물고 260 °C까지는 1분당 4 °C로 승온하였다. 시료는 비분할 주입법을 사용하여 2 μL를 주입하였으며 운반기체로 헬륨 (1.0 mL/min)을 사용하였다. 시료 주입구의 온도는 250 °C이었다.

3. 결과 및 고찰

Indicator PCB 표준물질의 화학적 구조 및 혼합액에 대한 HRGC/ECD의 크로마토그램은 Fig. 1 및 Fig. 2와 같으며 각각의 congener는 DB-5 및 DB-17 컬럼 모두에서 #28, #52, #101, #118, #153, #138, #180의 순으로 용출되었다. 또한 HP-5MS 컬럼을 사용한 HRGC/MSD의 경우도 동일한 순으로 용출되었다. 대상식품으로부터 PCBs를 추출하기 위하여 알칼리 분해방법을 선택함으

로서 전형적인 Soxhlet 방법에 비해 시료로부터 지방성분을 신속하게 추출할 수 있었으며 농황산을 사용하여 추출액으로부터 지방성분을 분해하고 유기화합물만을 효율적으로 분리하였다. 정제과정에 있어서는 습식방법으로 충전한 실리카겔 컬럼을 사용하였는데 추출액을 농축하지 않고 직접 컬럼에 부하한 후 헥산으로 용리하였다. 따라서 분석단계를 줄일 수 있었을 뿐만 아니라 농축으로 인한 대상물질의 손실을 배제함으로써 저염소화합물의 회수율을 높일 수 있었다. HRGC/ECD 분석에

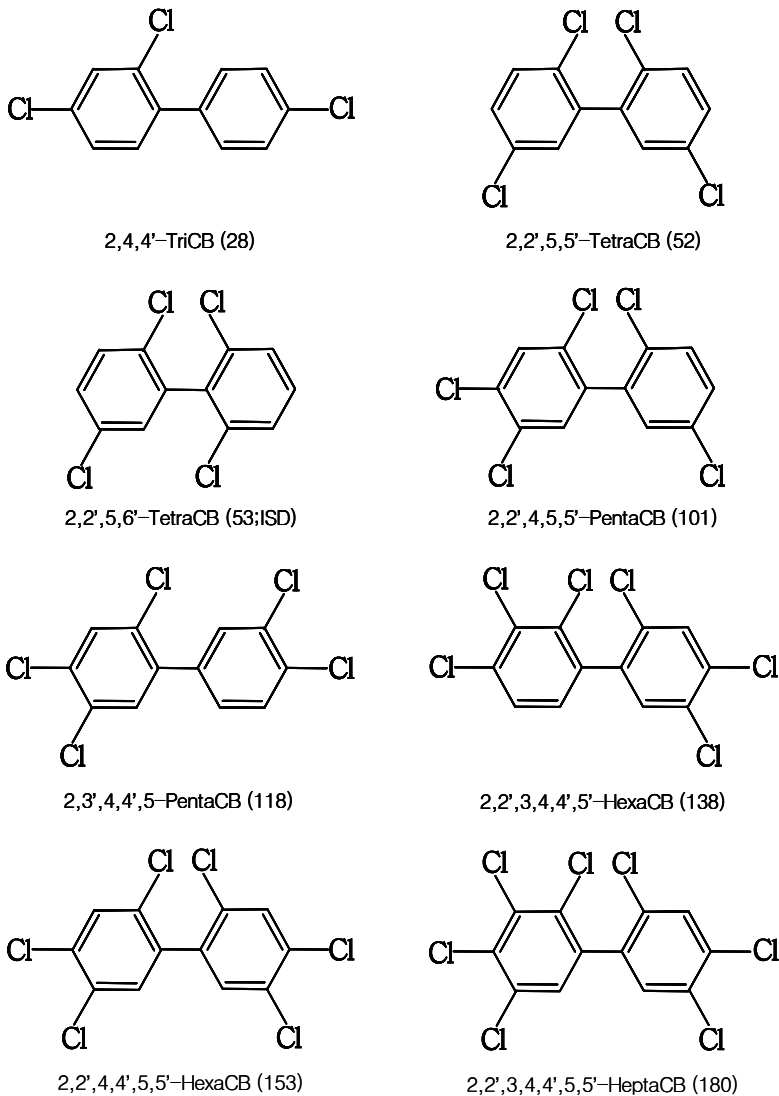


Fig. 1. Chemical structure of indicator PCBs.

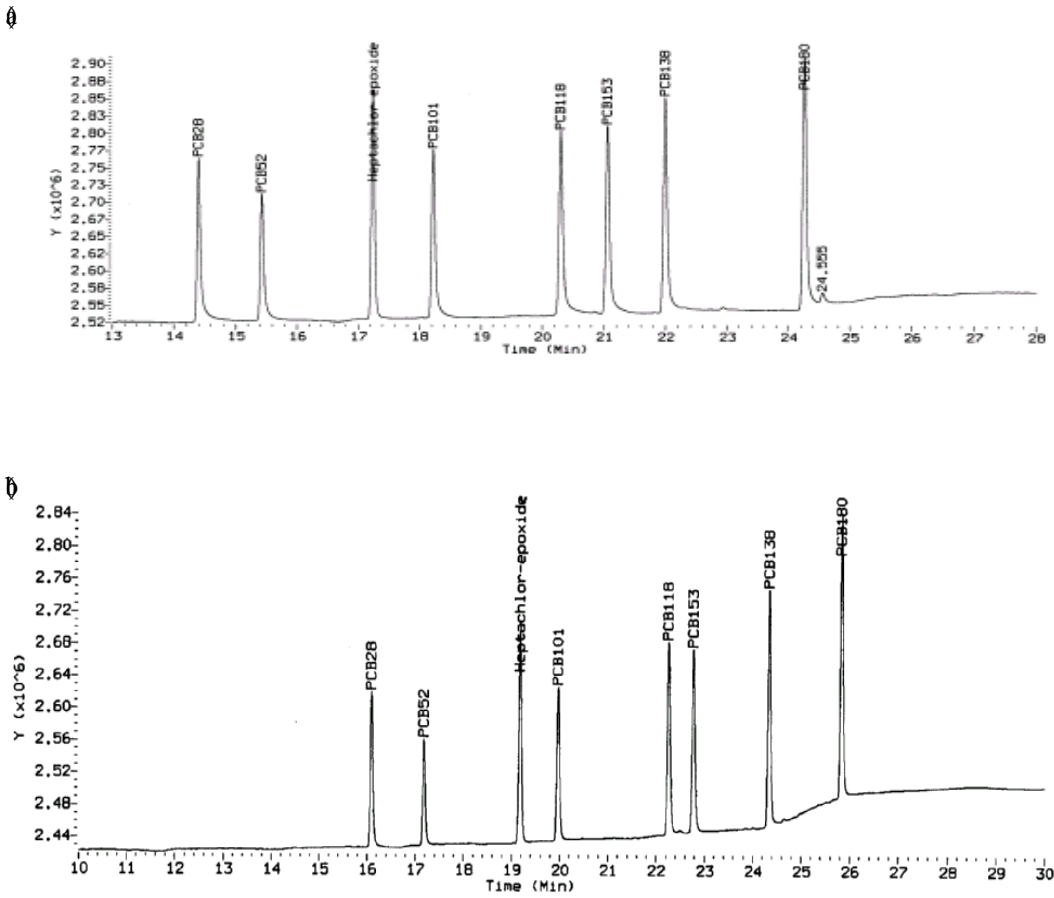


Fig. 2. Typical chromatogram of PCB standard mixture analyzed on DB-5 (a) and DB-17 (b) capillary column.

있어서는 서로 다른 극성을 지니는 DB-5 및 DB-17 두 개의 컬럼으로 동시에 분석하여 분석시간을 단축할 수 있었을 뿐 만 아니라 각각의 컬럼에 의해 얻어진 크로마토그램을 병렬로 비교함으로써 상호 교차에 의한 정성 및 정량에 따라 결과의 신뢰성을 높일 수 있었다. 또한 PCBs가 검출된 시료에 대해서는 HRGC/MSD로 재확인 및 검증을 실시하였다.

시료 매트릭스로 선택한 PCBs를 함유하고 있지 않은 소고기에 대상표준물질을 적당량 첨가하여 알칼리 분해 후 농축하여 지방분해, 컬럼 정제를 한 후 HRGC/ECD로 분석한 결과 첨가한 대상표준물질의 평균 회수율은 80%이상으로 모두 만족할 만한 수준이었으며 (Table 2), 검출한계는 각각의 congener마다 약간의 차이는 있으나

S/N > 3에서 대략 0.0001 mg/kg이었다.

Table 2. Recoveries of dual columns for analyzing PCBs in food

PCB congener	Spiked (μg)	Found (%)	
		DB-5 Column	DB-17 Column
28	0.05	81.3 \pm 2.3	81.3 \pm 1.2
52	0.05	81.3 \pm 5.0	80.0 \pm 5.3
101	0.05	86.0 \pm 5.3	85.3 \pm 5.8
118	0.05	88.0 \pm 5.3	87.7 \pm 4.5
138	0.05	88.0 \pm 7.2	84.7 \pm 8.1
153	0.05	88.0 \pm 5.3	87.7 \pm 4.7
180	0.05	86.7 \pm 4.6	84.0 \pm 6.0

상기의 방법에 따라 시료 전처리 후 dual column-HRGC/ECD를 이용한 congener specific 분석방법에 따른 대상식품 중 PCBs에 대한 모니터링 결과, 소고기 (5), 닭고기 (3), 계란 (2), 돼지고기 (2) 등 축산물 12시료에서는 대상물질인 indicator PCB 7종이 검출되지 않았다. 다만, 돼지고기 한 시료에서 PCB #138 및 #153이 각각 0.0002 mg/kg이 검출되었으나 congener 별로 기준이 설정되어 있는 독일이나 네덜란드의 기준 (Table 3)과 비교해 볼 때 매우 낮은 수준임을 알 수 있다. 또한 일본이나 미국의 경우 식품 중 PCBs의 공정분석법은 1970년대 당시 가능하였던 packed column을 사용하여 GC/ECD를 이용한 peak pattern방법으로 제정되었으며 식품 중의 잠정규격 (일본 0.5 mg/kg; 미국 3 mg/kg fat)도 동 방법에 따라 설정되었으므로 본 연구결과와 직접적인 비교평가는 어려우나 검출수준만을 비교하여 보면 돼지고기 중 총 검출량은 0.0004 mg/kg으로 일본이나 미국의 잠정규격에 비해 0.001 및 0.08%에 해당된다. 수산물 시료의 경우 PCBs가 조기 (1), 오징어 (3), 바지락 (3)에서는 검출되지 않았으나 고등어 (3), 멸치 (3), 조기 (2) 등 어류시료에서는 검출되었다. 우선 Fig. 3의 검출패턴을 살펴보면 수산물 시료에서는 indicator PCB 7종 중에서 #101, #118, #138, #153이 주로 검출되는 congener이었으며, 특히 PCB #101 및 #118 congener의 검출 빈도가 높았다. 이와 같은 congener들은 우리 나라를 비롯하여 세계적으로 널리 사용되었던 Aroclor 1254, 1260 및 Kanechlor의 주요 구성성분이다 (Table 4). 각각의 시료에 대한 congener 별

및 총 오염수준은 Table 5에 나타나 있는데 congener 별로는 0.0002~0.0006 mg/kg이며, 총검출량은 0.0002~0.001 mg/kg로 검출수준만을 비교하였을 때 독일 (congener

Table 3. Food standards for PCBs of Germany and Netherland

PCB congener	(Unit; mg/kg)			
	Meat (fat basis)		Fish (wet weight basis)	
	Germany	Netherland	Germany	Netherland
28	0.008	0.05	0.08	0.10
52	0.008	0.02	0.08	0.04
101	0.008	0.04	0.08	0.08
118	-*	0.04	-	0.08
138	0.01	0.05	0.1	0.10
153	0.01	0.05	0.1	0.10
180	0.008	0.06	0.08	0.12

* "-" means not established.

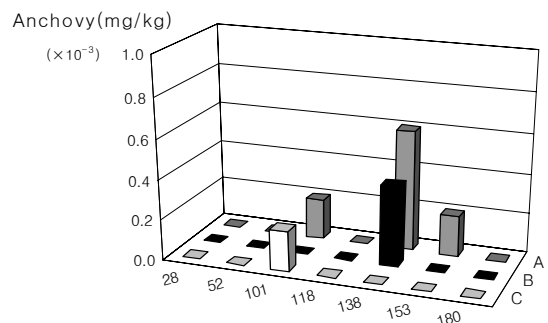
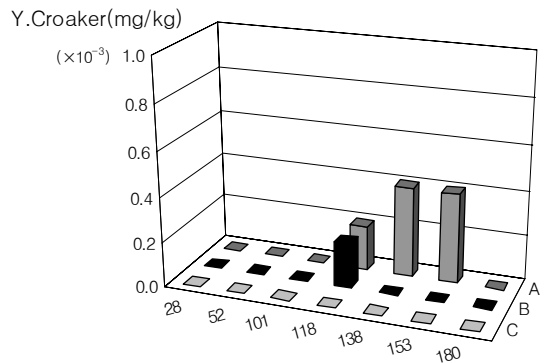
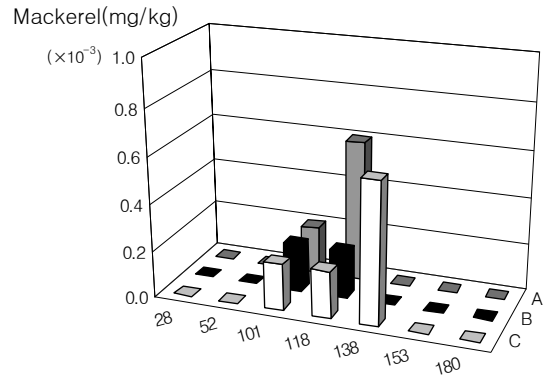


Fig. 3. Levels of PCBs in mackerel, yellow croaker and anchovy. Capital A, B and C mean three different sampling sites.

별로 0.008~0.06 mg/kg), 네덜란드 (congener 별로 0.04~0.12 mg/kg), 일본(총량으로 원양어패류 0.5 ppm, 내해어패류 3 ppm)이나 미국 (총량으로 2 ppm)의 잠정규격에 비해 매우 낮은 수준이었다.

그러므로 본 연구결과 대상식품으로 선정된 육류 및 어류 중 PCBs는 미미한 수준으로 미국·일본·유럽국가의 기준에 비해 매우 낮으므로 인체에는 영향을

미치지 않을 것으로 평가된다. 또한 알칼리 추출·실리카겔 컬럼 정제 및 dual column-HRGC/ECD를 이용한 본 연구방법은 매우 용이, 신속하고 회수율 및 재현성이 높아 식품 중 PCBs 분석에 효율적으로 적용할 수 있으므로 식품 중 모니터링을 지속적으로 수행하여 오염실태를 파악하고 평가할 것이다.

Table 4. Composition of indicator PCBs in commercial PCB mixtures

PCB congener		(Unit; wt. %)		
		Aroclor		Kanechlor
		%Cl	1254	1260
		52-54	60	45
Tri	28	-	-	-
Tetra	52	-	-	2.8
Penta	101	7.0	5.0	3.3
	118	8.1	2.0	2.8
Hexa	138	4.2	5.0	4.9
	153	3.3	8.2	4.6
Hepta	180	-	7.2	3.9

Table 5. Levels of PCBs in fish samples

PCB congener	(Unit; mg/kg)								
	Mackerel			Yellow Croaker			Anchovy		
	A*	B*	C*	A	B	C	A	B	C
28	**	-	-	-	-	-	-	-	-
52	-	-	-	-	-	-	-	-	-
101	0.0002	0.0002	0.0002	-	-	-	0.0002	-	0.0002
118	0.0006	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	-	-	-	-
138	-	-	0.0006	0.0004	-	-	0.0006	0.0004	-
153	-	-	-	0.0004	-	-	0.0002	-	-
180	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sum	0.0008	0.0004	0.0010	0.0010	0.0002	-	0.0010	0.0004	0.0002
(µg/kg)	(0.8)	(0.4)	(1.0)	(1.0)	(0.2)	-	(1.0)	(0.4)	(0.2)

* A, B and C mean three different sampling sites.

** “-” means not detected.

참고 문헌

1. R. Fuoco and M. Colombini, *Microchemical Journal*, **51**, 106-121(1995).
2. M. Erickson, *Analytical Chemistry of PCBs*, 2nd Ed, Lewis Publisher(1997).
3. I. Danse, W. London, G. Newell, R. Jaeger, F. Lu, S. Shindell, R. Kava, R. Maickel, F. Stare, M. Kroger, J. McKetta, E. Whelan, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **38**, 71-84(1997).
4. 보건복지부, 보건의료기술연구개발사업 HMP-98-P-0041(2000).
5. A. Schecter, *Chemosphere*, **34**, 1437-1447 (1997).
6. 日本 藥學會編 衛生試驗法・注解, 付.追補, 金原出版株式會社, 1995.
7. New Zealand, Ministry for the Environment, Organochlorines Programme, <http://www.mfe.govt.nz> (1998).
8. A. Liem, *Trends in Analytical Chemistry*, **18**, 499-507(1999).
9. T. Benijts, J. Vercammen, R. Dams, H. Tuan, W. Lambert, P. Sandra, *Microchemical Journal*, **59**, 144-153(1998).
10. T. Benijts, J. Vercammen, R. Dams, H. Tuan, W. Lambert, P. Sandra, *J. Chromatogr. B.*, **755**, 137-142(2001).
11. 국립환경연구원, 내분비계장애물질의 측정분석방법, 111-135(1999).
12. O. Kalantzi, R. Alcock, P. Johnston, D. Sanitillo, R. Stringer, G. Thomas, K. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1013-1018(2001)
13. W. Newsome, *Food Additi. Contam.*, **15**, 19-29 (1999).
14. R. Kallenborn, I. Burkow, M. Schlabach, E. Jorgensen, *Organohalogen Comp.*, **32**, 252-256(1997).
15. US FDA, Pesticide Analytical Manual, Vol. 1, Sec. 303-304(1990)
16. L. Baldassarri, A. Bocca, A. Didomenico, A. Fulgenti, N. Iacovolla, C. Larocca, *Microchemical Journal*, **51**, 191-197(1995).
17. A. Sannino, P. Mambriani, *J. AOAC Int.*, **79**, 1434-1446(1996).
18. US EPA 1668 Revision A, Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS(1999).
19. *Official Journal of the European Communities*, **L253**, 19-31(28.9.1999)
20. 보건복지부, 98 국민건강·영양조사(1999.12.)