

食品中の PCB에 관한 調査研究 (II)

食品化學科

辛正來 李貞子 吳秀暻

A Study on Polychlorinated biphenyl in Foodstuff
Chungrae, Shin. Chungja, Lee. Sookyong, Oh.

ABSTRACT

This study was designed to know the polychlorinated biphenyl (PCB) qualitatively and quantitatively in foodstuff and stream water which were contaminated by multiple and wide uses of PCB. This experiment was carried out with Gas Chromatography to 7 kinds of Rameun, 6 kinds of Doughnut, 5 kinds of Fish Product, 6 kinds of Mackerel, 5 kinds of Food Packing Vinyl and 5 kinds of Stream water. The results are as follows;

- (1) PCB were detected in 9 samples among 34 samples and its ratio was 26.5%.
- (2) For PCB content 0.24 ppm of PCB was detected in stream water and its content was highest one in other samples. The PCB was detected as trace in Doughnut and Fish Product.
- (3) To kind of foodstuff the PCB was detected in Mackerel highly content. However other foodstuff was not contaminated with PCB so much.
- (4) In the main stream water in Seoul the PCB was detected in 4 kinds of stream water among 5 kinds of stream water and its content was also highly one.

目 次

- I 緒 論
- II 実験方法
 - 1. 試 料
 - 2. 檢液의 調製
 - 3. Gas chromatography에 의한 PCB의 測定
- III 実験結果 및 考察
- IV 結 論
- 参考文献

I. 緒論

날로 發展해 가는 現代의 産業은 高度의 科学技術에 힘입어 그 發展象은 놀라운 程度이며 이로 因하여 日常生活에 必要로 하는 生活必須品도 많은 發展과 開發이 되어 豊饒한 生活을 營爲하게끔 되었다. 이 中에서도 特히 새로合成된 化学物質은 그數가 많으며 用途도 多様하게 되었다. 이 새로운 合成化学物質中에서도 印刷잉크, 塗料, 潤滑油, 熱媒体, 可塑劑 및 드란스콘멘사 絶緣油 등의 工業用 材料로서 매우 優秀한 點을 지니고 있는 Polychlorinated biphenyls (P. C. B)이며 이物質로 因하여 環境이 汚染되고 있다고 予想한 사람은 처음에는 別로 없었다. 그러나 1950年代 末에 DDT 등의 環境汚染이 問題가 되기 始作하여 各方面

로 生体中에 残留해 있는 残留農藥의 研究分析이 進行되었다. 残留農藥의 研究가 進行되매 따라 既知의 農藥이 아닌 有機塩素系 化合物이 檢出되는것을 여러 研究者가 發見하였으며 1966년에 Seweden의 S. Jensen 등이 이 未知物이 PCB이라는것을 分析해 내었으며 1967년에는 여러 學者들에 依하여 이 事實을 確認¹⁾하게끔 되었다. 여기에서 PCB汚染의 實態가 意外로 深刻하다는 것을 發見하였다. 그리고 PCB 汚染은 적어도 1944年頃에서 부터 이미 일어나고 있었다고 推測하게 되었고 特히 2次大戰后 PCB의 急激한 需要 增加를 고려할것 같으면 早期부터 汚染이 進行되고 있었다는 可能性은 매우 濃厚하게 되었다.

그리고 1960年代末에는 PCB 汚染이 地球全域에서 일어나고 있었다는것은 確實하게 되었다. 그리고 이 汚染은 田園地帶보다 都市地帶가 더욱 많이 汚染되어 있어 汚染源의 特定과 汚染루트의 推定이 매우 어렵게 되었다. 그러나 1968년에 日本北九州를 中心으로 하는 西日本地方에 奇妙한 皮膚病이 發生되어 그 原因을 究明하였던바 PCB汚染으로 因한 食中毒의 一種이었다고 判明되었고 그 原因食品은 食用米糠油이며 米糠油 製造工程에 脱臭을 爲한 熱媒体로 利用한 PCB가 새어나와 米糠油에 多量混入되었다고 밝혀졌다.

이와같이 PCB로 因한 食中毒이 發生한 후 많은 研究者들이 PCB의 広範圍한 汚染에 對하여 研究를 하였으며 魚介類를 비롯한 食品및 食品包裝紙 그리고 심지어는 人体中과 母乳中에서 多量の PCB를 檢出했다는 報告²⁾를 하였다. PCB의 分析法은 脂溶性의 有機塩素化合物인 殺虫劑및 農藥의 分析法과는 약간 다른 分析法을 採択하였다. 嚴密한 定性法은 Gas Chromatography分析 및 mass spectro 分析法에 依한것이 가장 좋으며 이와 같은 研究는 1967년에 Widmark³⁾가 그리고 1969년에 Kaeman⁴⁾이 또한 1970년에 Bagley⁵⁾가 PCB의 定性的確認에 成功하였으며 Widmark는 Data를 明白하게 表示하지 않았지만 Kaeman은 詳細한 實驗報告를 하였다. 그리고 Bagley는 生物体内에서 PCB의 檢出을 報告하였으며 日本에서도 PCB의 統一된 分析法을 發表하였다. 이와 같이 環境汚染物質의 一種인 PCB에 對한 分析法이 確立되어 PCB分析에 더욱 拍車を 加하게 되었다.

이와같이 여러가지 問題點을 內包하고 있는 環境汚染物質인 PCB에 對하여 몇가지 研究調査하였기에 그 結果를 報告하고자 한다.

II. 實驗方法

1. 試料

試料는 1974年 5月에서 11月사이에 市中에서 販賣되고 있는 라면, 도나스, 魚肉練製品, 고등어, 비닐 인쇄食品包裝紙 및 서울市内 主要 支川水를 對象으로 調査를 實施하였으며 試料名 및 試料數는 Table 1과 같다.

Table 1. Kind of Samples and Number.

Name of Sample	No. of Sample
Rameun	7
Doughnut	6
Fish product	5
Mackerel	6
Food packing vinyl	5
River water	5

2. 檢液의 調製

라면, 도나스, 魚肉練製品, 고등어 등은 試料를 20-100g 로 取하여 n-Hexane을 使用하여 一般的인 씩시렛抽出法에 依하여 4時間抽出하고 n-Hexane 層을 濃縮하여 一定量(脂肪量的 3g 内外)으로 하여 PCB 試驗用 檢液으로 하였다. 그리고 食品包裝紙는 試料를 10~20g를 잘게 절단하여 Acetone 100ml 및 n-Hexane 50ml를 加하여 씩시렛抽出을 4時間하여 抽出液을 濃縮하여 一定量으로 하여 PCB 試驗用 檢液으로 하였다. 河川水는 試料 1~5g 를 分液漏斗에 取하여 Acetone 100ml 및 n-Hexane 100ml 을 加하여 振盪하여 n-Hexane 層을 分離하여 濃縮하고 一定量으로 하여 PCB試驗用 檢液으로 하였다.

위에서 調製한 檢液은 fig 1. 2. 3. 에서와 같이 分液漏斗에 넣고 n-Hexane 飽和 Acetonitril 30ml 를 加하여 심하게 振盪하여 抽出하고 n-Hexane 層과 Acetonitril 層으로 分離한다. n-Hexane 層을 다시 n-Hexane 飽和 Acetonitril 30ml 를 加하여 3回 振盪抽出하여 Acetonitril 層을 分離하여 앞에서 分離한 Acetonitril 과 合한다. 여기에 20% NaCl 溶液 700ml 와 n-Hexane 100ml 를 加하여 分液漏斗를 利用하여 심하게 振盪하여 다시 水層과 n-Hexane 層으로 分離하여 水層에 n-Hexane 100ml 를 加하여 再次 抽出하여 n-Hexane 層을 앞에서 取한 n-Hexane 과 合한다. 合한 n-Hexane 層에 2% NaCl 溶液 100ml 로 2回

씻고 水層을 버리고 n-Hexane 層을 無水黃酸 나트륨 Column 層 (6 cm)을 통하여 流出液을 받아 K-D 濃縮器를 利用하여 10mℓ가 되게 濃縮한다. 濃縮된 n-Hexane을 Florisil column (길이 12cm)에 넣고 15% ethyl-ether-n-Hexane으로 流速 5mℓ/min이 되게 調整하여 分離하고 液體 200~300mℓ를 取하여 K-D 濃縮器에서 4 mℓ가 되게 濃縮한다.

濃縮된 n-Hexane 層에 PCB와 有機塩素系農薬을 分離하기 爲하여 silicagel column (길이 20~30cm)에 濃縮된 n-Hexane을 넣고 n-Hexane을 加壓하여 흐르게 하고 그 滴下速度를 2 drops/sec로 調節하여 流出液을 350mℓ 가량 取하여 濃縮하여 1mℓ로 되게하여 gas Chromatography用 檢液으로 한다.

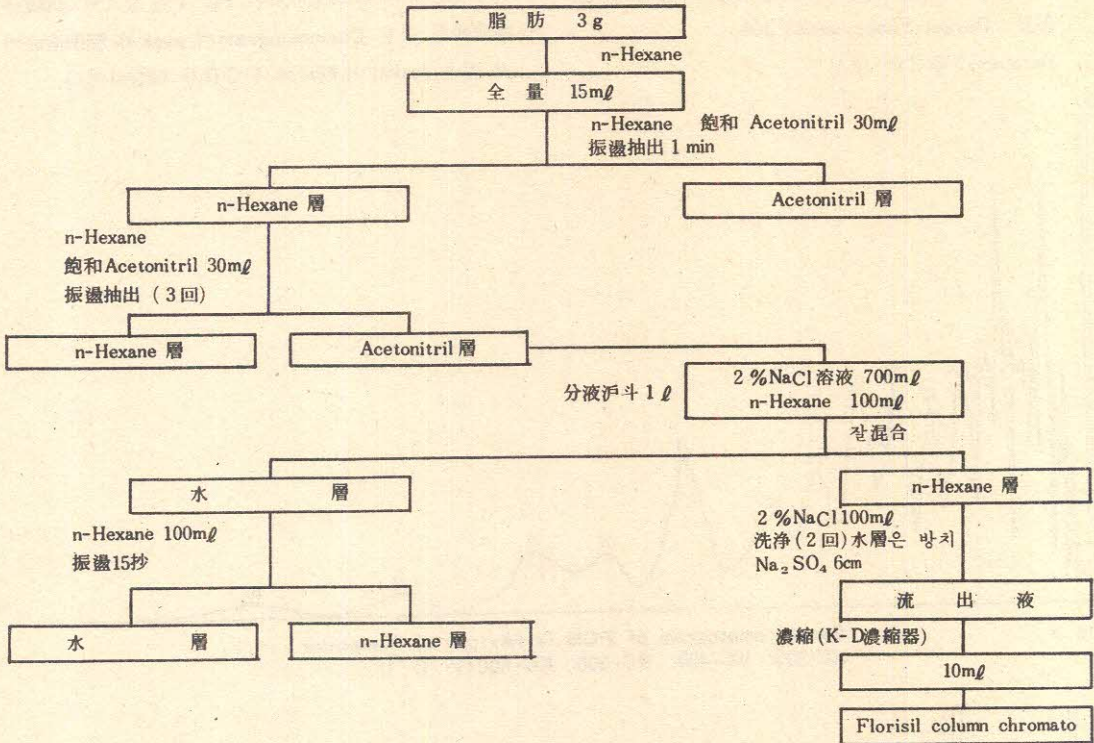


Fig 1. Acetonitril-Hexane 分配 digram.

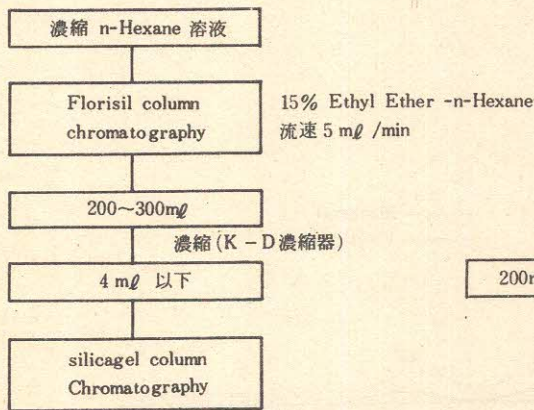
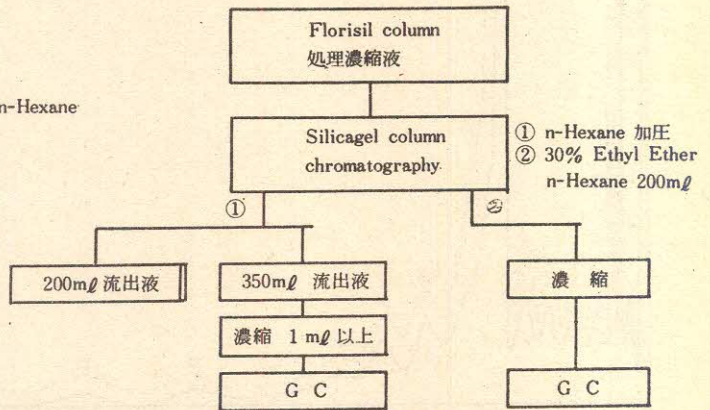


Fig 2. Florisil column chromatography diagram



① P. C. B 流出
② DDE+全有機塩素系農薬流出

Fig 3. Silicagel column chromatography diagram

3. Gas chromatography에 의한 PCB의測定.

(1) PCB標準液의調製

PCB標準品으로는 Kanechlor(KC)300에서 600까지의 것을 사용하였으며 KC-300:KC-400:KC-500:KC-600(1:1:1:1)의比率로 n-Hexane에溶解하여 IPPM溶液을 調製하여 사용하였다.

(2) Gas chromatography의測定條件

Gas chromatography의測定條件은 다음과 같다.

裝置:Perkin-Elmer model 900

Detector: ECD-3H

Column 充填劑:OV-17

Column: Glass Column ID 3mm×1.5m.

Column axen Temp: 175°C

Carrier gas: N₂ gas.

Carrier gas flow: 60ml/min.

(3) 定性

PCB標準溶液 5 μl를 Gas Chromatography에 注入하여 Chromatogram은 Fig 4와 같으며 試驗用檢液에서 얻은 Chromatogram의 peak와 標準溶液에서 얻은 peak와 比較하여 PCB를 同定하였다.

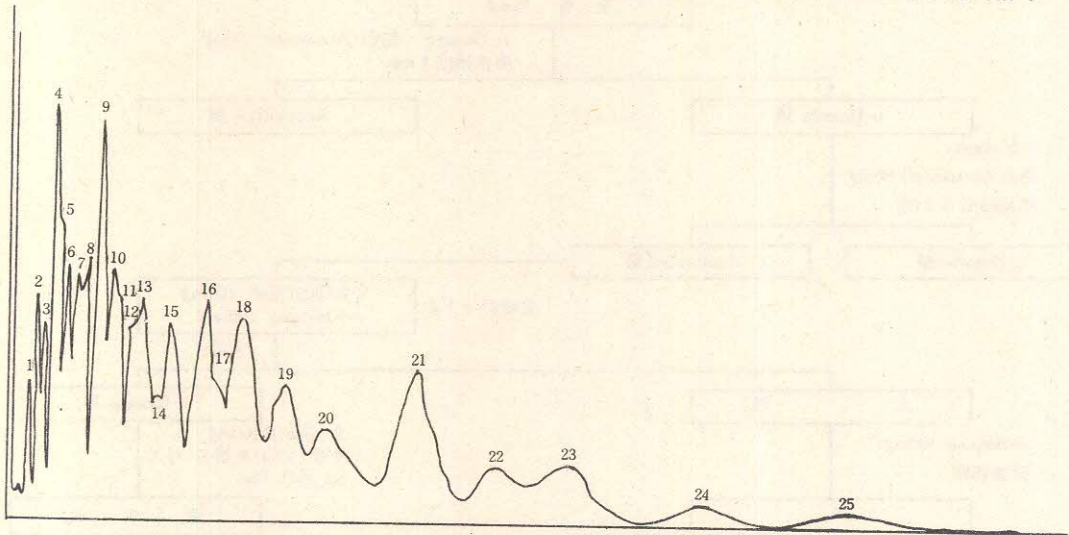


Fig. 4

Gas chromatogram of PCB (a Mixture of Kanechlor
KC-300: KC-400: KC-500: KC-600(1: 1: 1))

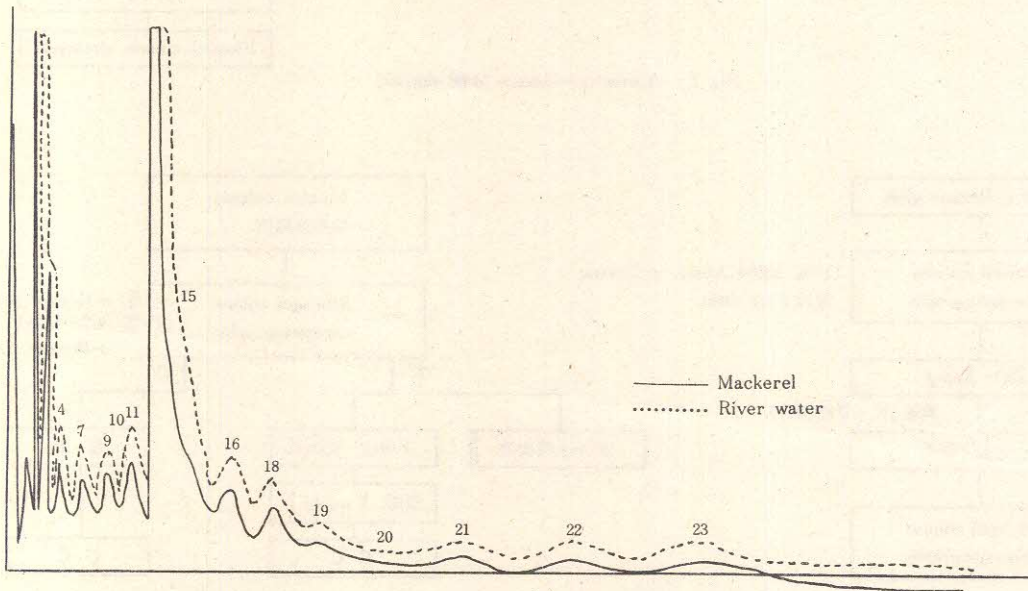


Fig. 5.

Gas chromatograms of PCB obtained from Samples

(4) 定量

定性和 같이 操作하여 얻어진 Chromatogram에 대하여 peak 높이를 測定하여 Nakamura⁶⁾의 計算法에 의하여 總PCB를 算出하였다.

Ⅲ. 實驗結果 및 考察

Gas Chromatography에 있어서는 Column 充填劑로서 OV-17을 使用하여 KC-300 : KC-400 : KC-500 : KC-600 (1 : 1 : 1 : 1)을 標準品으로하여 Chromatogram을 얻은것과 檢体を 處理하여 Gas chromatography를 利用하여 얻은 Chromatogram은 一致하였으며 따라서 檢体に 對하여 얻은 Chromatogram의 peak 成分은 標準peak成分에 準하여 測定할수 있었다.

檢体食品인 라면에 있어서는 Table 2에서 나타났것과 같이 7個의 檢体中에서 PCB의 檢出은 없었으며 油菓類인 도나스에 있어서는 Table 3과 같이 6個의 檢体中에서 極微量으로 Trace를 나타낸 것이 1件 있었으며 나머지 5件은 모두 不檢出이었다.

Table 2. PCB contents in Rameuns

Name of Sample	PCB (P.P.M)
Rameun 1	0
2	0
3	0
4	0
5	0
6	0
7	0

Table 3. PCB contents in Doughnuts

Name of Sample	PCB (P.P.M)
Doughnuts 1	0
2	0
3	0
4	0
5	0
6	Trace.

魚肉練製品과 生鮮 高등어에 있어서는 Table 4. 5에서 나타났것과 같이 魚肉練製品에서는 1件이 極微量인 Trace를 나타내었고 나머지는 모두 不檢出이었다.

그리고 高등어에 있어서는 1件이 0.02PPM 檢出되었으며 1件이 Trace로 나타났다. 檢査對象物인 高등어의 産地는 알수 없으나 아마 海水가 汚染이 되어 2次的으로 高등어에 PCB가 汚染되었다고 推定 할수있다.

Table 4. PCB contents in Fish products.

Name of Sample	PCB (P.P.M)
Fish Products 1	0
2	Trace
3	0
4	0
5	0

Table 5. PCB contents in Mackerels

Name of Sample	PCB (P.C.B)
Mackerel 1	0
2	Trace
3	0
4	0.02
5	0
6	0

그리고 비닐인쇄된 식품포장지에 있어서 1件이 Trace로 檢出되었으며 나머지 4件은 모두 不檢出이었다.

Table 6. PCB contents in Food packing Vinyl

Name of Sample	PCB (P.P.M)
Food Packing Vinyl 1	0
2	0
3	Trace
4	0
5	0

서울市内에 所在하는 主要支川水에 있어서는 Table 7에서 나타났것과 같이 0.2PPM以上 檢出된것이 2件이며 0.01PPM以下로 檢出된것이 2件이나 되며 支川水 4件이 PCB가 檢出되었다. 이와 같이 支川水에 PCB檢出이 많은것은 PCB使用工場의 放流廢水 中에 PCB가 含有되어 河川으로 流入되기 때문이며 이放流水가 PCB에 依한 環境汚染의 主된 汚染源이라고 생각된다.

Table 7. PCB content in stream water

Name of Sample	PCB (P.P.M)
River Water 1	0
2	0.2
3	0.24
4	0.01
5	Trace

IV 結 論

우리日常에 많이攝取하는 食品中에서 라면, 도나스, 魚肉練製品, 고등어 비닐인쇄 食品包裝紙 및 서울시內 主要支川水를 對象으로 環境汚染物質인 PCB를 Gas Chromatography를 利用하여 調査한바 다음과 같은 結果를 얻었다.

(1) 總檢體 34件中 PCB檢出은 9件으로 26.5%가 檢出되었으며

(2) PCB含量에 있어서는 支川水가 0.24PPM으로 가장 높고 도나스, 魚肉練製品 등이 極微量인 Trace로 낮은 數值를 나타내고 있다.

(3) PCB檢出을 食品種類別로 觀察하면 直接攝取할수 있는 食品은 PCB汚染이 거의 없으며 고등어가 약간 汚染되어 있는것 같다.

(4) 그러나 서울시內 主要支川水 5件中 4件이 PCB가 檢出되어 그 含量도 매우 높아 PCB의 汚染이 漸次的으로 일어나고 있다고 볼수 있다.

REFERENCE

- (1) US Food and Drug Administration, Pesticide Analytical Manual Vol 1, 1968.
- (2) R, Takeshita, et al., Transference of PCB in Human Adipose Tissue to Human Milk. J. H. C. 20, 5, 1974.
- (3) Widemark, G., O. E. C. D. Report Sweden, 1968.
- (4) Kaeman, J.H. et al., Nature, 221: 1126...1128, 1969.
- (5) Bagley, G.E. et al., JAOAC, 53, 251...261, 1970.
- (6) Nakamura. et al., J. F. H. S. J. 14, 419, 1973