

축산물 사료중의 Polybrominated Diphenyl Ethers(PBDEs) 평가

신정화·안윤경[†]
한국기초과학지원연구원

Levels of PBDEs in Pig Feed

Shin, Jeoung Hwa · Ahn, Yun Gyong[†]
Korea Basic Science Institute, Seoul, Korea

ABSTRACT

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are a group of brominated flame retardants (BFRs), which are used in a variety of consumer products. Several of those are produced in large quantities. Their chemical structure similarities to polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated biphenyls (PCBs), as well as their toxicity, has been studied. PBDEs are persistent and lipophilic, which results in their bioaccumulation in the fatty tissues of organisms and enrichment throughout food chains. In addition, a number of studies also reported high levels of PBDEs in animals and food resulting from the use of contaminated animal feed. Public concern about PBDEs levels in animals and food has been raised. Feed contamination by toxic chemicals has been the cause of the contamination of poultry products. The purpose of this study was to evaluate PBDEs in pig feed to search the origin chase of POPs in pigs. Feed samples were obtained 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 1614. Instrumental analysis was based on the use of high resolution gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). Quantification was carried out by the isotopic dilution method. The analysis of Σ PBDEs involved 22 PBDE congeners, including BDE-17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 190, 191, 196 and 197.

Key words: polybrominated diphenyl ether(PBDE), HRGC/HRMS, animal Feed, EPA method 1614

I. 서론

잔류성 유기오염물질(POPs Persistent Organic Pollutants)이란 인간의 건강을 위협하고 생태계 내 생물체에 강한 독성을 나타내며, 자연적인 분

해가 느리기 때문에 환경에 오래 잔류하게 됨으로서 생태계 내 먹이사슬을 통하여 생물 농축되며, 발생원으로부터 장거리를 이동하는 특성을 가진다(Birnbaum & Staskal 2004; Hites 2004; Schecter et al. 2005; Sjödin et al. 2004; Webster et

접수일: 2012년 7월 5일 심사일: 2012년 8월 1일 게재확정일: 2012년 8월 2일

[†]**Corresponding Author:** Ahn, Yun Gyong Tel: 82-2-920-0786

e-mail: ygahn@kbsi.re.kr

al. 2005).

이들 물질은 체내에 흡수될 경우 생화학반응을 일으켜 호르몬과 유사한 구조의 물질이 되어 정상적인 호르몬의 작용을 방해하기 때문에 환경 호르몬이라고 한다. 내분비계 장애물질의 종류에는 농약류로 DDTs와 같은 유기염소계 농약류, 파라치온과 같은 유기인계농약류가 있으며, 산업용 화학물질에는 PCBs, PBDEs, PFCs, 플라스틱 가소제 등이 있고, 부산물로 PCDDs, PCDFs 등이 있다.

최근 전 세계적으로 플라스틱을 비롯한 고무, 섬유, 제지 등에 대한 연소성 규제가 강화되고 있으며, 미국, 유럽 그리고 일본 등 선진국의 난연화 강화와 고품질화 요구에 따라 매년 난연제의 사용이 증가하고 있다(WHO/ICPS 1994; WHO/ICPS 1997).

거의 모든 산업용 제품생산에 사용되는 난연제는 그 종류가 매우 다양하며, 그 중 브롬화 난연제는 낮은 가격과 높은 방염효과로 인해 전 세계적으로 많이 사용되고 있다. 그러나 사람의 건강과 환경에 미치는 높은 위해성으로 인해 최근 국제적인 관심이 높은 물질이다. 그 중 PBDEs(Polybrominated biphenyl ethers), BTBPE(bis-tribromophenoxy ethane), DeBDethane(Decabromodiphenyl ethane) 등이 주로 사용되고 있다. 이러한 난연제는 보통 섬유나 가구, 가전제품의 표면, 고분자에 첨가하여 난연 성질을 강화시킨다. 그러나 보통 난연제는 물리적인 흡착을 이루고 있기 때문에, 난연 물질은 쉽게 환경 중으로 노출이 된다(Cynthia 2002). 상업용으로 사용되는 Penta-BDE, Octa-BDE, Deca-BDE 등이 주로 생산되며, Tetra-BDE는 거의 사용되지 않는다. PBDEs는 전 세계적으로 다양한 제품에 난연제로 사용되고 있으며, 그 수요가 날이 갈수록 증가되고 있는 추세에 있다(Arias 1992). 그 중에서도 Deca-BDE가 전 세계적으로 가장 많이 사용되고 있다. PBDEs는 여러 연구 결과 다양한 독성이 밝혀졌고(Darnerud et al. 1998; Darnerud et al. 2001), 국제사회에서는 이미 PBDEs의 단계적 철회를 촉구하였으며, 그로 인해서 Octa와 Penta 제품은 유럽에서 2004년 8월부터 사용이 금지되었다. 또한 미국에서도 생산자 스스로 Octa-, Penta-BDE의 생산을 2004

년 말에 중단하였다. 현재 대부분의 국가에서 Deca-BDE만 사용하고 있다. 스톡홀름 협약에서 PBDEs는 잠재적인 유해물질로 선정되었다. PBDEs는 많은 연구 결과에서 기존의 잔류성 유기 오염물질과 비슷한 경향이 관찰되었다. 광화학적, 생물학적 분해에 저항력을 가지고 있고, 따라서 환경 중에 잘 분해되지 않는다. 또한 기름에 잘 녹는 성질을 보이며, 그로 인해서 먹이 사슬을 따라서 상위 계층으로 고농도로 농축이 일어난다. 그리고 해류의 흐름이나 대기를 따라서 장거리 이동이 일어나는 특성을 가지고 있다. 또한 PBDEs는 앞에서도 언급하였듯이 고분자, 가전제품의 표면, 섬유, 폴리우레탄 폼, 건축 자재 등 생활 곳곳에서 사용되고 있으며, 음식물 섭취, 수유, 먼지 섭취, 피부 흡착, 호흡 등의 다양한 경로에 의해서 노출되고, 실제로 직업적 노출이 없는 인구 집단에서도 PBDEs가 검출되었다.

또한 PBDE는 환경시료 중 극미량수준으로 존재하고 방해물질의 간섭을 막기 위하여 분해능 10,000 이상인 고분해능 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석기(HRGC/HRMS)를 사용해야 한다.

잔류성 유기오염물질의 흡수경로는 음식물로 인한 섭취가 90% 이상을 차지하고 있다. 한국인들이 일일 섭취하는 육류섭취량 중에서 가장 큰 비중을 차지하는 것이 돼지고기(40%)이며, 돼지가 소보다 3배 정도 사육량과 생산량이 많을 뿐만 아니라 매년 증가하고 있는 추세에 있다.

따라서 돼지 및 식품 중의 잔류성 유기오염물질의 잔류성 파악이 필요하고, 이에 관련한 연구 분석들이 상당히 수행되고 있다(Heqing et al. 2012; Huwe et al. 2008; Marti et al. 2010; Ohta et al. 2002; Wu et al. 2005; Zhang et al. 2009). 그러나 그 근원추적으로서 돼지사료(옥수수, 대두박, 소맥 우지) 내의 잔류성 유기오염물질의 잔류파악에 대한 연구는 미비한 실정이다. 그러므로 본 연구는 돼지 사료내의 잔류성 유기오염물질인 PBDEs의 잔류 정도를 모니터링 하는데 그 목적이 있다 하겠다.

II. 연구방법

1. 분석대상 화합물 및 표준물질

본 연구의 대상으로 선정된 이성질체는 PBDEs (Polybrominated diphenyl ethers) 22종(BDE-17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, BDE-154, 156, 183, 184, 191, 196, 197)이며, HRGC/HRMS에 의한 동위원소 회석법을 전제로 내부표준물질은 시판되고 있는 물질을 사용하였다. 대상물질의 상세내역은 Table 1과 같다.

Table 1. Detail informations of measurement compounds in PBDEs

Homolog	IUPAC No.	Isomer
TriBDE	BDE-17	2,2',4-TrBDE
	BDE-28	2,4,4'-TrBDE
TetraBDE	BDE-47	2,2',4,4'-TeBDE
	BDE-49	2,2',4,5'-TeBDE
	BDE-66	2,3',4,4'-TeBDE
PentaBDE	BDE-71	2,3',4',6'-TeBDE
	BDE-77	3,3',4,4'-TeBDE
	DE-85	2,2',3,4,4'-PeBDE
	BDE-99	2,2',4,4',5-PeBDE
HexaBDE	BDE-100	2,2',4,4',6-PeBDE
	BDE-119	2,3',4,4',6-PeBDE
	BDE-126	3,3',4,4',5-PeBDE
	BDE-138	2,2',3,4,4',5'-HxBDE
	BDE-153	2,2',4,4',5,5'-HxBDE
HeptaBDE	BDE-154	2,2',4,4',5,6'-HxBDE
	BDE-156	2,3,3',4,4',5-HxBDE
	BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-HpBDE
OctaBDE	BDE-184	2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE
	BDE-191	2,3,3',4,4',5',6-HpBDE
OctaBDE	BDE-196	2,2',3,3',4,4',5,6'-OcBDE
	BDE-197	2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE

PBDEs 표준물질은 Wellington Laboratories (Ontario, Canada)에서 순도, 농도 및 신뢰성이 검증된 것을 구입하여 사용하였다. 검량선 작성용 표준물질(Calibration standard; CS1~CS5)로는 BDE-CVS-

E를 사용하였으며, 정제용 내부표준물질(Cleanup standard)은 ¹³C₁₂로 치환된 MBDE-MXE(Mass-Labelled PBDE Solution/Mixture)를 구매하여 사용하였다. 회수율 측정을 위한 실린지 첨가용 내부표준물질(Syringe standard)은 BDE-CVS-EISS(Mass-Labelled PBDE internal Standard Solution)을 사용하였으며, Table 2에 각 이성질체의 종류 및 농도를 나타내었다. PBDEs는 온도와 광분해의 영향을 쉽게 받는 화합물이기 때문에 표준물질 전용 냉창고에 보관하였으며, 사용 중에도 최대한 빛에 노출되는 시간을 줄이는 노력을 하였다.

2. 시료

사료 시료로는 한국에서 돼지사료로서 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

PBDEs의 분석방법을 확립하기 위하여 EPA 1614 분석법등을 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. 시료 중의 PBDEs 추출의 효율성을 높이기 위해 추출법과 추출용매 비교 실험을 행하였다. 추출법은 속슬렛추출법과 Sonication 추출법을 비교하였으며 각각 추출용매로는 Aceton/Hexane(1/1)과 Hexane을 사용하였다. 속슬렛추출의 경우 각각 추출용매 350ml을 사용하여 24시간 추출을 행하였으며, Sonication추출의 경우 각각 추출용매 100ml로 10분간 2회 추출하였다. 시료는 한국산 대두박을 대상으로 하였다.

4. 시료전처리

위의 추출법 비교실험에 의거하여 시료량은 20g에 Hx 50ml, STD MDE-MXE 10ul (¹³C-Brominated-Diphenyl Ethers) 을 첨가한 후 상온에

Table 2. List of PBDEs calibration solution(BDE-CVS-E)

Native PBDE congeners	Concentration (ng/mL)					
	IUPAC	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
2,2',4'-Tribromodipheny ether	17	1.0	5.0	20	100	400
2,4,4'-Tribromodipheny ether	28	1.0	5.0	20	100	400
2,2',4,4'-Tetrabromodipheny ether	47	1.0	5.0	20	100	400
2,2',4,5'-Tetrabromodipheny ether	49	1.0	5.0	20	100	400
2,3',4,4'-Tetrabromodipheny ether	66	1.0	5.0	20	100	400
2,3',4',6'-Tetrabromodipheny ether	71	1.0	5.0	20	100	400
3,3',4,4'-Tetrabromodipheny ether	77	1.0	5.0	20	100	400
2,2',3,4,4'-Pentabromodipheny ether	85	1.0	5.0	20	100	400
2,2',4,4',5'-Pentabromodipheny ether	99	1.0	5.0	20	100	400
2,2',4,4',6'-Pentabromodipheny ether	100	1.0	5.0	20	100	400
2,3',4,4',6'-Pentabromodipheny ether	119	1.0	5.0	20	100	400
3,3',4,4',5'-Pentabromodipheny ether	126	1.0	5.0	20	100	400
2,2',3,4,4',5'-Hexabromodipheny ether	138	2.0	10	40	200	800
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodipheny ether	153	2.0	10	40	200	800
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodipheny ether	154	2.0	10	40	200	800
2,3,3',4,4',5'-Hexabromodipheny ether	156	2.0	10	40	200	800
2,2',3,4,4',5',6'-Heptabromodipheny ether	183	2.0	10	40	200	800
2,2',3,4,4',6',6'-Heptabromodipheny ether	184	2.0	10	40	200	800
2,3,3',4,4',5',6'-Heptabromodipheny ether	191	2.0	10	40	200	800
2,2',3,3',4,4',5,6'-Octabromodipheny ether	196	2.0	10	40	200	800
2,2',3,3',4,4',6,6'-Octabromodipheny ether	197	2.0	10	40	200	800
Mass-Labelled PBDE congeners						
2,4,4'-Tribromo[¹³ C ₁₂]dipheny ether	28L	100	100	100	100	100
2,2',4,4'-Tetrabromo[¹³ C ₁₂]dipheny ether	47L	100	100	100	100	100
2,2',4,4',5'-Pentabromo[¹³ C ₁₂]dipheny ether	99L	100	100	100	100	100
2,2',4,4',5,5'-Hexabromo[¹³ C ₁₂]dipheny ether	153L	200	200	200	200	200
2,2',4,4',5,6'-Hexabromo[¹³ C ₁₂]dipheny ether	154L	200	200	200	200	200
2,2',3,4,4',5',6'-Heptabromo[¹³ C ₁₂]dipheny ether	183L	200	200	200	200	200
2,2',3,3',4,4',6,6'-Octabromo[¹³ C ₁₂]dipheny ether	197L	200	200	200	200	200
Mass-Labelled PBDE internal standard						
2,2',3, 4,4',5'-Hexabromo[¹³ C ₁₂]dipheny ether	138L	200	200	200	200	200

서 sonication에 20분 정도 추출하였으며, 이 과정을 한번 더 반복하였다. 둥근 플라스크에 추출된 solvent 을 evaporater 로 모두 증발시킨 후 fat 무게를 측정하였다. 황산처리를 한 후 수세, 탈수 처리를 한 다음 STD BDE-CVS-EISS 5ul (¹³C-22' 344'5'-Hexabromodiphenyl)를 첨가하고 evaporater

로 1ml 정도 남도록 증발시켰다. multi-column (숨+1g sodium+2g silicagel+2g 2%KOH silicagel+2g Na₂SO₄+10g 44% Acid silicagel+2g Na₂SO₄)을 활성화 시킨 후 Hexane 20ml를 가하여 그대로 통과시키고 150ml로 추출되어진 것을 받는다. evaporater 로 증발시킨 후 질소로 다 증발시킨 다음, 최종

부피 Nonane 10ul로 맞추어 Vial에 담았다(Fig. 1).

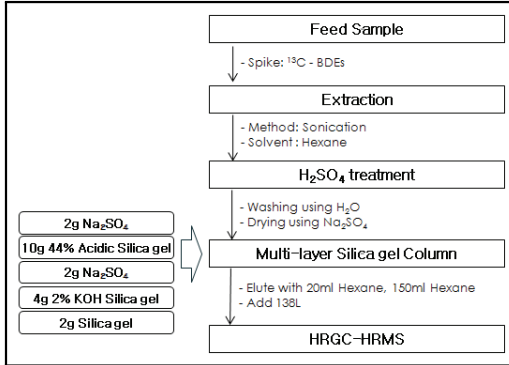


Fig. 1. Schematic diagram for analytical procedure

5. 기기분석방법

기기 분석은 Agilent 6890 Plus Gas chromatography 와 Jeol Mstation 700D High resolution mass spectrometer를 이용한 EI-SIM법으로 행하였다. 이때 HRGC에 장착되어진 캐필러리 컬럼은 DB-5HT(15m×0.25mm×0.1um)를 사용하였다(Table 3). 조사 대상물질이 검출되어질 경우의 정량은 Labelled Compound Standard(LCS)에 대한 반응계수 (RR: Relative Response)를 이용한 동위원소 희석법(Isotope Dilution Method)에 따라 정량하였다. PBDEs와 같은 브롬화 난연제 화합물의 경우 기기 분석 과정에서 주입구의 순간 가열에 의한 탈 브롬화 현상이 일어날 가능성이 있으므로, 주입구 온도 조건에 충분한 주위를 기울일 필요가 있

Table 3. The condition of HRGC/HRMS for PCDD/Fs

Item	Condition
Instrument	Hewlett Packard 6890 Plus GC system JEOL 700D Mstation High resolution mass spectrometer
Column	DB-5HT (15m × 0.25mm × 0.1um)
Oven temp	120°C(1 min) 10°C/min to 330°C(5 min), total 27 min
Carrier gas	Helium, 1.0 mL/min
Injector temp (°C)	280°C
Injection mode	splitless mode
Ion voltage	38eV

다. 한편 PBDEs와 PBDFs의 경우 그 분자 구조 및 화학적 조성이 매우 유사하여 질량 분석에 있어 상호 방해 작용의 가능성이 있으므로 HRMS의 분해능은 12,000 정도의 수준을 유지하여 분석을 행할 수 있도록 주위를 기울였다.

6. 정성 및 정량분석

PBDEs 각 congener에 대한 정상 확인을 분자량 [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(LCS)에 대한 반응계수(RP: Relative Response)를 이용한 동위원소희석법(Isotope Dilution Method)에 따라 정량하였으며, ISD로 사용한 ¹³C_{12-2,2',4,4',5,6'-HxBDE} 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 4는 추출법과 추출용매의 결과를 나타내었다. 추출법에서는 속슬렛추출법과 Sonication 추출법 중 Sonication 추출법의 회수율이 모든 화합물에서 높았으며 추출용매로서는 Hexane의 추출 회수율이 높은 결과를 나타내었다. 또한 이 회수율 값은 타당범위인 70-120%를 만족함을 알 수 있었다. 따라서 추출법으로서는 Sonication법과 추출용매로서는 Hexane 추출이 PBDEs에 최적임을 알 수 있었다.

2. 도입원료 사료내의 PBDEs 분석

Table 5와 Figure 2에서는 돼지사료 내의 PBDEs의 분석결과를 나타내고 있다. 사료내의 PBDEs

Table 4. Result of recovery test in PBDEs

Compound	Sonication		Soxhlet	
	Aceton : Hexane {2:1}	Hexane	Aceton : Hexane {2:1}	Hexane
¹³ C ₁₂ -2,4,4'-3BDE	88.2	93.9	84.0	77.5
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4'-4BDE	94.7	100.3	104.8	109.0
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5-5BDE	76.2	94.3	92.6	95.4
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-6BDE	69.0	74.6	58.2	75.9
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,6'-6BDE	66.3	81.0	85.7	97.8
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5',6-7BDE	64.6	70.9	72.4	70.0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',6,6'-8BDE	67.7	79.4	66.2	75.1

Table 5. The concentration of PBDEs in feed sample

PCDD/F	(pg/g)							
	Wheat	Corn		Soybean				Tallow
	W1	C1	C2	S1	S2	S3	S4	T1
BDE-17	N.D	0.136	N.D	N.D	0.011	N.D	N.D	N.D
BDE-28	N.D	N.D	N.D	0.122	N.D	N.D	N.D	0.660
BDE-47	N.D	N.D	0.174	1.170	0.407	0.359	0.148	9.473
BDE-49	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
BDE-66	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.138	N.D
BDE-71	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
BDE-77	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
BDE-85	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
BDE-99	0.397	N.D	0.408	1.903	0.54	0.239	0.475	22.037
BDE-100	N.D	N.D	0.072	0.312	N.D	N.D	N.D	6.539
BDE-119	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
BDE-126	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
BDE-138	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
BDE-153	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.122	0.286	5.200
BDE-154	N.D	0.062	N.D	N.D	N.D	0.252	N.D	3.815
BDE-156	N.D	N.D	0.408	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
BDE-183	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.107	N.D	N.D
BDE-184	0.300	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	6.309
BDE-191	0.424	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
BDE-196	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
BDE-197	0.162	0.352	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	3.439
∑ PBDEs	1.283	0.550	1.062	3.507	0.958	1.079	1.047	57.472

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

의 잔류 농도는 0.550~57.472 pg/g 범위를 나타내었다.

한국산 우지 중(T1)의 PBDEs 잔류량이 가장 높은 결과값을 나타냈으며, congeners 별로 비교해보면 BDE-99의 기여가 40%로서 가장 컸고,

BDE-47가 18%를 차지하였음을 알 수 있었다.

동유럽산 밀가루(W1)의 경우에는 BDE-191, 99, 183의 검출농도가 전체 결과값에 기여하는 정도가 높음을 알 수 있었다.

옥수수 시료의 경우, 미국산의 잔류 농도값이

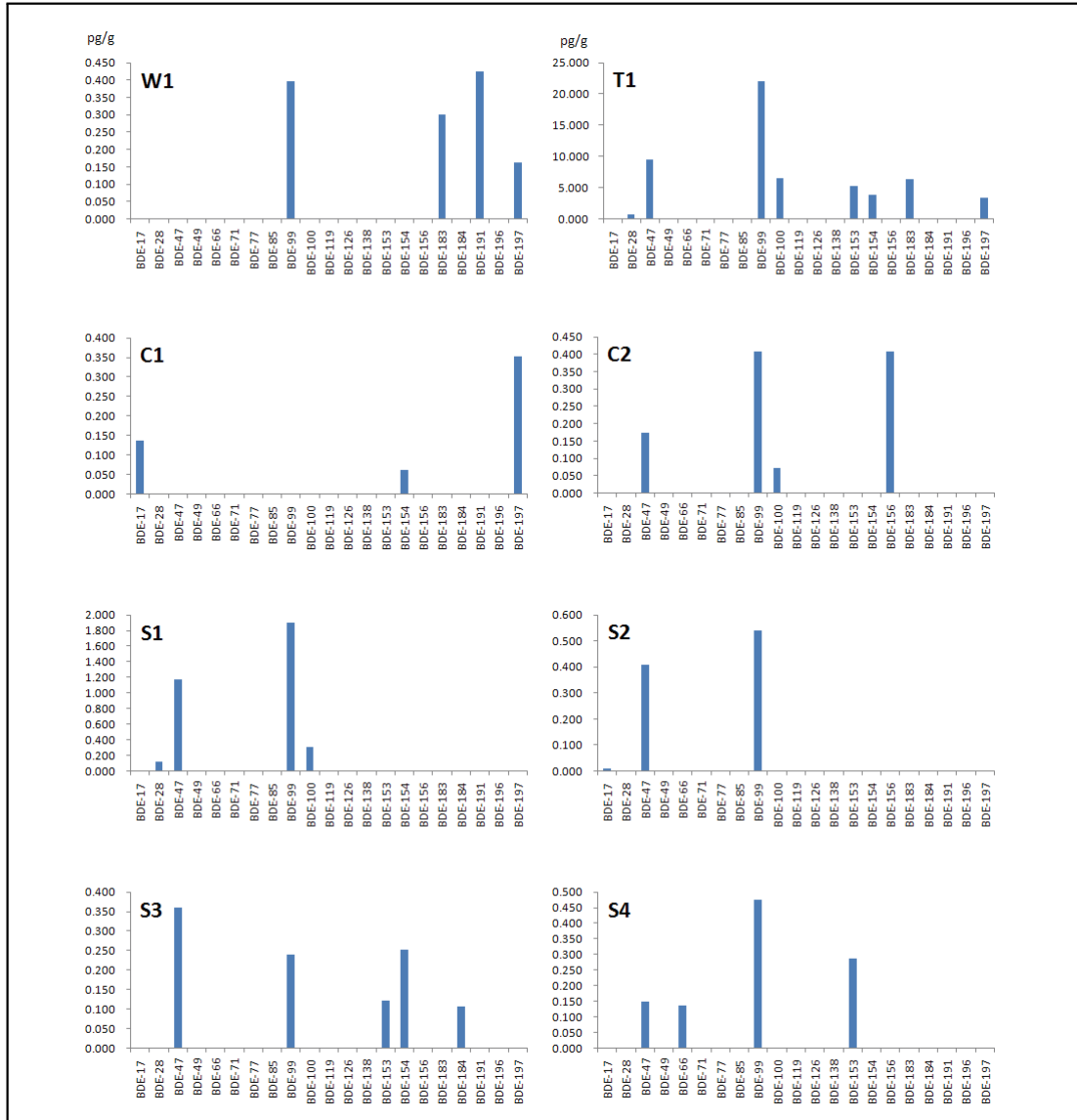


Fig. 2. PBDE congener levels and profiles of individual samples

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

남미산보다 높았으며, 여기에는 BDE-99, 156, 47의 기여가 높았다.

대두박의 경우를 보면, 남미산(S2), 미국산(S3), 인도산(S4)의 결과값은 0.958 pg/g, 1.079 pg/g, 1.047 pg/g으로 유사하였으며, 국산(S1)의 잔류 농도값이 3.507 pg/g로 가장 높았다. 또한 congeners 별로 비교해보면 한국산, 남미산, 미국산 인도산 모두 BDE-99, 47의 기여가 높았음을 알 수 있었다.

전반적으로 BDE-71, 77, 85, 119, 126, 138, 156, 196은 공시한 모든 시료에서 검출되지 않았다.

이와 같이 돼지사료 내의 PBDEs 잔류 정도는 다른 선행연구(Allchin et al. 1999; Schecter et al. 2004; Robin et al. 2006)에서의 결과값보다는 다소 낮은 결과를 보였으며, 이는 congeners별 비교에서도 비슷한 경향(Dodder et al. 2002; Hale et al. 2001; Johnson & Olson 2001; Manchester- Neesvig et al. 2001)으로서 BDE-99, 47이 가장 큰 기여를 하는 것으로 나타났다.

IV. 결론 및 제언

본 연구는 돼지사료 내의 잔류성 유기오염물 질인 PBDEs의 잔류 정도를 모니터링하기 위하여 수행되었다. PBDEs의 추출효율을 높이기 위하여 추출방법과 추출용매의 비교실험을 거쳐 한국에서 유통되고 있는 돼지사료 내의 PBDEs의 잔류 정도를 조사하였다.

1. 추출방법과 추출용매 비교실험에서는 sonication 추출법과 추출용매 Hexane의 추출효율이 타당 범위 70-120%에도 만족하며, 추출시간과 용매의 소비, 인력투입의 절약 등이 가능함을 알 수 있었다.

2. 축산물 중의 잔류성 유기오염물질의 근원추적으로서 사료(옥수수, 대두박, 소맥 우지)내의 잔류성 유기오염물질의 잔류과약을 목적으로 PBDEs의 분석을 행하였다. 사료 내의 PBDEs의 잔류 농도는 0.550~57.472 pg/g으로서 한국산 우지 중의 PBDEs의 값이 가장 높았고, 국산대두박 3.507 pg/g, 동유럽산 밀가루, 미국산 옥수수, 남미산 대두박, 미국산 대두박이 비슷한 농도값을 나타냈으며, 남미산 옥수수가 가장 낮은 농도값을 나타

내었다. 또한 각 congeners중에서 BDE-99와 BDE-47의 기여가 가장 컸다.

앞으로 우리나라의 건강한 식생활을 위해서 이와 같은 유해물질에 대한 근원추적이 될 수 있는 지속적인 모니터링 연구가 필요하며, 향후 보다 많은 시료수의 분석을 통한 통계적인 접근이 필요하다고 사료된다.

참고문헌

Allchin, CR, Law RJ, Morris S(1999) Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. *Environ Pollut* 105, 197-207.

Arias P(1992) Brominated diphenyloxides as flame retardants: bromine based chemicals. Consultant Report to the OECD, Paris.

Birnbaum LS, Staskal DF(2004) Brominated flame retardants: cause for concern? *Environ Health Perspect* 112, 9-17.

Cynthia AW(2002) An overview of brominated flame retardants in the environment *Chemosphere* 46, 583-624.

Darnerud PO, Eriksen GS, Johannesson T, Larsen PB, Viluksela M(1998) Food contamination and potential risks. TemaNord 503, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark.

Darnerud PO, Eriksen GS, Johannesson T, Larsen PB, Viluksela M(2001) Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure and toxicology. *Environ Health Perspect* 109(1), 49-68.

Dodder NG, Strandberg B, Hites R(2002) Concentration and spatial variations of Polybrominated Diphenyl ethers and several organochlorine compounds in fishes from the Northeastern United States. *Environ Sci Technol* 36, 146-151.

Hale RC, La Guardia MJ, Harvey EP, Mainor TM, Duff WH, Gaylor M(2001) Polybrominated Diphenyl ether flame retardant in Virginia freshwater fishes. *Environ Sci Technol* 35, 4585-4591.

Heqing S, Bernhard H, Walter AR, Richard M, Ulrich W, Karl-Werner S(2012) Physiologically based persistent organic pollutant accumulation in pig tissues and their edible safety differences: An in vivo study. *Food Chemistry* 132, 1830-1835.

Hites RA(2004) Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a meta-analysis of concentrations. *Environ Sci Technol* 38(4), 945-956.

Huwe JK, Hakk H, Birnbaum LS(2008) Tissue distribution of polybrominated diphenyl ethers in

- male rats and implications for biomonitoring. *Environmental Science & Technology* 42(18), 7018-7024.
- Johnson A, Olson N(2001) Analysis and occurrence of polybrominated diphenyl ethers in Washington state freshwater fish. *Arch Environ Contam Toxicol* 41, 339-344.
- Manchester-Neesvig J, Valters K, Sonzogni W(2001) Comparison of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Lake Michigan Salmons. *Environ Sc Technol* 35, 1072-1077.
- Marti M, Ortiz X, Gasser M, Marti R, Montana MJ, Diaz-Ferrero J(2010) Persistent organic pollutants (PCDD/Fs, dioxin-like PCBs, marker PCBs, and PBDEs) in health supplements on the Spanish market. *Chemosphere* 78, 1256-1262.
- Ohta S, Ishizuka D, Nishimura H, Nakao T, Aozasa O, Shimidzu Y(2002) Comparison of polybrominated diphenyl ethers in fish, vegetables, and meats and levels in human milk of nursing women in Japan. *Chemosphere* 46(5), 689-696.
- Robin JL, Colin RA, Jacob B, Adrian C, Dorte H, Peter L, Steven M, Jacek T, Cynthia AW(2006) Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64, 187-208.
- Schecter A, Päpke O, Tung KC, Staskal D, Birnbaum L(2004) Polybrominated diphenyl ethers contamination of United States food. *Environ Sci Technol* 38(20), 5306-5311.
- Sjödin A, Jones RS, Focant JF, Lapeza C, Wang RY, McGahe E(2004) Retrospective time-trend study of polybrominated diphenyl ether and polybrominated and polychlorinated biphenyl levels in human serum from the United States. *Environ Health Perspect* 112, 654-658.
- Webster T, Vieira V, Schecter A(2005) Estimating human exposure to PBDE-47 via air, food and dust using Monte Carlo Methods. *Organohalogen Compounds* 67, 505-508.
- WHO/ICPS(1994) Environmental Health Criteria 162: Brominated Diphenyl Ethers. World Health Organization Geneva.
- WHO/ICPS(1997) Environmental Health Criteria 192: Flame Retardants-General Introduction. World Health Organization Geneva.
- Wu N, Webster T, Hermann T, Paepke O, Tickner J, Hale R(2005) Associations of PBDE levels in breast milk with diet and indoor dust concentrations. *Organohalogen Compounds* 67, 654-657.
- Zhang J, Jiang Y, Zhou J, Fang D, Huang H, Deng B, Liu B, Wang C(2009) Polybrominated diphenyl ether levels in several retail foods in a south China city. *Organohalogen Compound* 71, 1013-1017.