

## 천일염 중 유기염소계 잔류성 유기오염물질(POPs) 잔류분석

최근형 · 박미란 · 박종민 · 홍수명 · 권오경 · 박연기 · 김진호\*

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부 유해화학과

(2011년 7월 14일 접수, 2011년 9월 30일 수리)

### Quantitative Analysis of Residual 24 Organochlorine POPs in Sundried Salts

Geun-Hyoung Choi, Miran Park, Jong Min Park, Su-Myeong Hong, Oh-Kyoung Kwon,  
Yun-Ki Park and Jin Hyo Kim\*

Chemical Safety Division, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration,  
Suwon 441-707, Korea

#### Abstract

Most countries have the legislation and regulation for POPs control in food. In here, we studied the quantitative analysis of 24 organochlorine POPs ( $\alpha$ -HCH 1,  $\beta$ -HCH 2,  $\gamma$ -HCH 3,  $\delta$ -HCH 4, *trans*-chlrodane 5, 2,4'-DDE 6,  $\alpha$ -endosulfan 7, *cis*-chlrodane 8, 2,4'-DDD 9, endrin 10,  $\beta$ -endosulfan 11, 2,4'-DDT 12, endosulfan sulfate 13, HCB 14, aldrin 15, *trans*-nonachlor 16, 4,4'-DDE 17, dieldrin 18, 4,4'-DDD 19, *cis*-nonachlor 20, 4,4'-DDT 21, heptachlor 22, heptachlor epoxide 23 and mirex 24) with GC-ECD. The retention time of analytes were ranged between 19.18 min and 34.69 min, and their peak intervals were over 0.05 min at least. LOQs were ranged 0.003 ~ 0.033 ng/g, and their recovery rates were showed 60.9 ~ 120.8% on the 0.1 ng/g concentration of 24 organochlorine POPs. All tested 30 sundried salts were collected on Korean retailed market, and any analyte was not found in all the samples on LOQ levels.

**Key words** Organochlorine POPs, residues, sundried salts

난분해성이며 독성, 생물농축성 및 장거리이동성을 갖는 것으로 알려진 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)은 비의도적 발생물질인 PCDDs(polychlorinated dibenzodioxins), PCDFs(polychlorinated dibenzofurans), PCBs(polychlorinated biphenyls)와 산업적 목적으로 생산된, DDT(dichlorodiphenyltrichloroethane), aldrin, chlrodane, dieldrin, endrin, heptachlor, HCB(hexachlorobenzene), HCH(hexachlorocyclohexane), toxaphene, mirex, PBDEs (polybrominated diphenyl ethers), pentachlorobenzene, chlordecone, PFOS(perfluorooctane sulfonates)등 20종의

유해물질이 스톡홀름 협약을 통해 POPs로 규정되어 범세계적으로 사용 및 생산이 규제되고 있고, endosulfan 및 그 대사체는 스톡홀름 협약에서 꾸준히 POPs 등록 유해물질로 공식논의 되고 있다(Shin 등, 2010). 특히 이들 중 유기염소계 오염물질 대부분은 1960년대까지 유기염소계 농약으로 개발되어 사용되었던 물질들이지만, 현재 대부분의 국가에서 제조 및 사용이 금지되어 있으며, 우리나라의 경우 DDT, HCH, aldrin, heptachlor 등은 1960~1970년대에 이미 국내에서 농약등록 취소 및 사용금지가 이루어졌다(농촌진흥청, 2009). 하지만, 이들 물질의 긴 잔류특성으로 인해 사용금지 조치 후 약 40 ~ 50년이 경과한 지금까지 국내외 연안 및 환경 중에 일부 잔류하고 있는 것으로 알려져 있다(한국해양연구원, 2004; Jurado 등, 2005). 따라서, 식품의약품안전청에서는 농식품

\*연락처 : Tel. +82-31-290-0523, Fax. +82-31-290-0506

E-mail: setup75@korea.kr

중 이들 POPs 물질의 잔류허용기준을 설정하여 관리하고 있으며, 농작물별 잔류허용기준은 2009년 기준으로 DDT(0.1 ~ 0.2 ppm), HCH(0.1 ~ 0.2 ppm), aldrin(0.01 ppm), dieldrin(0.01 ppm), endrin(0.01 ppm), heptachlor(0.01 ~ 0.2 ppm), endosulfan(0.1 ~ 1.0 ppm) 등이 설정되어 있다(식품의약품안전청, 2009a).

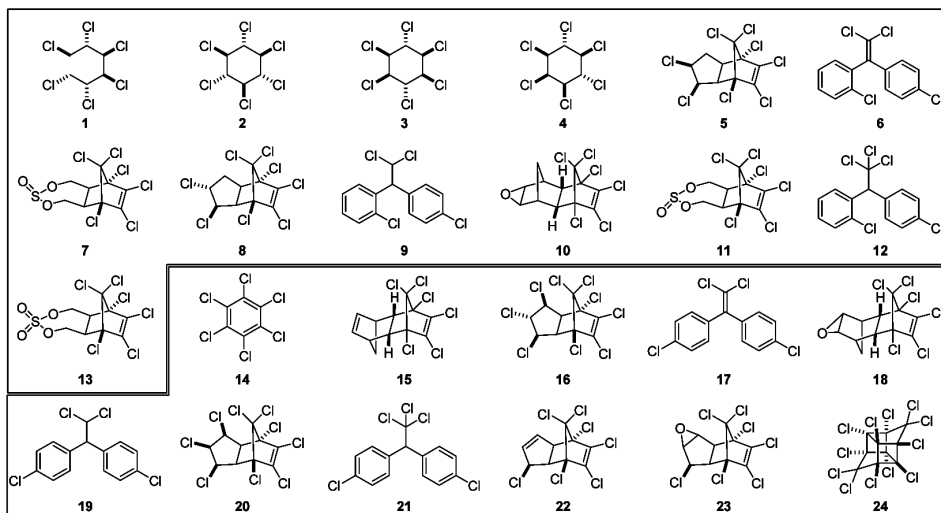
식품으로 섭취되는 식염은 천일염, 재제염, 태움·용융염, 정제염, 가공소금 등이 있으며, 이들 중 특히, 천일염은 제염염이나 정제염에 비해 NaCl함량이 낮고 칼슘, 마그네슘, 칼륨 등 무기질이 풍부하다고 보고되고 있어 최근 식품소재로서의 중요성이 부각되고 있다(Ha 등, 1998; Jo 등, 1998). 천일염의 제조공정을 살펴보면, 해수를 증발지로 유입시킨 후 단계별로 자연농축과정을 거친 뒤, 최종적으로 결정지에서 결정화 된 소금을 채취하여 간수 제거 후 제품으로 출하하게 되며, 이로 인해 염전환경 및 해수에 포함되어 있는 각종 유해물질이 천일염으로 유입될 가능성이 매우 높으나, 현재까지 이러한 유해물질에 대한 조사연구가 체계적으로 이루어지지 않고 있다. 천일염의 우리나라 위생기준은 2008년 『식품별 기준 및 규격』에 천일염의 식품유형을 신설하면서 기존의 식염에 적용되던 중금속(Cd, Pb, As, Hg) 및 기타 유해물질(페로시아나화이온 등)에 대한 기준을 그대로 천일염에 적용·관리해 오고 있어(식품의약품안전청, 2009b), 제조 특성상 유입 가능한 잔류성 환경오염물질에 관한 관리기준 설정연구가 절실히 필요한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 해수 및 연안갯벌에 잔류하여 천일염으로 유입가능한 유기염소계 POPs

물질 24종에 대한 분석법 확립 및 국내 유통 중인 30종의 천일염을 대상으로 잔류 실태조사를 실시하였으며, 그 결과를 보고하고자 한다.

본 연구에 사용된 시료는 2010년 국내시장에 유통 중인 천일염 중 수입산(중국 및 프랑스) 6종 및 국내산 24(전남산 12종, 전북산 5종, 충남산 5종, 인천시 2종)을 구입하여 사용하였으며, 시료(60 g)를 증류수(200 mL)에 용해 후 dichloromethane 100 mL로 3회 액액분배 추출하여 무수황산나트륨을 통과시켜 탈수하였다. 추출된 시료를 40°C에서 감압농축한 후 활성화된 Florisil 10 g을 충전한 정제용 칼럼(5 × 450 mm)을 통하여 정제한 후 감압농축하고, hexane 0.5 mL로 재용해하여 GC-ECD를 통한 기기분석을 수행하였다. 정량분석은 Hong

**Table 1.** GC operating condition for quantitative analysis of 24 organochlorine POPs in sundried salts

Instruments	GC-ECD Agilent 6890N (Agilent, USA)	
Injection	1 mL splitless mode, 230°C	
Column	DB-5 (30 m × 250 μm × 0.25 μm)	
Flow rate	N <sub>2</sub> (0.8 mL/min)	
Oven condition	Initial temp.	60°C (2 min)
	1 <sup>st</sup> Ramping rate	20°C/min
	Temp.	120°C (5 min)
	2 <sup>nd</sup> Ramping rate	5°C/min
	Max temp.	270°C (10 min)
	Total running time	50 min
Detector	ECD, 300°C	
Total flow	N <sub>2</sub> (60 mL/min)	



**Fig. 1.** The structure of 24 organochlorine POPs; Group I mixture ( $\alpha$ -HCH 1,  $\beta$ -HCH 2,  $\gamma$ -HCH 3,  $\delta$ -HCH 4, *trans*-chlrodane 5, 2,4'-DDE 6,  $\alpha$ -endosulfan 7, *cis*-chlrodane 8, 2,4'-DDD 9, endrin 10,  $\beta$ -endosulfan 11, 2,4'-DDT 12 and endosulfan sulfate 13) in black box, Group II mixture (HCB 14, aldrin 15, *trans*-nonachlor 16, 4,4'-DDE 17, dieldrin 18, 4,4'-DDD 19, *cis*-nonachlor 20, 4,4'-DDT 21, heptachlor 22, heptachlor epoxide 23 and mirex 24) in red box.

등(Hong 등, 2006)의 방법을 수정하여 Table 1과 같이 DB-5 (DB-5, 30 m × 250 μm × 0.25 μm)를 분리용 칼럼으로 사용하여 GC-ECD기분석 조건을 설정하였으며, 분석대상 24종 POPs 물질의 효율적인 분석을 위하여, standard mixture를 2개의 그룹(Group I 13종, Group II 11종)으로 분류하여 제조하였다(Fig. 1).

두 개의 그룹으로 나뉜 24종 POPs의 크로마토그램은, Group I에서 α-HCH(19.18 min)를 시작으로 β-HCH(20.23 min), γ-HCH(20.47 min), δ-HCH(21.37 min), *trans*-chlrodane (26.97 min), 2,4'-DDE(27.14 min), α-endosulfan(27.43 min), *cis*-chlrodane(27.53 min), 2,4'-DDD(29.60 min), endrin (29.17 min), β-endosulfan(29.49 min), 2,4'-DDT(29.93 min) 그리고, endosulfan sulfate(31.01 min) 순서로 검출 되었으며,

Group II에서는 HCB(19.54 min)을 시작으로 aldrin(23.27 min), *trans*-nonachlor(24.60 min), 4,4'-DDE(26.24 min), dieldrin(27.72 min), 4,4'-DDD(28.29 min), *cis*-nonachlor (28.38 min), 4,4'-DDT(29.80 min), heptachlor(29.98 min), heptachlor epoxide(31.14 min) 그리고, mirex(34.69 min) 순으로 검출되었다(Fig. 2). 24종 POPs 중 크로마토그램의 retention time이 유사한 2,4'-DDT(29.93 min)와 heptachlor (29.98 min) 등은 본 시험법에서 크로마토그램이 확인될 경우 GC-MSD 를 통한 정량확인을 실시하고자 하였다. 분석대상 물질은 각각의 농도범위에서 상관계수 0.9598~0.9999로 양호한 직선성을 보였다(Table 2). 이들 24종 POPs 물질에 대한 정량한계는 크로마토그램에서 얻어진 피크의 신호대 잡음비를 10으로 하여 구하였고, 0.003 ~ 0.033 ng/g으로 확인

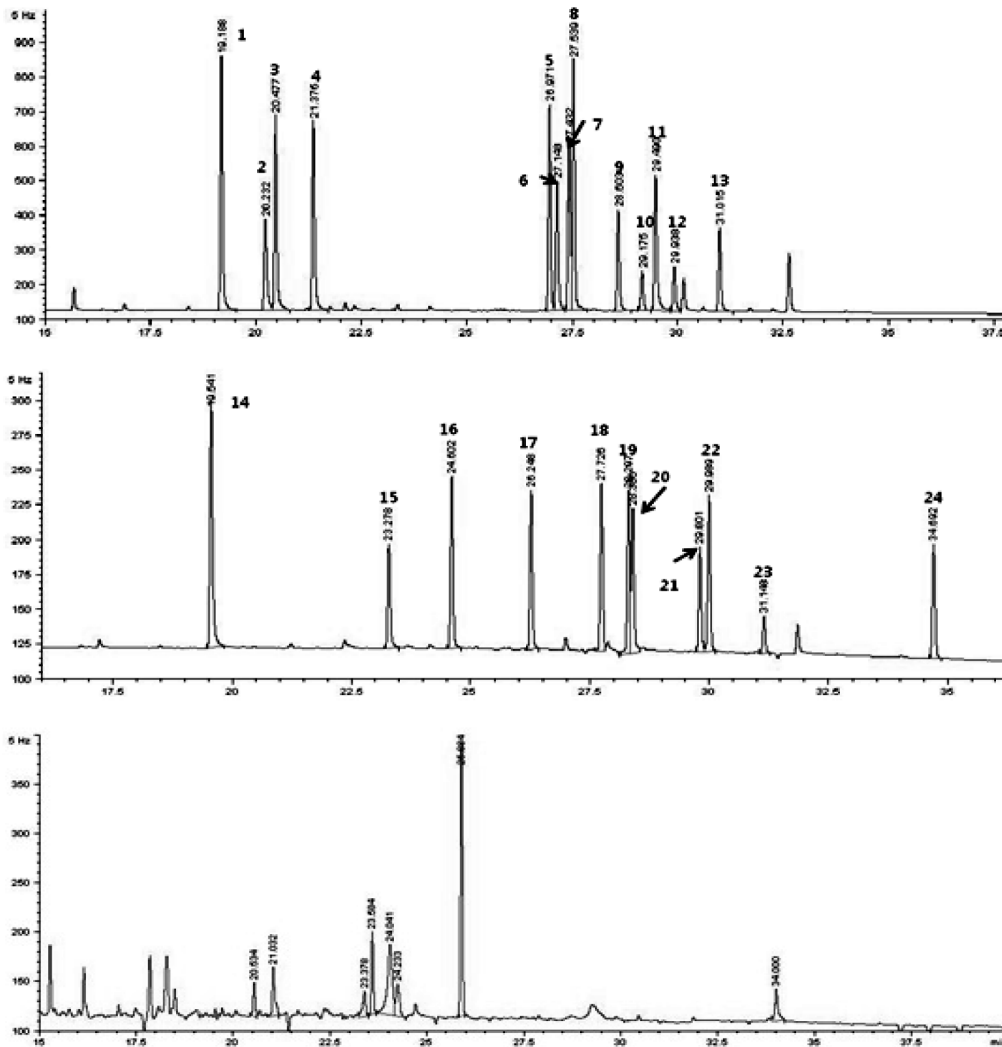


Fig. 2. Results of GC-ECD analysis for 24 POPs. GC chromatogram of 24 organochlorine POPs by GC-ECD; Standard mixture group I (top), standard mixture group II (middle) and a sample (bottom).

**Table 2.** Calibration equations, LOQs, and recovery rates for sundried salt

	Calibration equations			LOQ (ng/g)	Recovery (%) Rates ± CV
	Slope	y <sub>0</sub>	r <sup>2</sup>		
1	69.31	-46.22	0.9994	0.003	66.4 ± 4.2
2	28.97	-12.50	0.9976	0.009	75.4 ± 10.5
3	50.29	-55.93	0.9994	0.013	107.6 ± 7.3
4	53.29	-73.24	0.9991	0.005	118.1 ± 10.4
5	56.25	4.94	0.9992	0.005	88.3 ± 7.1
6	36.19	19.88	0.9966	0.012	65.4 ± 4.0
7	48.84	23.89	0.9978	0.007	85.5 ± 1.3
8	69.30	-86.45	0.9980	0.013	77.3 ± 5.7
9	36.43	-22.03	0.9999	0.011	65.1 ± 1.6
10	6.53	31.76	0.9882	0.022	119.5 ± 16.8
11	42.83	7.72	0.9990	0.009	72.4 ± 10.7
12	11.49	-36.84	0.9979	0.010	60.9 ± 5.7
13	17.88	-28.14	0.9946	0.012	61.5 ± 15.7
14	81.50	70.72	0.9992	0.018	63.1 ± 7.3
15	55.97	-19.06	0.9995	0.033	78.2 ± 6.5
16	50.98	1.23	0.9999	0.010	62.5 ± 8.7
17	50.45	155.76	0.9598	0.010	75.6 ± 16.9
18	65.84	-63.50	0.9994	0.013	72.8 ± 7.4
19	32.22	-12.85	0.9998	0.025	65.8 ± 8.3
20	50.17	-22.37	0.9999	0.019	70.9 ± 5.5
21	6.42	-25.85	0.9979	0.031	120.8 ± 18.0
22	11.31	-29.18	0.9950	0.008	103.1 ± 10.4
23	46.13	24.68	0.9992	0.010	69.3 ± 2.6
24	29.34	-5.66	0.9998	0.030	65.9 ± 1.9

되었다(Table 2). 각 분석종에 대한 회수율은 시료 60 g에 10 ng/g 표준용액 0.6 ml를 처리하여 용매를 휘발시킨 후 시료 전처리와 동일한 분석법을 적용하여 진행하였고, 그 결과 60.9% ~ 120.8%로 확인되었다(Table 2).

본 연구에서 확립된 정량분석법을 토대로 24종 POPs 물질에 대한 천일염 잔류분석 결과 모든 시료에서 이들 분석종이 정량한계 이하였음을 확인할 수 있었고, 따라서 GC-MSD를 통한 교차검증시험은 필요하지 않은 것으로 확인되었다. 한국해양연구원(한국해양연구원, 2004)의 연구결과에 따르면, 국내 연안수 및 갯벌의 유기염소계 POPs의 환경 중 잔류량이 ΣDDT의 경우 0.67~6.13 ng/g 수준으로 보고된 바 있으나, 연안수 및 갯벌토양 중 잔류하는 것으로 알려진 POPs 물질이 천일염 결정화 단계를 거치면서 무기성분을 제외한 대부분의 유기성분이 배제되기 때문에 천일염 내 이들 물질의 잔류량이 정량한계를 벗어난 것으로 판단된다. 또한, 국내에 위치한 천일염 염전은 대부분 하천수 유입원과 떨어진 청정지역에 위치하고 있어 상류하천의 POPs 물질 유입 등으로 인한 국지적 오염가능성이 매우 낮기 때문인 것으로 사료된다.

### 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(PJ007465, PJ007425) 및 국립농업과학원 기관고유사업(PJ0063382011)의 지원에 의해 이루어졌습니다.

### >> 인 / 용 / 문 / 헌

농촌진흥청 (2009) 세계농업 쟁점대응 농식품 안전성 및 국제규격화 분야 국제회의결과 (2007~2008), 11-1390000-001530-01, 농촌진흥청, pp. 45-53.

식품의약품안전청 (2009a) 식품의 농약잔류허용기준, 식품의약품안전청, pp. 37-92.

식품의약품안전청 (2009b) 식품의 기준 및 규격 일부 개정고시 (고시 제 2009-172호), 식품의약품안전청, pp. 2-4.

한국해양연구원 (2004) 내분비계 장애물질이 연안생태계에 미치는 영향 연구 (BSPN50300-1640-4), 과학기술부, pp. 5-13.

Ha J. O., K. Y. Park (1998) Comparison of mineral contents and external structure of various salts. Journal of Korean Society of Food Science and Nutrition 27:413-418.

- Hong S. H., W. J. Shim, D. Li, U. H. Yim, J. R. Oh, E. S. Kim (2006) Contamination status and characteristics of persistent organochlorine pesticides in the Saemangeum environment. *Ocean and Polar Research* 28(3):317-329.
- Jo E. J., D. H. Shin (1998) Study on the chemical compositions of sun dried, refine, and processed salt produced in Chonbuk area. *Journal of Food Hygiene and Safety* 13:360-364.
- Jurado E., F. Jaward, R. Lohmann, K. C. Jones, R. Simo, J. Dachs (2005) Wet deposition of persistent organic pollutants to the global oceans. *Environ. Sci. Technol.* 39:2426-2435.
- Shin S. K., J. S. Park, Y. Y. Kang, S. Y. Lee, J. W. Chun, D. H. Kim, J. M. Yeon (2010) Analytical method of new POPs in environmental samples, *Analytical Science & Technology* 23(2):128-137.

## 천일염 중 유기염소계 잔류성 유기오염물질(POPs) 잔류분석

최근형 · 박미란 · 박종민 · 홍수명 · 권오경 · 박연기 · 김진호\*

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부 유해화학과

**요 약** 최근 국내의 환경규제를 강력히 받고 있는 잔류성 유기오염물질(POPs)의 농식품에 대한 잔류 허용기준은 설정되어 있으나, 천일염은 제조특성상 환경으로부터 이들 유해물질의 오염 가능성이 매우 높음에도 불구하고 지금까지 관련 조사 및 연구가 이루어지지 않았다. 따라서, 본 논문에서는 천일염에 잔류 가능한 24종의 유기염소계 POPs( $\alpha$ -HCH 1,  $\beta$ -HCH 2,  $\gamma$ -HCH 3,  $\delta$ -HCH 4, *trans*-chlrodane 5, 2,4'-DDE 6,  $\alpha$ -endosulfan 7, *cis*-chlrodane 8, 2,4'-DDD 9, endrin 10,  $\beta$ -endosulfan 11, 2,4'-DDT 12, endosulfan sulfate 13, HCB 14, aldrin 15, *trans*-nonachlor 16, 4,4'-DDE 17, dieldrin 18, 4,4'-DDD 19, *cis*-nonachlor 20, 4,4'-DDT 21, heptachlor 22, heptachlor epoxide 23 and mirex 24)를 대상으로 GC-ECD(DB-5, 30 m  $\times$  250  $\mu$ m  $\times$  0.25  $\mu$ m)를 활용한 정량분석을 실시하였다. 24종 POPs 물질의 retention time은 19.18 min의  $\alpha$ -HCH를 시작으로 34.69 min의 mirex 순서로 검출되었으며, 각각의 peak간 간격은 최소 0.05 min 이상인 것으로 확인되었다. 이들 POPs의 LOQ는 0.003 ~ 0.033 ng/g 범위에서 확인되었고, 0.1 ng/g 수준에서 측정된 회수율은 60.9% ~ 120.8%로 나타났다. 본 연구에서 분석한 모든 천일염 시료에서 이들 POPs 물질이 정량한계 이상 검출된 시료는 없었다.

**색인어** 유기염소계 농약, 잔류성 유기오염물질, 천일염, 잔류량