

동위원소희석법 HRGC/HRMS에 의한 식품 중 Co-planar PCBs 분석

최동미* · 서정혁 · 김민정 · 홍무기 · 김창민 · 송인상
식품의약품안전청
(2003. 6. 5 접수, 2003. 7. 16 승인)

Analyzing Co-planar PCBs in Food by HRGC/HRMS with Isotopic Dilution Method

Dongmi Choi*, Junghyuck Suh, Minjung Kim, Mooki Hong, Changmin Kim and Insang Song
Korea Food & Drug Administration
#5 Nokbun-Dong, Eunpyung-Ku, Seoul 122-704, Korea
(Received Jun. 5, 2003, Accepted Jul. 16, 2003)

요 약 : 고분해능질량분석기를 이용한 동위원소희석법으로 식품 중 co-planar PCBs의 분석을 시도하였다. 시료를 균질화하여 추출 후 실리카겔 및 알루미나 컬럼으로 정제를 하여 HRGC/HRMS로 분리능 10,000에서 분석하였다. 대상물질은 세계보건기구인 WHO에서 다이옥신류와 유사한 독성이 있다고 평가한 non-ortho co-planar PCB #77, #81, #126 및 #169 4종 및 mono-ortho coplanar PCBs #105, #114, #118, #123, #156, #157, #167 및 #189 8종을 포함한 12종이었다. 대상시료는 시중에 유통 중인 우유 및 유제품을 선택하였다. 분석 결과 평균 회수율은 83~106%이었고 검출한계는 신호대잡음비 (signal/noise, S/N) >3에서 0.1 pg/g이었으며 식품시료 중 검출된 대상물질은 0.001~0.107 pgWHO-TEQ/g 수준이었다.

Abstract : To analyze co-planar PCBs in food, the isotopic dilution method by high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry was applied. Among 209 PCB congeners, 12 congeners (#77, #81, #126, #169, #105, #114, #118, #123, #156, #157, #167 and #189) were chosen as target compounds that were toxic congeners re-assessed by WHO in 1998. Milk and milk products including cheese and butter were collected as food samples. Samples were homogenized, spiked with the known amount of the standard mixture and extracted. After extraction, extracts were cleaned up by sulfuric acid impregnated silica gel, purified on silica gel and alumina column chromatography and then analyzed by HRGC/HRMS. As results, the overall recoveries were ranged from 83% to 106% and the limit of detection was about 0.1 pg/g at signal/noise>3. Levels of targets in the selected food samples were 0.001~0.107 pgWHO-TEQ/g.

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)2-380-1674 Fax : +82+(0)2-382-4892
E-mail : mechoi@kfda.go.kr

Key words : co-planar PCBs, isotopic dilution, food, HRGC/HRMS

1. 서 론

유기염소화합물인 polychlorinated biphenyls (PCBs)는 지용성이며 잔류성 유기오염물질 (POPs; persistent organic pollutants)로 먹이사슬에 축적되고 있는데, 결과적으로 대기·수질·저질·식품 등은 PCB의 혼합체를 함유하고 있다.^{1,4} 이는 산업이 발달함에 따라 오염물질이 환경으로 배출되는 것에 기인되며 이와 같이 환경오염에 의해 파생되는 식품오염은 국민보건과 직결되므로 오염원 관리를 통하여 환경 및 식품의 안전성을 확보하는 것이 무엇보다도 중요하다. PCBs는 Aroclor, Clophen, Kanechlor 등과 같은 상품명으로 1920년대 말부터 생산되었으며, 이러한 생산물은 변압기, 축전기, 전기절연물질과 같은 개방형 및 밀폐형 시스템에 사용되었다. 따라서 PCBs는 이러한 시스템으로부터의 누출과 폐기물에 의해 환경으로 유출되고 있으며 PCBs에 의한 환경오염에 상대적으로 높게 기여하고 있다.⁵ PCBs는 209개의 동족체로 구성되어 있으며 최적 구조는 non-planar 구조이나 몇몇 이성체는 다이옥신과 유사한 co-planar 구조를 지니고 있다.⁶ 따라서 세계보건기구 (WHO)는 물리화학적으로나 독성학적으로 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin)와 유사한 성상을 나타내고 있는 co-planar PCBs 12종(non-ortho 4종; #77, #81, #126, #169 및 mono-ortho 8종; #105, #114, #118, #123, #156, #157, #167, #189)에 대하여 독성동가계수(TEF: toxic equivalent factor)를 설정하여 다이옥신과 동등하게 취급하고 있다.⁷

식품 중 PCBs 분석에 있어 중시할 점은 잔류농도수준이 ppt (parts-per-trillion) ~ ppb (parts-per-billion)로 미량이나 독성 및 생물학적 영향이 동족체별로 다르며, 또한 많은 간섭물질이 존재하고 시료 매트릭스에 의한 영향이 크다는 것이다. PCBs의 경우 동시에 존재하는 유기염소계 농약 등 잔류성 유기화합물로부터 분리, 확인 및 정량하기 위하여 deca-chlorobiphenyl로 염소화하여 단일 피이크로서 total PCBs를 분석하기도 하였으나, 상품인 Aroclor mixture를 표준물질로 하고 packed 컬럼을 사용하여 GC/ECD로 확인·정량하는 피이크 패턴방법이 널리 사용되고 있다.^{8,9} 그러나 시료 중 PCBs의 GC 패턴이 부분적인 분해, 용해, 비가역적인 흡착 등 여러

요인으로 인하여 Aroclor 패턴과 다르므로 결과 해석이 분석자의 주관에 따라 달라져 필요한 정보를 얻을 수 없는 것이 단점이라 할 수 있다. 또한 Aroclor는 total PCB 오염수준 분석에 중요하지 않으며 독성과 잔류성이 강한 PCBs가 중시되고 있으므로 캐필러리 컬럼을 이용한 고분해능 GC 방법이 개발됨에 따라 1980년대부터 개별 PCBs의 분석방법이 일반화되어 식품 중 PCBs 분석에 있어 독일, 네덜란드 등 유럽 국가에서는 PCB #28, #52, #101, (#118), #138, #153 및 #180을 indicator PCBs로 한 HRGC/ECD 분석법이 공정화 되고 있다.¹⁰⁻¹¹ 그러나 이러한 몇몇 선별된 PCBs에 대한 분석방법은 검출빈도, 분리능, 감응성 및 표준물질의 입수가능성을 근거로 하고 있으며 독성을 전혀 고려하지 않은 방법으로 독성이 있는 co-planar PCBs는 다이옥신과 마찬가지로 HRGC/HRMS를 이용한 동위원소희석법에 의한 분석이 요구되고 있는 실정이며 최근 미국이나 일본에서는 공정 시험방법으로 채택하고 있다.¹²⁻¹⁵

HRGC/HRMS 분석법은 대상화합물과 질량값이 차이나면서도 화학적 성질이 거의 동일하여 시료처리 시 분석하고자 하는 대상물질과 유사한 성상을 지니는 ¹³C-동위원소로 치환된 표준물질을 사용함으로써 정량분석에서의 오차를 보정할 수 있는 방법이다. 용매추출 전에 시료에 첨가하는 ¹³C-동위원소로 치환된 표준물질 (labeled compound spiking solution; LCS)은 대상물질의 정량 표준물질로서 사용되며, HRGC/HRMS 분석 직전 최종 농축액에 첨가하는 ¹³C-동위원소로 치환된 내부표준물질(internal standard solution; ISS)은 LCS의 정량 표준물질로써 사용된다. 또한 HRGC/HRMS 분석 시에는 동위원소 치환체 또는 비치환체 화합물에 대해 각각 2개의 이온들을 검색하며 검색된 이온쌍들에 대한 적분 피이크 면적비가 다염화화합물 이론치의 15% 내외이어야 양성으로 확인이 되므로 정확한 정성을 기할 수 있다. 따라서 HRGC/HRMS를 이용한 동위원소희석법은 독성이 강하고 실제 시료 중에 미량 존재하는 다염화화합물의 정확한 정성 및 정량에 매우 적합한 방법이다.

본 연구에서는 최근 섭취량이 꾸준히 증가하고 있는 우유 및 유제품 중 독성이 있는 co-planar PCB 12종에 대해 각 시료의 특성에 따라 속실텐 추출법, 고상 추출

법 등으로 추출한 후 자동화된 컬럼 크로마토그래피로 정제를 하여 HRGC/HRMS를 이용한 동위원소희석법에 의한 분석결과를 보고하고자 한다.¹⁶⁻¹⁹

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

분석용 시약은 잔류농약급을 J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA) 및 Wako Pure Chemical Industries Inc. (Osaka, Japan)에서 구매하였으며, 표준물질(WP-LCS, WP-STK, WP-ISS)은 Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada)에서 구입하였고, HDPE 여지 (Cat. No. 11-387-50)는 Lida Corp. (Kenosha, WI, USA)에서 구매하여 사용하였다. 고상 추출용 C18-카트리지 (Cat. No. 255460, C18 10g, 75ml, 50µm)는 Alltech (Deerfield IL, USA)에서 구입하여 사용하였으며 연동펌프는 Cole-Parmer Instrument Company (Chicago, IL, USA)의 Ismatec (IPC 4320-040)을 사용하였다. 진탕추출기는 Burrel (Pittsburgh, PA, USA)사의 wrist-action shaker (Model 75)를 사용하였으며, vacuum manifold는 Varian (Harbor City, CA, USA)사의 SPE 용 (Model 1223-4103)을 사용하였다. 그 외 시약 및 기구는 식품 중 다이옥신 분석과 동일한 것을 사용하였다.²⁰

2.2. 기기

자동정제용 컬럼 크로마토그래피는 Power-Prep (FMS, Waltham, MA, USA)을 사용하였고, HRGC는 HP6890 (Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)을 사용하였으며, HRMS는 MAT95XL (Finnigan, Bremen, Germany)을 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 대상물질

3,3',4,4'-TCB (77), 3,4,4',5-TCB (81), 3,3',4,4',5-PeCB (126), 3,3',4,4',5,5'-HxCB (169) non-ortho co-planar PCBs 4종 및 2,3,3',4,4'-PeCB (105), 2,3,4,4',5-PeCB (114), 2,3',4,4',5-PeCB (118), 2',3,4,4',5-PeCB (123), 2,3,3',4,4',5-HxCB (156), 2,3,3',4,4',5'-HxCB (157), 2,3',4,4',5,5'-HxCB (167), 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)의 mono-ortho co-planar PCBs 8종, 총 12종을 대상으로 하였다. (Fig. 1)

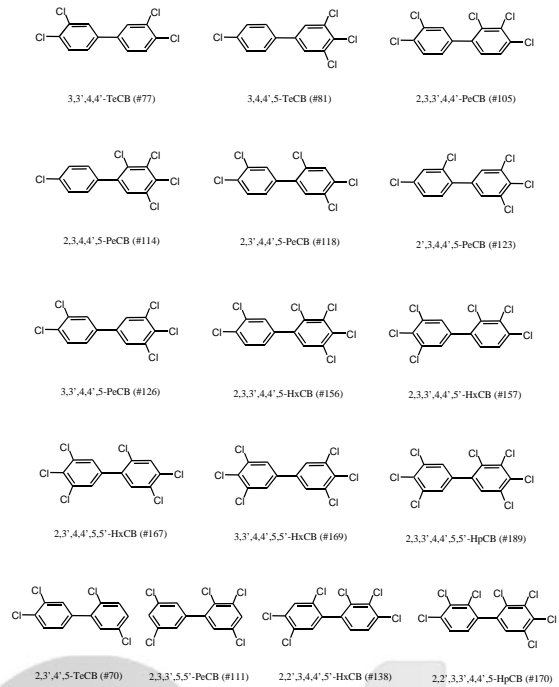


Fig. 1. Structure of co-planar PCB congener.

2.3.2. 대상시료

국내 유통 중인 우유 6제품을 분석 직전에 구매하여 2 제품씩 동일한 양을 혼합하여 3제품의 composite 시료로 조제하였다. 치즈(국내산 6제품, 수입산 4제품) 및 버터(국내산 4제품, 수입산 4제품)의 경우에도 2제품씩 동일한 양을 혼합하여 막자 사발에 넣고 곱게 다져서 composite 시료로 조제하였다. 따라서 총 12제품(우유 3제품, 치즈 5제품 및 버터 4제품)의 시료를 대상으로 하였다.

2.3.3. 실험방법

2.3.3.1. 우유 중 대상물질 추출

테플론 병 (500 mL)에 우유시료 10 g, 옥살산칼륨 0.2 g, 증류수 10 mL 및 아세트니트릴 10 mL를 가하고 해당표준물질을 적당량 첨가한 후 진탕추출기를 사용하여 30분간 진탕균질화하였다. 고상추출용 C18-카트리지를 연동펌프에 장착하여 메탄올 및 증류수 각각 100 mL로 20 mL/min의 유속에서 컨디셔닝하였으며 시료를 가하기 전까지 젖은 상태를 유지하였다. 균질화 된 시료를 5 mL/min의 유속에서 C18-카트리지에 가하고 시

료용기를 증류수 10 mL로 세척하여 가하였다. 시료가 흡착된 C18-카트리지를 증류수 10 mL로 5 mL/min의 유속에서 세척하고 연동펌프를 끈 후 메탄올 2 mL로 용매를 변경하여 vacuum manifold로 옮겨 장착하고 1시간 30분 동안 건조시킨 다음 연동펌프에 재장착하여 n-헥산 30 mL (10 mL × 3회)로 추출하였다. 공시료 (blank)와 대조 시료 (QC)로 증류수를 사용하여 공시료와 대조시료를 포함한 5시료를 1 배치 단위로 하고 1회에 1 배치를 동시에 추출하였으며 모든 추출 조작용 후드 안에서 수행하였다.

2.3.3.2. 치즈 및 버터 중 대상물질 추출

치즈의 경우 실온으로 해동시킨 균질화된 시료 20 g을 취하여 톨루엔으로 미리 세척하여 건조한 원통여지에 넣고 무수황산나트륨 80 g 정도를 가하여 잘 혼합한 후 해당표준물질을 적당량 첨가하고 디클로로메탄:헥산 혼합 (3:1)용액 300 mL로 18시간동안 속실텍 추출하였다. 버터의 경우 실온으로 해동시킨 균질화된 시료 5 g을 취하였으며 대부분이 지방성분이므로 추출단계는 생략하였다. 추출이 끝난 시료는 농축하여 증량법에 의해 지방함량을 측정하였다.

2.3.3.3. 지방 분해

분액깔대기 (250 mL)에 유리솜 약간을 충전하고 무수황산나트륨 1 g을 넣은 후 산성실리카겔 (10 g/지방 1 g)을 충전하고 n-헥산 3 mL를 골고루 뿌려준다. 추출농축 시료에 n-헥산 3 mL를 가하고 초음파를 이용하여 용해한 후 산성실리카겔의 상층에 가하였다. 시료용기를 n-헥산 3 mL로 2회 세척한 세척액 및 다시 n-헥산 10 mL를 가하여 수분간 초음파로 세척한 세척액을 산성실리카겔의 상층에 각각 가하였다. 시료와 산성실리카겔이 충분히 반응할 수 있도록 20분 이상, 30분을 초과하지 않게 방치한 후 n-헥산 130 mL로 유출하였다. 유출액을 농축한 후 n-헥산 5 mL로 희석하고 HPDE 여지로 여과하였으며 용기를 n-헥산으로 세척하여 여액에 합하되 전체 량이 12 mL가 초과되지 않도록 하였다. 분석의 정확도를 기하기 위하여 배치당 무수황산나트륨을 매체로 한 공시료 (blank) 및 대조시료 (QC)를 분석시료에 포함시켜 1회 5시료를 동시에 분석하였다.

2.3.3.4. 정제

자동정제용 컬럼 크로마토그래피에 1회용 실리카겔 컬럼 및 알루미나 컬럼을 장착한 후 n-헥산 10 mL씩으로 각각의 컬럼을 컨디셔닝하였다. 실리카겔 컬럼에 추출액을

가하여 n-헥산 90 mL로 유출시킴과 동시에 유출액을 알루미나 컬럼에 가하고 10% 디클로로메탄 함유 n-헥산 60 mL로 유출하였다. 컬럼 크로마토그래피의 유속은 시료를 가할 시에는 5 mL/min이었으며 그 외 조작 시에는 10 mL/min이었다. 정제도 다른 전처리 과정과 동일하게 1 배치 (5시료/1회)씩 실시하였으며 모든 과정은 Power-Prep의 운영 프로그램인 DMS 5500을 이용하여 컴퓨터로 제어하였다. 정제가 끝난 유출액은 농축하여 해당표준물질을 첨가한 후 HRGC/HRMS용 시험용액으로 하였다.

2.3.3.4. 기기 분석

GC 컬럼은 DB-5MS (0.25 mm id, 30 m, 0.1 μ m)를 사용하였으며, 오븐 온도는 처음 100 $^{\circ}$ C에서 1분간 머물게 한 후 150 $^{\circ}$ C까지 1분당 15 $^{\circ}$ C씩, 210 $^{\circ}$ C까지 1분당 3 $^{\circ}$ C씩, 그리고 250 $^{\circ}$ C까지는 1분당 5 $^{\circ}$ C로 승온하였다. 시료는 비분할 주입법을 사용하여 1 μ L를 주입하였으며 운반기체로 헬륨을 사용하였으며 유량은 1.0 mL/min이었다. 시료 주입구, 트랜스퍼 라인 및 이온원의 온도는 각각 280 $^{\circ}$ C, 280 $^{\circ}$ C 및 250 $^{\circ}$ C이었다. HRMS 분석은 전자충격이온화 (58 eV) 방식을 이용하여 perfluorotributylamine (PFTBA)을 참고물질 (m/z 314)로 선택하고 분리능 10,000에서 실시하였다. Table 1과 같이 multiple ion detection (MID)은 전환된 염소수에 따라 4개의 창을 설정하였으며, 각각의 동족체에 대해 (M)⁺과 (M+2)⁺ 또는 (M+2)⁺와 (M+4)⁺와 같이 이온 세기가 높은 2개 이온의 질량을 선택하였다. 검량선은 검량표준물질 5개를 선택하여 노란으로 희석·측정하였으며, 농도범위는 1.0~400 ng/mL이었다. 분석결과 각 동족체당 선택된 2개 이온의 면적비 및 머무름 시간에 의해 정성 확인을 하였으며 동위원소희석법에 의해 정량을 하였다. 정성 및 정량의 모든 결과는 HRMS 운영 프로그램인 ICIS (Interactive Chemical Information System)를 이용하여 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

Co-planar PCB의 표준물질 혼합액에 대한 크로마토그래피는 Fig. 2와 같으며 각각의 동족체는 3,4,4',5-TCB (81), 3,3',4,4'-TCB (77), 2',3,4,4',5-PeCB (123), 2,3',4,4',5-PeCB (118), 2,3,4,4',5-PeCB (114), 2,3,3',4,4'-PeCB (105), 3,3', 4, 4', 5-PeCB (126), 2,3',4,4',5,5'-HxCB(167), 2,3,3', 4,4',5-HxCB (156), 2,3,3',4,4',5'-HxCB(157), 3,3',4,4', 5,5'-HxCB (169), 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)의 순으로 유출되었다.

Table 1. Scan Descriptors, levels of chlorinations, m/z information and substances monitored by HRGC/HRMS

| | m/z | m/z Type | m/z | Formulation | Substance |
|----------|----------|----------|--|--|--|
| Window 1 | 275.9871 | Lock | | | PFTBA |
| Cl 4,5 | 289.9224 | M | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6^{35}\text{Cl}_4$ | | Cl4-PCB |
| | 291.9165 | M+2 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}$ | | Cl4-PCB |
| | 301.9626 | M | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6^{35}\text{Cl}_4$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_4\text{-PCB}$ |
| | 303.9597 | M+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_4\text{-PCB}$ |
| | 313.9859 | Cal | | | PFTBA |
| | 337.9207 | M+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_5\text{-PCB}$ |
| | 339.9178 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_5\text{-PCB}$ |
| | Window 2 | 313.9839 | Lock | | |
| Cl 5,6 | 323.8834 | M | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_5$ | | Cl5-PCB |
| | 325.8805 | M+2 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}$ | | Cl5-PCB |
| | 337.9207 | M+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_5\text{-PCB}$ |
| | 339.9807 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_5\text{-PCB}$ |
| | 351.9807 | Cal | | | PFTBA |
| | 371.8817 | M+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_6\text{-PCB}$ |
| | 373.8788 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_6\text{-PCB}$ |
| | Window 3 | 351.9807 | Lock | | |
| Cl 6,7 | 359.8415 | M+2 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$ | | Cl6-PCB |
| | 361.8386 | M+4 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2$ | | Cl6-PCB |
| | 371.8817 | M+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_6\text{-PCB}$ |
| | 373.8788 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_6\text{-PCB}$ |
| | 401.9775 | Cal | | | PFTBA |
| | 405.8428 | M+2 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_7\text{-PCB}$ |
| | 407.8398 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_7\text{-PCB}$ |
| | Window 4 | 393.8025 | M+2 | $^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}$ | |
| Cl 7 | 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 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_7\text{-PCB}$ |
| | 407.8398 | M+4 | $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2$ | | $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_7\text{-PCB}$ |
| | 413.9775 | Cal | | | PFTBA |

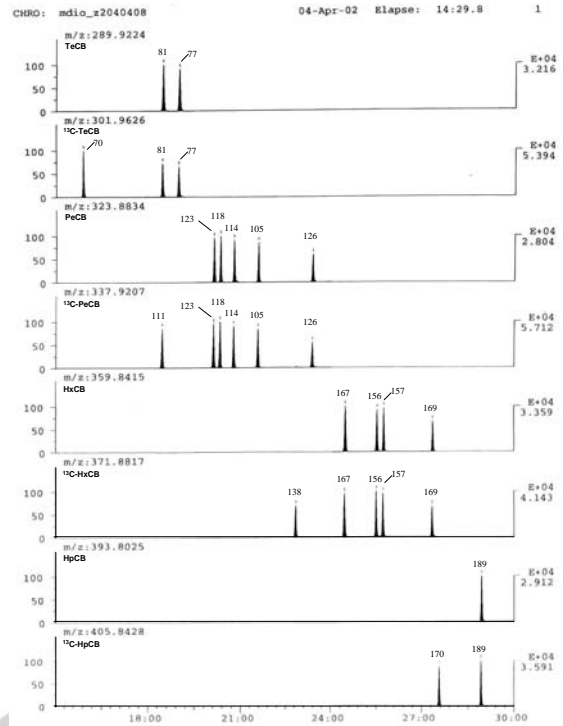


Fig. 2. Typical chromatogram of PCB standard mixture.

각 동족체당 선택된 2개 이온의 면적비를 산출하면 4염화물 TCB는 0.77~0.82, 5염화물 PeCB는 0.62~0.66, 6염화물 HxCB는 0.76~0.83 및 7염화물 HpCB는 0.95~1.08로 모두 허용범위 (이론치±15%)에 속하였다.

검량선을 표준물질 5개 농도범위에서 측정·분석한 결과 상대감응계수 (relative response factor; RRF)는 TCB 0.90~1.08, PeCB 0.95~1.06, HxCB 0.94~1.06 및 HpCB 0.94~1.03로 모두 허용범위 (이론치±20%)에 속하였으며 검출한계는 각각의 동족체마다 차이는 있으나 S/N>3에서 대략 0.1 pg/g이었다.

시료의 추출, 지방분해, 정제 등 모든 전처리 과정은 분석 효율을 제고하고 분석시간을 단축하기 위하여 1회에 최소 5시료를 동시에 처리할 수 있도록 배치단위로 고안하였다. 식품으로부터 지방성분을 효율적으로 추출하기 위하여 각 시료의 특성에 따라 적합한 방법을 적용하였는데 우유는 액상으로 분석 시 액-액 추출방법이 일반적으로 사용되나 다량의 유기용매가 소요되며 분석 중 유화현상이 일어나므로 본 실험에서는 C18 카트리지를 이용한 고상추출을 시도하여 액-액 추출방법의 단점을 보완하였다. 특히 연동펌프를 이용함으로써 동시

에 여러 시료를 추출할 수 있었다. 치즈의 경우는 가장 전형적인 방법인 속실텟 방법을 이용하여 대상물질을 추출하였다. 지방분해 과정에 있어서는 황산으로 처리한 실리카겔을 사용하였는데 농황산을 직접 사용함으로써 발생하는 위험으로부터 실험자를 보호할 수 있었으며 동시에 여러 시료를 처리할 수 있었다. 정제는 실리카겔 및 알루미늄아 클러를 사용하였는데 알루미늄아 클러로부터 대상물질을 효율적으로 분취하기 위하여 2%, 5% 및 10% 디클로로메탄 함유 n-헥산 혼합용액으로 용리한 결과 10% 디클로로메탄 함유 n-헥산 혼합용액이 가장 적합하였다. 또한 기기로 충전된 1회용 컬럼을 장착할 수 있는 자동화된 컬럼 크로마토그래피를 이용함으로써 분석 시간을 크게 단축시켰을 뿐만 아니라 (5 시료/hr) 실험실에서 각각의 컬럼을 충전하는 경우 발생할 수 있는 여러 형태의 분석 오차를 크게 줄일 수 있었고 분석 재현성을 높일 수 있었다.

본 연구방법의 효율성을 입증하기 위하여 시료 매트릭스로 선택한 PCB를 함유하고 있지 않은 돼지고기에 대상표준물질을 적당량 첨가하여 속실텟 추출한 시료의 지방함량은 28%이었으며, 추출한 시료를 농축하여 지방분해, 컬럼 정제를 한 후 HRGC/HRMS로 분석한 결과 첨가한 대상표준물질의 평균 회수율은 TCB 102~104%, PeCB 83~106%, HxCB 92~102% 및 HpCB 103%로 모두 만족할 만한 수준이었다. (Table 2)

Table 2. Recoveries of co-planar PCBs in the spiked samples

| Congeners | Amount (ng/ml) | | | | | |
|-----------|-----------------|-------|------|------|------------|----------|
| | Spiked | Found | | | Aver(%)±SD | |
| 77 | 33'44'-TCB | 20.0 | 18.2 | 21.7 | 21.4 | 102±0.09 |
| 81 | 344'5'-TCB | 20.0 | 18.4 | 22.4 | 21.8 | 104±0.10 |
| 105 | 233'44'-PeCB | 20.0 | 18.9 | 19.1 | 18.9 | 95±0.01 |
| 114 | 2344'5'-PeCB | 20.0 | 18.9 | 22.8 | 21.9 | 106±0.10 |
| 118 | 23'44'5'-PeCB | 20.0 | 14.4 | 21.0 | 14.4 | 83±0.23 |
| 123 | 2'344'5'-PeCB | 20.0 | 19.7 | 22.6 | 20.7 | 105±0.07 |
| 126 | 33'44'5'-PeCB | 20.0 | 18.6 | 22.0 | 21.6 | 104±0.09 |
| 156 | 233'44'5'-HxCB | 20.0 | 17.8 | 19.7 | 17.8 | 92±0.06 |
| 157 | 233'44'5'-HxCB | 20.0 | 17.7 | 19.5 | 19.0 | 94±0.05 |
| 167 | 23'44'55'-HxCB | 20.0 | 17.7 | 21.4 | 20.4 | 99±0.10 |
| 169 | 33'44'55'-HxCB | 20.0 | 19.5 | 20.8 | 21.0 | 102±0.04 |
| 189 | 233'44'55'-HpCB | 20.0 | 20.5 | 21.8 | 19.7 | 103±0.05 |

식품 중 co-planar PCB의 오염실태를 조사하기 위하여 상기의 방법을 우유 및 유제품에 적용하였다. 고상 추출 및 속실텟 추출 방법 등에 따라 추출한 식품 시료의 지방함량은 우유 2.7%, 치즈 25% 및 버터 84%이었다. 검출 패턴을 보면 우유의 경우 non-ortho co-planar PCB인 #77만 검출되었으며 치즈는 #77, #105, #118, #123, #126, #156 및 #169가 검출되었으며, 버터는 #77, #126, #156 및 #169가 검출되었다. (Table 3 및 Fig. 3)

Table 3. Levels of co-planar PCBs in food samples

| | | (pgTEQ/g) | | |
|-----------|-----------------|-----------|---------------|---------------|
| Congeners | WHO-TEF | Cheese | Butter | |
| 77 | 33'44'-TCB | 0.0001 | 0.0003±0.0001 | 0.0003±0.0001 |
| 81 | 344'5'-TCB | 0.0001 | - | - |
| 105 | 233'44'-PeCB | 0.0001 | 0.0010±0.0005 | - |
| 114 | 2344'5'-PeCB | 0.0005 | - | - |
| 118 | 23'44'5'-PeCB | 0.0001 | 0.0029±0.0014 | - |
| 123 | 2'344'5'-PeCB | 0.0001 | 0.0004±0.0009 | - |
| 126 | 33'44'5'-PeCB | 0.1 | 0.0278±0.0277 | 0.0938±0.0165 |
| 156 | 233'44'5'-HxCB | 0.0005 | 0.0009±0.0021 | 0.0076±0.0093 |
| 157 | 233'44'5'-HxCB | 0.0005 | - | - |
| 167 | 23'44'55'-HxCB | 0.00001 | - | - |
| 169 | 33'44'55'-HxCB | 0.01 | 0.0006±0.0006 | 0.0014±0.0014 |
| 189 | 233'44'55'-HpCB | 0.0001 | - | - |

치즈와 버터의 경우 검출된 PCB 동족체에 대해 검출 분포를 상세히 살펴보고자 치즈는 #81, #114, #157, #167 및 #189 5종을 제외하고 버터는 5종 외에 #105, #118 및 #123 3종을 포함한 8종을 제외한 주성분 분석을 실시하였다 (Fig. 4). 치즈 분석결과 factor 1은 주성분수가 클수록 #77의 검출수준이 높다는 것을 의미하고 주성분수가 작을수록 #105, #118 및 #156이 검출수준이 높다는 것을 의미하며, factor 2는 주성분수가 클수록 #105 및 #118이 높게 검출되었다는 것을 의미하며 주성분수가 작을수록 #156이 높게 검출되었다는 것을 의미한다. 종합적으로 볼 때 국내산 및 수입산 두 집단으로 분류할 수 있으며 국내산은 #77이 주요 검출 동족체이며, 수입산은 #105, #118 및 #156이 주요 검출 동족체임을 알 수 있었으며 두 집단 모두 #77, #105 및 #118의 검출빈도가 높았다. 버터의 경우 factor 1은 주성분수가 클수록 #126의 검출수준이 높다는 것을 나타

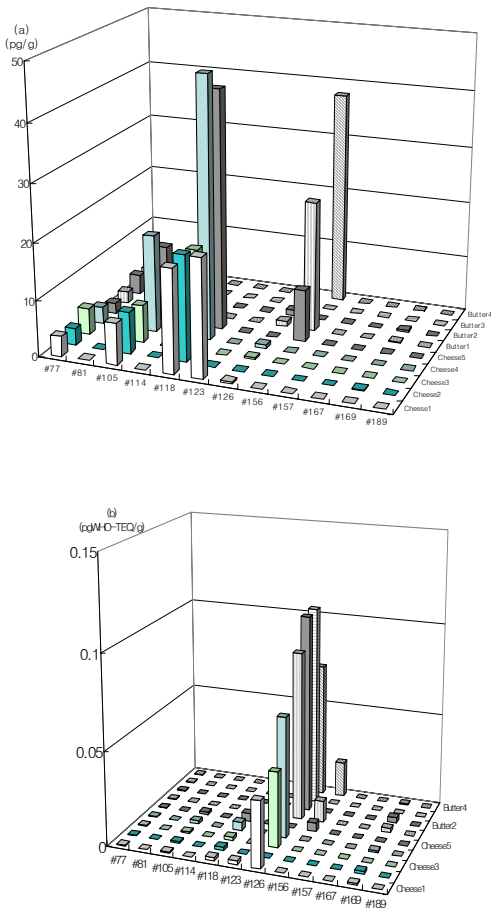


Fig. 3. Levels of co-planar PCBs in food samples in pg/g(a) and in pgWHO-TEQ/g(b).

내고 주성분수가 작을수록 #156이 검출수준이 높다는 것을 나타내며 factor 2는 주성분수가 클수록 #77이 높게 검출되었다는 것을 나타내며 주성분수가 작을수록 #169가 높게 검출되었다는 것을 나타낸다. 종합적으로 볼 때 시료수가 적을 뿐 만 아니라 시료간의 유의성이 매우 낮아 특정 집단으로 분류할 수는 없었으며 주요 검출 동족체는 #156이었고 검출빈도는 #77이 높았다. 검출수준은 우유가 n.d.~15.4700, 치즈가 29.1782~67.2926, 버터가 4.0200~42.4490 pg/g로 1998년 WHO에서 정한 TEF를 도입하여 산출한 결과 우유는 n.d.~0.0015, 치즈는 0.0041~0.0716, 버터는 0.0919~0.1093 pgWHO-TEQ/g wet weight이었다. 이와 같이 우유 및 유제품 중 co-planar PCBs의 오염수준을 조사한 결과

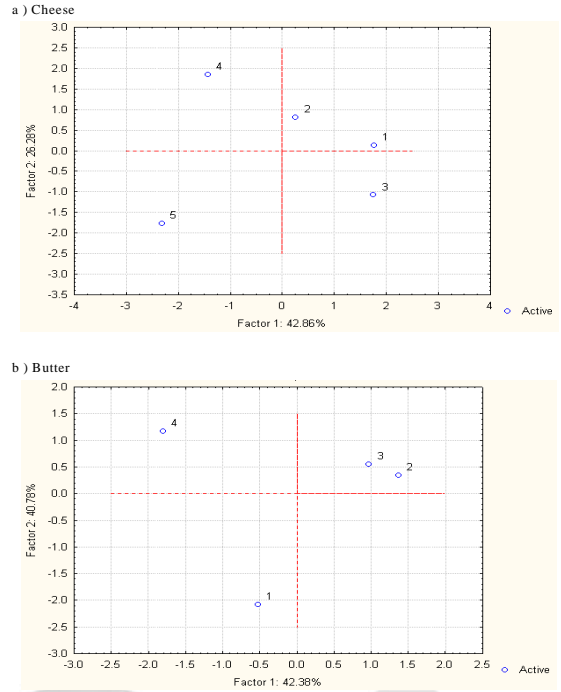


Fig. 4. PCA plot of co-planar PCB congeners detected in food samples.

및 식품시료의 1일 평균섭취량(우유 71.0g, 치즈 0.8g, 버터 0.1g)¹⁹을 고려할 때 검출 수준이 인체에 영향을 미치는 수준은 아니나 시료에 따라 특정 동족체가 검출되므로 시료 수를 늘릴 뿐 만 아니라 시료를 어류, 육류 등 여러 다양한 식품에 대해서도 확대하고 실태조사 연구를 지속적으로 수행하여 식품에 대한 종합적인 평가가 이루어져야 할 것이다. 또한 현재 미국 및 일본 등 선진 외국의 경우 식품 중 co-planar PCBs에 대한 최대수준(ML: maximum limit) 설정의 필요성만 언급되고 있으며 세계보건기구(WHO)나 국제식품규격위원회(CODEX)에서도 ML은 설정되어 있지 않으므로 향후 ML 설정 시 필요한 기초자료로서 제공될 것이다.

참고 문헌

1. H. Mag and S. Harrad, *Organohalogen Compound*, **51**, 96-99(2001).
2. 이운행, 황을철, 박창규, *한국환경농화학*, **4**, 95-101(1985).

3. B. Loganathan, J. Neale, J. Sickel, K. Sajwan and D. Owen, *Organohalogen Compound*, **39**, 121-124(1998).
4. J. Mes, W. Newsome and H. Conacher, *Food Addit. Contam.*, **8**, 351-361(1991).
5. S. Korrick and L. Altshul, *Environ. Health Perspect.*, **106**, 513-518(1998).
6. Analytical Chemistry of PCBs, 2nd Ed., M. D. Erickson, Lewis Publishers, 1997.
7. M. Berg, L. Birnbaum, A. Bosveld, B. Brunstrom, and et al, *Environ. Health Perspect.*, **106**, 775-792(1998).
8. D. Schultz, G. Petrick and J. Duinker, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 852-859(1989).
9. 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.
10. W. Traag, K. Kan, T. Bovee, G. van der Weg, C. Onstenk, L. Portier and R. Hoogenboom, *Organohalogen Compounds*, **51**, 291-294(2001).
11. V. Hietaniemi and J. Kumpulainen, *Food Addit. Contam.*, **11**, 685-694(1994).
12. US EPA Method 1668, Revision A, 1999, Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS
13. 日本 國立醫藥品食品衛生研究所 醫藥品食品保健部, 食品中のdioxin類及びco-planar PCB の測定方法暫定Guideline, 1999 (<http://www.nihs.go.jp/hse/food>)
14. 장성기, 최덕일, 박선구, 김경섭, *분석과학*, **12**, 550-557(1999).
15. T. Tsutsumi, T. Yanagi, M. Nakamura, Y. Kono, H. Uchibe, T. Iida, T. Hori, R. Nakagawa, K. Tobiishi, R. Matsuda, K. Sasaki and M. Toyoda, *Chemosphere*, **45**, 1129-1137 (2001).
16. D. Patterson, L. Hampton, C. Lapeza, W. Belser, V. Green, L. Alexander, L. Needham, *Anal. Chem.*, **59**, 2000-2005(1987).
17. W. Turner, T. Cash, E. DiPietro and D. Patterson, *Organohalogen Compounds*, **35**, 21-24 (1998).
18. D. Choi, S. Hu, J. Jeong, K. Won and I. Song, *Chemosphere*, **46**, 1423-1427(2002).
19. 보건복지부, 98 국민건강·영양조사, 1999.
20. 최동미, 허수정, 정지윤, 원경풍, *분석과학*, **14**, 88-93(2001).