

식품을 통한 다이옥신류의 노출 평가

오금순* · 서정혁 · 백옥진 · 김미혜 · 이광호

식품의약품안전청

(2010. 10. 28. 접수, 2010. 12. 27. 승인)

Exposure assessment of dioxins through foods

Keum Soon Oh*, Junghyuck Suh, Ock Jin Paek, Meehye Kim and Kwang-Ho Lee

Korea Food & Drug Administration #194, Tongil-ro, Eunpyung-Gu, Seoul 122-704, Korea

(Received October 28, 2010; Accepted December 27, 2010)

요약: 4년 동안(2004-2007) 국내 유통중인 식품 총 221건을 구입하여 다이옥신류(PCDD/DF + 다이옥신유사 PCBs)를 동위원소희석법을 이용하여 분석하였고, 한국인의 다이옥신 1일 노출량을 산출하였다. 식품 중 다이옥신류의 검출량은 2004년과 2005년은 오염도 자료에 1998 WHO TEF값을, 2006년부터는 오염도 자료에 2005 WHO TEF값을 사용하여 다이옥신류 함량을 산출하였으며, 평균 검출량은 백미는 < 0.01 pg TEQ/g, 소고기 0.13 pg TEQ/g, 돼지고기 0.07 pg TEQ/g, 닭고기 0.04 pg TEQ/g, 우유 0.04 pg TEQ/g, 치즈 0.05 pg TEQ/g, 계란(노른자)는 0.13 pg TEQ/g, 수산물 중 고등어는 1.35 pg TEQ/g, 삼치 1.03 pg TEQ/g, 갈치 1.00 pg TEQ/g, 조기 0.16 pg TEQ/g, 명태 0.11 pg TEQ/g, 장어 0.52 pg TEQ/g, 굴 0.32 pg TEQ/g, 꽃게 0.14 pg TEQ/g 수준으로 조사되었다. 식품을 통한 한국인의 다이옥신류의 노출량은 체중 1 kg 당 1일 0.47 pg TEQ로 다이옥신류의 TDI (4 pg TEQ/kg bw/day) 대비 약 11%수준으로 조사되었으며, 이 수준은 건강상 위해가 없는 것으로 평가되었다.

Abstract: A total 221 samples of the retailed foods collected from 2004 to 2007 was examined to estimate the level of dioxins(29 congeners) by the isotopic dilution method, and the exposure of population of Korean to dietary of dioxins was performed. Dioxins levels were calculated using TEF values established in 1998 and 2005, respectively. The average levels (pg TEQ/g) were less than 0.01 for polished rice, 0.04 (poultry)-0.13 (beef) for meats, 0.04 (milk)-0.05 (cheese) for milk and dairy products, 0.13 for egg (yolk, only) and 0.11 (alaska pollack)-1.35 (pacific mackerel) for fishes. The estimated daily intake of Korean through foods was 0.47 pg TEQ/kg bw/day, and it was estimated as about 11% to tolerable daily intake (TDI; 4 pg TEQ/kg bw/day) of Korea and Japan. Consequently, it was concluded that there was no health risk.

Key words: dioxins, TEF values, estimate daily intake, tolerable daily intake

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-380-1734 Fax : +82-(0)2-388-6392

E-mail : puregold@kfda.go.kr

1. 서 론

다이옥신은 폴리염화디벤조다이옥신류(Polychlorinated-dibenzo-p-dioxins, PCDDs, 75종) 및 폴리염화디벤조퓨란류(Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs, 135종) 210개 동족체의 혼합물을 통칭하며, 이 중 2,3,7,8-TCDD(Tetrachlorinatedibenzo-p-dioxin)를 포함한 17개 동족체가 독성이 높은 것으로 알려져 있다. 또한, 다이옥신 이외에 폴리염화비페닐(PCBs; Polychlorinated-biphenyls)의 동족체(209종) 중 다이옥신류와 유사한 독성을 갖는 다이옥신 유사 PCBs(이하 DL-PCBs; dioxin-like PCBs 또는 co-planar PCBs) 12종을 포함하여 총 29종을 다이옥신류라 한다.¹ 이들 물질들은 환경유래오염물질로 스톡홀름국제조약의 관리대상인 잔류유기성오염물질(POPs; Persistent Organic Pollutants)로 관리되고 있다.

다이옥신류는 자동차 배기가스, 산불, 쓰레기 소각 등 다양한 배출원으로 환경 중에 오염될 수 있으며 심지어 담배에서도 발생한다. 따라서 일생을 살아가면서 이들 화합물에 의한 노출은 건강에 위해가 없도록 노출수준에 대한 지속적인 관리가 필요하다.

세계보건기구(WHO; World Health and Organization)를 포함하여 우리나라 및 외국에서는 이와 같은 비의도적 환경유래 오염물질들을 관리하기 위하여 일일섭취한계량(TDI; Tolerable Daily Intake)을 설정하여 운영하고 있는데,² 일반적으로 TDI는 동물실험결과인 NOAEL(최대무작용량; No Observed Adverse Effect Level)을 사용하여 평가한 것으로 WHO에서는 건강상 위해 없이 평생 동안 섭취할 수 있는 것으로 체중 단위로 표시하고 식품이나 음료수의 양을 평가한다고 언급하였다.³ 우리나라는 2000년도에 4 pg TEQ/kg body weight/day로 TDI를 설정한 이후 2007년도 재평가하여 운영하고 있으며, 일본도 동일한 TDI값을 설정하여 운영하고 있다.⁴ 2001년에 FAO/WHO합동 식품첨가물전문가위원회(The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)는 2,3,7,8-TCDD이 노출된 수컷 rats에 대해 관찰된 자료를 근거로 인간의 건강을 보호를 위해 잠정월간섭취한계량인 PTMI(Provisional Tolerable Monthly Intake) 70 pg TEQ/kg bw를 제안했는데, 이 값은 TDI 2 pg TEQ/kg bw에 해당된다. 영국식품안전청(FSA; Food Safety Agency) 독성위원회는 FAO/WHO의 TDI와 일치되지 않지만 유럽위원회의 식품과학위원회에서 평가한 TDI 2 pg TEQ/kg bw를 권장했다.⁵

한편, WHO는 2005년에 다이옥신류(29종)에 대해 독성등가계수(TEFs; Toxic Equivalency Factors)를 재평가하였는데, 이중 독성정도가 가장 높은 2,3,7,8-TCDD(Tetrachlorinatedibenzo-p-dioxin)을 “1”로 하고, PCDDs 중 1종(OCDD), PCDFs 중 3종(OCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF) 및 DL-PCBs 중 10종(#81, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189)이 재평가되었다 (Table 2).⁶

다이옥신의 인체 노출은 식품섭취, 호흡, 피부접촉 등 다양한 경로를 통하여 이루어지고 있으나 식품 섭취에 의한 노출이 90% 이상을 차지하고 있으므로 식품을 통한 다이옥신 노출량 평가는 안전한 식품 관리에 매우 중요하다고 할 수 있다. 유럽연합(EU)⁷은 육류, 어류, 유가공품 등을 대상으로 다이옥신류(29종)의 기준을 설정하여 운영하고 있으며, 우리나라⁸도 소고기, 돼지고기, 닭고기 등 육류를 대상으로 다이옥신류(17종, DL-PCBs 제외)의 기준을 설정하여 운영하고 있다. 또한 대부분의 국가에서는 식품 중 다이옥신에 대한 모니터링을 실시하여 식품을 통해 다이옥신이 어느 정도 노출되었는지를 년도별로 조사하고 있다. 일본은 매년 식품 중 다이옥신 모니터링 결과를 발표하고 있으며, 우리나라도 매년 발표하고 있다.⁹

본 연구에서는 2004년~2007년까지 국내에 유통되고 있는 주요 식품을 대상으로 다이옥신류 17종, DL-PCBs 12종에 대해 오염도 실태 조사한 결과를 토대로 한국인이 식품으로부터의 다이옥신 노출량을 평가하였기에 이에 보고하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

2004~2007년 동안 국내 유통중인 곡류(백미) 14건, 육류 60건(쇠고기 22건, 돼지고기 22건, 닭고기 16건), 유가공품 28건(우유 12건, 치즈 16건), 알류(계란; 노른자) 16건 및 수산물 103건(고등어 14건, 삼치 14건, 갈치 14건, 조기 8건, 명태 11건, 장어 14건, 굴 14건, 꽃게 14건), 총 221건을 주요 5개 도시(서울, 대전, 부산, 광주, 강릉)에서 구입하여 가식부(수산물의 경우 내장을 제외한 근육)만 분리하여 시료로 사용하였다.

2.1. 표준물질 및 시약

다이옥신(PCDDs/Fs) 및 DL-PCBs 표준물질은 미국 EPA Method 1613¹⁰에 따라 제조된 제품을 구입하여 사용하였다. 시약은 디클로로메탄, n-헥산, 노난

(dioxins용, Wako Pure chemical Inc. Osaka, Japan), 메탄올, 아세톤, 톨루엔(GC-MS용, Burdick & Jackson Co., Muskegon, MI. USA), 황산(초미량분석용, Wako Pure chemical Inc. Osaka, Japan), 에틸에테르, 무수황산나트륨(잔류농약분석용, Wako Pure Chemical Inc. Osaka, Japan), 옥살산칼륨(Junsei Chemical. Japan), 1M 수산화나트륨 용액(Wako Pure chemical Inc. Osaka, Japan)을 사용하였다. 전처리에 사용한 물은 18 mO 이상을 사용하였다. Glass wool 및 cellulose thimble (Supelco inc., Bellefonte. PA. USA)을 톨루엔으로 3시간 동안 Soxhlet 추출하여 건조시킨 후에 사용하였다.

2.2. 다이옥신정제용 칼럼

자동화칼럼크로마토그래피의칼럼으로는1회용인 Silica gel column (11 mm × 177 mm SIL-061; 중성실리카겔 1.5 g, 염기성실리카겔 2 g, 산성실리카겔 4 g의 순서로 충전), Alumina column (11 mm × 177 mm, ALU-071:염기성알루미나12.5 g을충전)및carboncolumn (11 mm × 100 mm, CAR-081: 8% 카본/Celite545-AW 0.275 g를 충전)을 사용하였다(FMS, Waltham, MA, USA). 모든 시료에 대해서는 자동화된 칼럼 크로마토그래피 공정 전에 불순물을 제거할 목적으로HDPE (High-density polyethylene) filter (Lida corp., 11-387-50, Kenosha, WI. USA)를 사용하였다.

2.3. 분석장비

다이옥신류(PCDDs/Fs, DL-PCBs 포함) 시료 정제를 위한 자동 정제용 컬럼 크로마토그래피(DPS: Dioxin Prep System)로 Power-Prep (FMS, Waltham, USA)을 사용하였다. 다이옥신류 시료 분석을 위한 고분해능 가스크로마토그래피(HRGC; HighResolutionGas Chromatography)는 캐필러리 칼럼 DB-5MS (60 m×0.25 mm×0.25 μm)이 부착된 Thermo trace GC Ultra (Thermo Finnigan, Bremen, Germany)를 사용하였고, 고분해능 질량분석기(HRMS: High Resolution Mass Spectrometer)는 DFS (Thermo Finnigan, Bremen, Germany)를 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 표준용액의 조제

다이옥신(PCDDs/Fs)의 검량용 표준물질(EPA-CSL, EPA-1613 CS-0.5, EPA-1613 CS-1.0, EPA-1613 CS-2.0, EPA-1613 CS-3.0), 회수율측정용 표준물질(LCS: EPA-1613 LCS), 내부표준물질(ISS: EPA-1613 ISS),

검출표준물질(WD;Window Defining)과 DL-PCBs 검량용 표준물질(CS: WP-CVS), 회수율측정용 표준물질(LCS: WP-LCS), 내부표준물질(ISS: WP-ISTD), 검출표준물질(WD: WP-STK)은 미국 EPA 1613 방법¹⁰에 따라 그대로 사용하였고, 정밀 회수용 표준물질(EPA-1613 PAR, WP-STOKE)은 노란으로 조제, 희석하여 4 ng/mL로 만들어 사용하였다

2.3.2. 검량선 작성

다이옥신(PCDDs/Fs)의 검량선은 미국 EPA 1613 방법¹⁰에 따라 Wellington사의 EPA-CSL, EPA-0.5, EPA-1.0, EPA-2.0, EPA-3.0을 이용하여 5개의 농도범위로 2,3,7,8-TCDD 및 2,3,7,8-TCDF는 0.1-10 ng/mL, OCDD와 OCDF는 1.0-100 ng/mL, 그 외 동족체는 0.5~50 ng/mL, DL-PCBs는 0.1-800 ng/mL로 조제하여 검량선을 작성하였다. 분석 전 기기상태를 점검하기 위해 10 ng/mL 농도인 표준액을 사용하여 매일 점검하였다.

2.3.3. 시험용액의 조제

1) 추출

(1) 고체 시료

다이옥신(PCDDs/Fs) 분석을 위해 균질화된 시료 15-20 g를 무수황산나트륨을 가하여 잘 혼합한 후 다이옥신 회수율 측정용 표준물질(EPA-1613 LCS)를 첨가하고 디클로로메탄 : n-헥산(1:1, v/v) 혼합용액 300 mL를사용하여24시간동안 Soxhlet추출(5 cycle/hr) 하여 농축하였다. 따로, 공시료 및 정밀회수용 대조시료도 동일하게 시험하였다.

DL-PCBs는 균질화된 시료 5 g을 무수황산나트륨과 잘섞은 다음 가속용매추출기용 추출용셀(33 mL)에 넣고 가속용매추출기(ASE; Accelerated Solvent Extraction system, Dionex Corp. Sunnyvale, CA, USA)를 이용하여 추출하였다. 다이옥신 추출과 마찬가지로 공시료(blank),정밀 회수율 측정용 시료(QC) 및 모든 시료에 DL-PCBs 회수율 측정용 표준물질(WP-LCS)를 첨가하였다(Fig. 1).

(2) 액체 시료(우유)

시료 200 mL에 옥살산칼륨 2 g를 넣어 30분간 진탕한 후 에틸에테르:석유에테르(1:1, v/v) 혼합용액 300 mL로 2회 추출하고 원심분리(3,000 rpm, 20분)한 다음, 상징액을 3차 증류수 및 포화 NaCl 용액으로 세척하고 무수황산나트륨을 가하여 수분을 제거하고 농축하였다(Fig. 2).

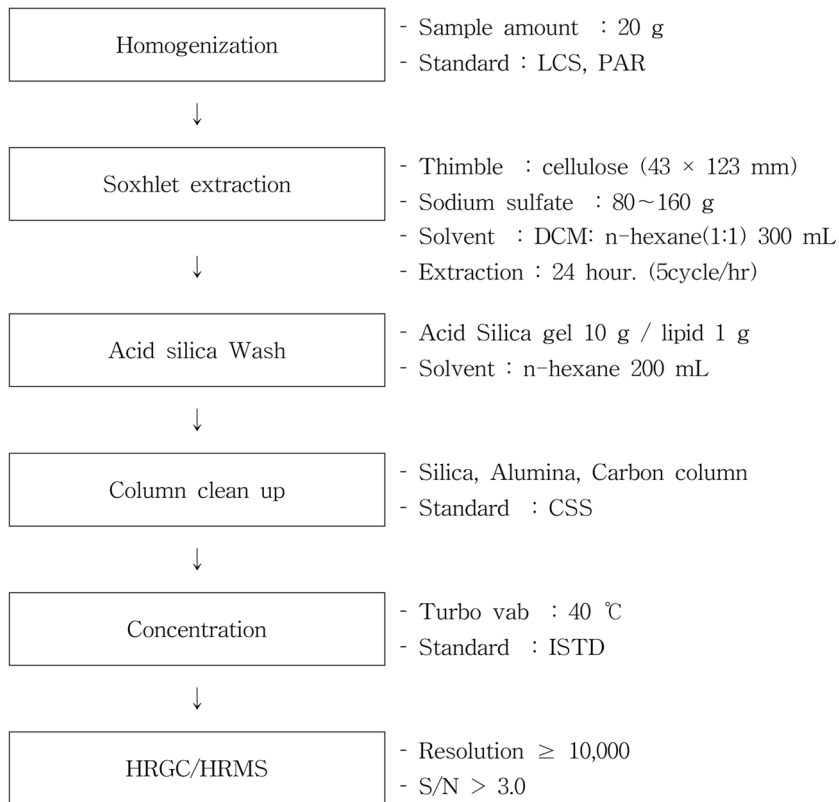


Fig. 1. Schematic diagram for dioxin(PCDDs and PCDFs) and DL-PCBs analysis in food..

2) 지방함량

추출액을 회전감압기(30)를 이용하여 향량이 될 때까지 농축하고, 중량법에 따라 지방 함량을 계산하였다.

3) 지방분해

분액 깔때기에 소량의 유리솜, 무수 황산나트륨, 산성실리카겔(10 g/지방 1 g)의 순서로 충전하고 n-헥산으로 산성실리카겔을 활성화 시킨 후, 지방 함량 측정이 끝난 시료를 가하였다. 약 20분간 반응 후 n-헥산 150 mL로 용출시켰으며 용출액을 수욕상에서 회전감압 농축기(40 °C)로 농축하였다.

4) 정제

PCDDs/Fs와 DL-PCBs 시료의 경우 실리카겔 컬럼에 정제용 시료를 가하여 n-헥산 90 mL로 용출시키고, 그 용출액을 알루미나 컬럼에 가한 후 n-헥산 : 디클로로메탄(95:5, v/v) 혼합액 90 mL로 용출시켜 DL-PCBs 용출액(I)으로 사용하였다. 이어서 n-헥산:디클로로메탄(50:50, v/v) 혼합액 120 mL로 알루미나 컬럼을 용출시켜 용출액을 카본 컬럼에 가하고 에칠아세테이트:벤젠(50:50, v/v) 혼합액 4 mL 및 n-헥산 10 mL

의 순으로 방해물질을 제거한 다음 톨루엔 55 mL로 역용리하여 다이옥신(PCDDs/Fs) 용출액(II)으로 하였다. 정제는 1회에 5시료씩 실시하였다. 정제가 끝난 각각의 용출액은 Turbo-vap concentration workstation 및 N-Evap™(Buchi, Flawill, Switzerland) 사용하여 농축하였으며, 다이옥신(PCDDs/Fs) 용출액(II)에는 다이옥신류용 실린지 첨가용 내부표준물질 ISS (EPA 1613 ISS) 100 µL를, DL-PCBs 용출액(I)에는 DL-PCBs용 ISD (WP-ISS) 100 uL를 각각 첨가하여 HRGC/HRMS 용 시험용액으로 사용하였다.

2.3.4. 기기분석

다이옥신(PCDDs/Fs) 17종 및 DL-PCBs 12종 동족체 분석을 위한 기기분석조건은 Table 1과 같다. 다이옥신(PCDDs/Fs) 및 DL-PCBs의 정량은 동위원소 희석법에 따라 시험용액에서 검출된 대상 물질과 내부표준물질과의 피크 면적비를 측정하여 계산하였다. 정성 및 정량은 Finnigan사의 DFS (Double Focusing Sector) Mass Spectrometer로 측정하고 정량분석프로그램

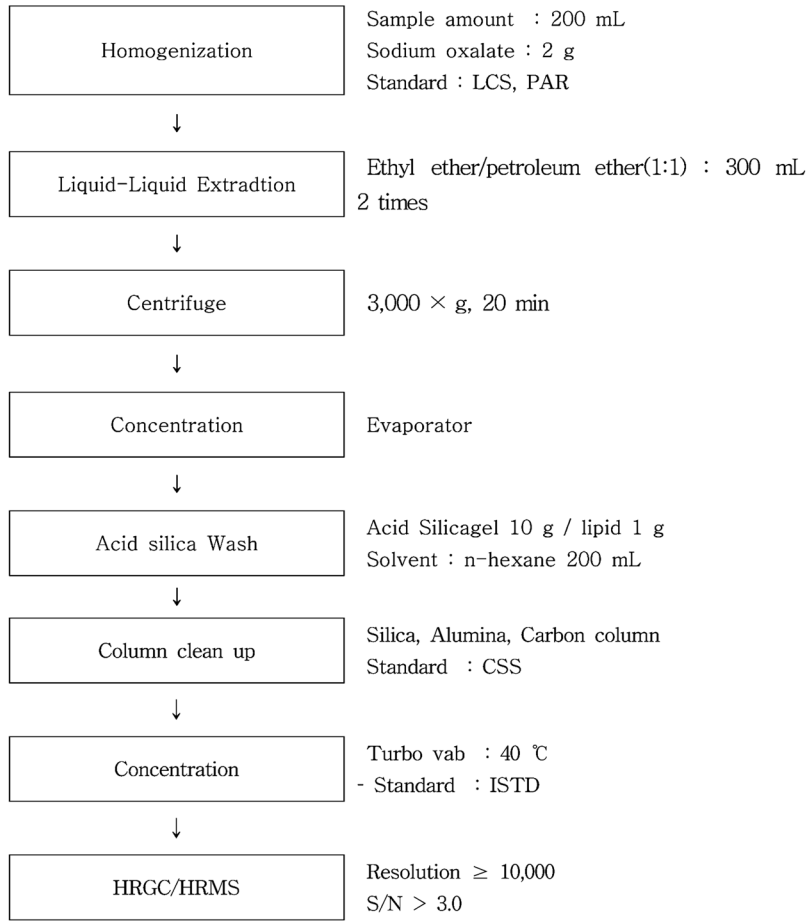


Fig. 2. Schematic diagram for dioxin(PCDDs and PCDFs) and DL-PCBs analysis in milk..

Table 1. HRGC/HRMS conditions for the analysis of dioxin (PCDDs and PCDFs) and DL-PCBs

	Dioxin (PCDDs and PCDFs)	DL-PCBs
Column	DB-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)	
Oven	160 °C -----> 220 °C (1 min) 5 °C/min (15 min) 220 °C-----> 290 °C 5°C/min (10 min) 290 °C-----> 300 °C 10°C/min (7 min)	150 °C -----> 185 °C (1 min) 20°C/min (3 min) 185°C -----> 245 °C 2°C/min (3 min) 245 °C -----> 290 °C 6°C/min (4 min)
Carrier gas	He, 1.0 mL/min	
Injector	280 °C	
Transfer line	280 °C	
Type of injection	Splitless mode	
Injection volume	1 μL	
Ionization type	EI (positive)	
Electron energy	35 eV	
Resolution	10,000 at m/z 314 (PFTBA)	
Monitoring	MID, 5 windows	MID, 4 windows
Ion source	260 °C	

Table 2. 2,3,7,8-TCDD toxic equivalent factors (TEFs) for the dioxin (PCDDs and PCDFs) and DL-PCBs established by WHO

		Congeners	WHO 1998	WHO 2005
PCDDs (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins)		2,3,7,8-TCDD	1.0	1.0
		1,2,3,7,8-PeCDD	1.0	1.0
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
		OCDD	0.0001	0.0003
PCDFs (Polychlorinated dibenzofurans)		2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1
		1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.03
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.3
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01
		OCDF	0.0001	0.0003
Non-ortho		3,3',4,4'-TCB(77)	0.0001	0.0001
		3,4,4',5'-TCB(81)	0.0001	0.0003
		3,3',4,4',5'-PeCB(126)	0.1	0.1
		3,3',4,4',5,5'-HxCB(169)	0.01	0.03
DL-PCBs	Mono-ortho	2,3,3',4,4'-PeCB(105)	0.0001	0.00003
		2,3,4,4',5'-PeCB(114)	0.0005	0.00003
		2,3',4,4',5'-PeCB(118)	0.0001	0.00003
		2',3,4,4',5'-PeCB(123)	0.0001	0.00003
		2,3,3',4,4',5'-HxCB(156)	0.0005	0.00003
		2,3,3',4,4',5'-HxCB(157)	0.0005	0.00003
		2,3',4,4',5,5'-HxCB(167)	0.00001	0.00003
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(189)	0.0001	0.00003

Table 3. List of dioxin (PCDDs and PCDFs) and DL-PCBs for analysis

Congeners		m/z			Theoretical ratio
		M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	319.9	321.9		0.77
	1,2,3,7,8-PeCDD		355.9	357.9	1.55
	1,2,3,4,7,8-HxCDD		389.8	391.8	1.24
	1,2,3,6,7,8-HxCDD		389.8	391.8	1.24
	1,2,3,7,8,9-HxCDD		389.8	391.8	1.24
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		423.8	425.8	1.05
	OCDD		457.7	459.7	0.89
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	303.9	305.9		0.77
	1,2,3,7,8-PeCDF		339.9	341.9	1.55
	2,3,4,7,8-PeCDF		339.9	341.9	1.55
	1,2,3,4,7,8-HxCDF		373.8	375.8	1.24
	1,2,3,6,7,8-HxCDF		373.8	375.8	1.24
	1,2,3,7,8,9-HxCDF		373.8	375.8	1.24
	2,3,4,6,7,8-HxCDF		373.8	375.8	1.24
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		407.8	409.8	1.05
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		407.8	409.8	1.05
	OCDF		441.7	443.7	0.89

*() IUPAC number (International Union of Pure and Applied Chemistry)

Table 3. Continued

Congeners		m/z			Theoretical ratio	
		M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺		
DL-PCBs	3,3',4,4'-	TCB(77)*	289.9	291.9	0.77	
	3,4,4',5'-	TCB(81)*	289.9	291.9	0.77	
	2,3,3',4,4'-	PeCB(105)*		325.9	327.9	1.55
	2,3,4,4',5'-	PeCB(114)*		325.9	327.9	1.55
	2,3',4,4',5'-	PeCB(118)*		325.9	327.9	1.55
	2',3,4,4',5'-	PeCB(123)*		325.9	327.9	1.55
	3,3',4,4',5'-	PeCB(126)*		325.9	327.9	1.55
	2,3,3',4,4',5'-	HxCB(156)*		359.8	361.8	1.24
	2,3,3',4,4',5'-	HxCB(157)*		359.8	361.8	1.24
	2,3',4,4',5,5'-	HxCB(167)*		359.8	361.8	1.24
	3,3',4,4',5,5'-	HxCB(169)*		359.8	361.8	1.24
	2,3,3',4,4',5,5'-	HpCB(189)*		393.8	395.8	1.05

*() IUPAC number (International Union of Pure and Applied Chemistry)

(Xcalibur 2.0)을 이용하였다. 각각의 시료에서 정량된 값은 WHO-TEFs (Toxic Equivalency Factors)를 적용하여 TEQ (Toxic Equivalents)로 환산하였다.

2.4. 노출량 평가

식품 중 다이옥신류의 검출량, 2005년 국민건강·영양조사표¹¹의 대상 식품별 한국인의 1일 섭취량(g/day) 및 전국 평균 체중(55 kg)¹²을 고려하여 한국인들의 노출량을 추정하였으며, 우리나라의 일일섭취한계량(TDI) 4 pg TEQ/kg bw/day과 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 식품 중 다이옥신류의 검출수준

PCDDs/Fs와 DL-PCBs (총 29종 동족체)의 검출한계는 PCDDs/Fs 0.01-0.04 pg/g, DL-PCBs 0.01-0.02 pg/g이었고, 회수율은 PCDDs/Fs 93.1-101.4%, DL-PCBs 99.0-102.4%였다(Table 4).

최근 4년 동안(2004-2007) 조사한 식품 중 다이옥신류의 검출량은 2004년과 2005년은 오염도 자료에 1998 WHO TEF값을, 2006년부터는 오염도 자료에 2005 WHO TEF값을 사용하여 다이옥신류 함량을 산출하였다. Table 5에서 보듯이 곡류 중 백미는 <0.01 pg TEQ/g 수준이고, 육류 중 소고기 <0.01-0.46(평균 0.13) pg TEQ/g, 돼지고기 <0.01-0.44 (평균 0.07) pg TEQ/g, 닭고기 <0.01-0.30(평균 0.04) pg TEQ/g, 유제품 중 우유 <0.01-0.19(평균 0.04) pg TEQ/g, 치즈 <0.01-0.13(평균 0.05) pg TEQ/g, 알류 중 계란의 노른

Table 4. LODs and recoveries of dioxin (PCDDs and PCDFs) and DL-PCBs

Congeners		LOD	Recovery	
			(%)	
PCDDs	2,3,7,8-	TCDD	0.01	98.2
	1,2,3,7,8-	PeCDD	0.02	99.6
	1,2,3,4,7,8-	HxCDD	0.02	98.9
	1,2,3,6,7,8-	HxCDD	0.02	101.2
	1,2,3,7,8,9-	HxCDD	0.02	100.3
	1,2,3,4,6,7,8-	HpCDD	0.02	100.9
		OCDD	0.04	100.4
PCDFs	2,3,7,8-	TCDF	0.02	101.0
	1,2,3,7,8-	PeCDF	0.02	100.4
	2,3,4,7,8-	PeCDF	0.02	100.9
	1,2,3,4,7,8-	HxCDF	0.02	93.1
	1,2,3,6,7,8-	HxCDF	0.02	100.7
	1,2,3,7,8,9-	HxCDF	0.02	101.3
	2,3,4,6,7,8-	HxCDF	0.02	100.9
	1,2,3,4,6,7,8-	HpCDF	0.02	101.4
	1,2,3,4,7,8,9-	HpCDF	0.02	99.1
		OCDF	0.04	100.8
DL-PCBs	3,3',4,4'-	TCB(77)*	0.01	99.9
	3,4,4',5'-	TCB(81)*	0.01	99.6
	2,3,3',4,4'-	PeCB(105)*	0.01	102.4
	2,3,4,4',5'-	PeCB(114)*	0.01	101.6
	2,3',4,4',5'-	PeCB(118)*	0.01	100.9
	2',3,4,4',5'-	PeCB(123)*	0.01	101.7
	3,3',4,4',5'-	PeCB(126)*	0.02	101.5
	2,3,3',4,4',5'-	HxCB(156)*	0.02	101.5
	2,3,3',4,4',5'-	HxCB(157)*	0.02	101.1
	2,3',4,4',5,5'-	HxCB(167)*	0.02	99.0
	3,3',4,4',5,5'-	HxCB(169)*	0.02	101.1
2,3,3',4,4',5,5'-	HpCB(189)*	0.02	101.3	

Table 5. Levels of the dioxins (included DL-PCBs) in foods monitored during 2004-2007 (Unit : pg TEQ/g fresh weight)

Food		No. of Sample	2004 ¹⁾	2005 ¹⁾	2006 ²⁾	2007 ²⁾	Average
Cereals	Rice	14	<0.01 (<0.01) ³⁾	<0.01-0.01 (<0.01)	<0.01-0.01 (0.01)	<0.01-0.01 (<0.01)	<0.01
	Beef	22	0.04-0.25 (0.17)	0.02-0.46 (0.22)	0.01-0.20 (0.10)	<0.01-0.04 (0.03)	0.13
Meats	Pork	22	<0.01-0.01 (0.01)	<0.01-0.44 (0.15)	0.01-0.26 (0.07)	<0.01-0.23 (0.07)	0.07
	Chicken	16	<0.01-0.01 (<0.01)	<0.01-0.30 (0.07)	0.01-0.11 (0.07)	<0.01-0.01 (0.01)	0.04
Milk and daily products	Milk	12	<0.01	0.01-0.02 (0.02)	0.02-0.04 (0.03)	0.04-0.19 (0.10)	0.04
	Cheese	16	0.01-0.13 (0.09)	<0.01-0.12 (0.07)	0.01-0.04 (0.03)	<0.01 (<0.01)	0.05
Eggs	Egg(york, only)	16	0.11-0.39 (0.20)	0.11-0.40 (0.17)	0.01-0.03 (0.02)	0.01-0.44 (0.14)	0.13
Fishes	Pacific mackerel	14	2.34-3.48 (2.73)	0.68-1.19 (0.95)	0.81-1.70 (1.301)	0.14-0.71 (0.42)	1.35
	Spanish mackerel	14	0.16-1.82 (0.88)	0.82-1.40 (1.09)	1.65-2.23 (1.90)	0.05-0.60 (0.25)	1.03
	Hairtail	14	0.26-0.88 (0.48)	0.75-5.12 (2.23)	0.40-1.50 (0.95)	0.11-0.53 (0.33)	1.00
	Yellow croaker	8	0.04-0.30 (0.16)	-	-	<0.01-0.49 (0.15)	0.16
	Alaska pollack	11	0.01-0.07 (0.03)	-	0.07-0.47 (0.21)	0.02-0.19 (0.09)	0.11
	Eel	14	0.55-1.52 (1.09)	0.27-0.48 (0.35)	<0.01-1.28 (0.43)	0.03-0.33 (0.20)	0.52
	Oyster	14	0.03-0.28 (0.12)	0.48-0.88 (0.71)	0.06-1.02 (0.39)	<0.01-0.23 (0.06)	0.32
	Crab	14	0.10-0.54 (0.30)	0.09-0.37 (0.21)	0.01-0.08 (0.06)	<0.01-0.01 (<0.01)	0.14

¹⁾ For Toxic Equivalent Factors (TEFs), 1998 WHO TEFs was used from 2004 to 2005

²⁾ For Toxic Equivalent Factors (TEFs), 2005 WHO TEFs was used after 2006

³⁾ : Average

자는 0.01-0.44(평균 0.13) pg TEQ/g으로 조사되었다.

수산물의 경우 고등어는 0.14-3.48(평균 1.35) pg TEQ/g, 삼치 0.05-2.23(평균 1.03) pg TEQ/g, 갈치 0.11-5.12(평균 1.00) pg TEQ/g, 조기 <0.01-0.49(평균 0.16) pg TEQ/g, 명태 0.01-0.47(평균 0.11) pg TEQ/g, 장어 <0.01-1.52(평균 0.52) pg TEQ/g, 굴 <0.01-1.02(평균 0.32) pg TEQ/g, 꽃게 <0.01-0.54(평균 0.14) pg TEQ/g 수준으로 조사되었다.

최근 4년간 조사한 식품 중 다이옥신류의 검출량은 수산물(고등어>삼치>갈치>장어>굴) > 소고기 > 계란(노른자) 순이었으며, 식품군별 검출비율은 수산물

91.0%, 육류 4.7%, 알류 2.6%, 유가공품 1.6%, 곡류 0.1% 순으로 조사되었다(Fig. 3).

EFSA(유럽식품안전청)이 2010년에 발표한 영국, 독일, 벨기에 등 23개국으로부터 다이옥신류 모니터링 자료를 모아 정리한 결과(1998 WHO TEF를 사용)에서는 소, 양 등 반추동물 2.69 pg TEQ/g fat, 돼지고기 0.47 pg TEQ/g fat, 가금류(닭고기 등) 0.72 pg TEQ/g fat, 유가공품(버터 포함) 0.78 pg TEQ/g fat, 알류 및 가공품 0.94 pg TEQ/g fat, 어류(장어 제외) pg TEQ/g, 장어 2.59 pg TEQ/g 수준이었다.¹⁾

본 연구에서 조사된 식품(수산물 제외)을 대상으로

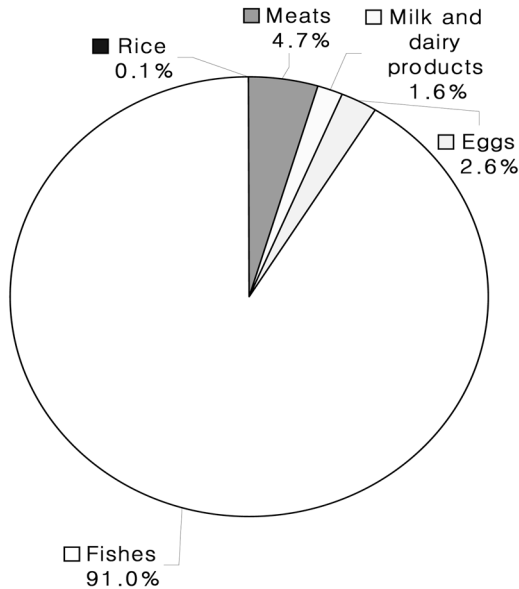


Fig. 3. Ratio relative of dioxins levels in food.

각 식품별 지방함량을 고려한 다이옥신 검출량은 소고기(평균 지방함량 23.8%) 0.54 pg TEQ/g fat, 돼지고기(평균 지방함량 33.8%) 0.21 pg TEQ/g fat, 닭고기(평균 지방함량 10.2%) 0.39 pg TEQ/g fat, 계란(평균 지방함량 34.1%) 0.38 pg TEQ/g fat, 유가공품 0.80 pg TEQ/g fat(치즈 포함)으로, 유럽연합(EU)⁷에서 규정한 다이옥신류 기준치에 비해 매우 낮은 수준이었고, 우리나라⁸에서 규정하고 있는 PCDDs/Fs (17종)에 대한 식육 기준치에 비해서도 매우 낮은 수준이었다.

일본의 경우, 1999년부터 2004년까지 6년 동안 조사한 수산물의 다이옥신류 검출량은 0.44-0.98 pg

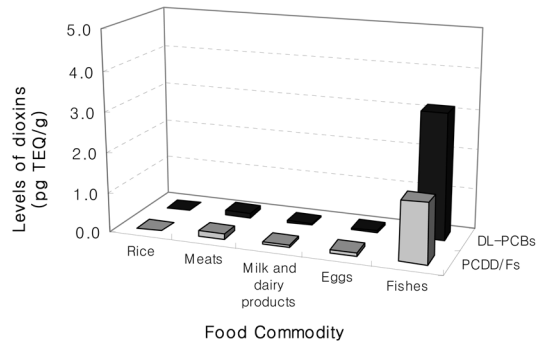


Fig. 4. Distribution of dioxin(PCDDs and PCDFs) and DL-PCBs in food commodity.

TEQ/g 수준으로 우리나라와 유사한 수준으로 조사되었다.¹³

이탈리아의 경우, 육류 중 소고기는 0.16 pg TEQ/g, 돼지고기 0.11 pg TEQ/g, 닭고기 0.13 pg TEQ/g이고, 계란 0.05 pg TEQ/g, 우유 0.02 pg TEQ/g, 어류 중 장어는 1.11 pg TEQ/g, 청어 0.63 pg TEQ/g, 송어 0.41 pg TEQ/g, 고등어 0.22 pg TEQ/g, 농어 0.53 pg TEQ/g, 송어 0.18 pg TEQ/g로 조사되었다. 어류의 경우 어류의 종류에 따라 다이옥신의 검출량은 매우 다양하였다.¹⁴

식품 중 PCDDs/Fs와 DL-PCBs의 검출량 비교는 Table 6과 Fig. 4에서 보듯이 곡류, 육류, 유가공품, 알류 및 일부 수산물(조기, 명태, 굴, 꽃게)는 유사한 수준으로 큰 차이를 보이지 않은 반면, 수산물 중 삼치와 갈치는 PCDDs/Fs에 비해 DL-PCBs의 검출량이 약 3배정도 더 많았고, 고등어와 장어는 약 2배정도 더 많이 검출되는 패턴을 보여주었다. 수산물 중 일부 어

Table 6. Levels of the dioxin (PCDDs and PCDFs) and DL-PCBs in foods monitored during 2004-2007

(Unit : pg TEQ/g fresh weight)

Food	Food	2004 ¹⁾		2005 ¹⁾		2006 ²⁾		2007 ²⁾		Average	
		PCDD/Fs	DL-PCBs	PCDD/Fs	DL-PCBs	PCDD/Fs	DL-PCBs	PCDD/Fs	DL-PCBs	PCDD/Fs	DL-PCBs
Cereals	Rice	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Beef	<0.01	0.08	0.08	0.14	0.01	0.09	0.03	<0.01	0.05	0.08
Meats	Pork	<0.01	0.01	0.10	0.05	0.01	0.06	0.07	<0.01	0.04	0.03
	Chicken	<0.01	<0.01	0.06	0.01	0.02	0.05	<0.01	<0.01	0.02	0.02
Milk and daily products	Milk	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	0.01	0.09	0.01	0.03	0.01
	Cheese	0.03	0.03	0.05	0.02	0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.03	0.02
Eggs	Egg(york, only)	0.04	0.16	0.13	0.04	0.02	<0.01	0.14	<0.01	0.08	0.05

¹⁾ : For Toxic Equivalent Factors (TEFs), 1998 WHO TEFs was used from 2004 to 2005

²⁾ : For Toxic Equivalent Factors (TEFs), 2005 WHO TEFs was used after 2006

Table 6. Continued

Food	2004 year ¹⁾		2005 year ¹⁾		2006 year ²⁾		2007 year ²⁾		Average		
	PCDD/Fs	DL-PCBs	PCDD/Fs	DL-PCBs	PCDD/Fs	DL-PCBs	PCDD/Fs	DL-PCBs	PCDD/Fs	DL-PCBs	
Fishes	Pacific mackerel	0.89	1.84	0.34	0.58	0.47	0.83	0.28	0.14	0.50	0.85
	Spanish mackerel	<0.01	0.80	0.40	0.70	0.44	1.46	0.16	0.09	0.25	0.78
	Hairtail	0.15	0.33	0.63	1.60	0.31	0.64	0.01	0.32	0.28	0.72
	Yellow croaker	0.09	0.07	-	-	-	-	0.01	0.14	0.05	0.11
	Alaska pollack	<0.01	0.03	-	-	0.02	0.19	0.09	<0.01	0.04	0.07
	Eel	0.23	0.86	0.26	0.09	<0.01	0.43	0.10	0.10	0.15	0.37
	Oyster	<0.01	0.12	0.37	0.35	0.09	0.30	0.06	<0.01	0.13	0.19
	Crab	0.12	0.18	0.19	0.05	0.04	0.02	<0.01	<0.01	0.09	0.05

^{1,2)} : For Toxic Equivalent Factors(TEFs), 1998 WHO TEFs was used from 2004 to 2005, and 2005 WHO TEFs was used after 2006

Table 7. Estimated Daily Intake to the dioxins (included dioxin-like PCBs) of Korean

Food items		Levels (pg TEQ/g ww)	Food intake (g/day) ¹⁾	Daily intake of dioxins (pgTEQ/person/day)	Estimated intake of dioxins (pg TEQ/kg bw ¹²⁾ /day)
Cereals	Rice	<0.01	205.7	0.62	0.01
	Beef	0.13	17.8	2.33	0.04
Meats	Pork	0.08	37.2	2.68	0.05
	Chicken	0.04	15.2	0.56	0.01
Milk and dairy product	Milk	0.04	66.5	2.46	0.05
	Cheese	0.05	0.6	0.03	<0.01
Eggs	Egg(york, only)	0.13	25.3	3.37	0.06
Fishes	Pacific mackerel	1.35	5.8	7.82	0.14
	Spanish mackerel	1.03	0.6	0.62	0.01
	Hairtail	1.00	2.2	2.20	0.04
	Yellow croaker	0.16	3.5	0.54	0.01
	Alaska pollack	0.11	3.3	0.36	0.01
	Eel	0.52	0.6	0.31	0.01
	Oyster	0.32	0.8	0.26	0.01
	Crab	0.14	2.1	0.30	0.01
Sum				24.46	0.47

류의 경우 다이옥신류 중 DL-PCBs의 검출량은 약 60~70% 이상 차지한 것으로 조사되었다.

아울러, 오 등¹⁵⁾이 보고한 수산물 중 총 PCBs의 검출량은 갈치 > 조기 > 삼치 > 고등어 > 장어 순으로, 총 PCBs 중 DL-PCBs의 검출량이 상대적으로 많았다는 것을 볼 때 수산물의 일부 어류의 경우 다이옥신류와 총 PCBs의 검출정도는 상관관계가 있을 것으로 판단된다.

3.2. 1인 1일 다이옥신류의 노출량 평가

2004년부터 2007년까지 다이옥신류 모니터링 결과를 토대로 한국인 1인당 1일 식품섭취량을 근거로 1

일 노출량을 산출한 결과, 식품을 통한 다이옥신류 1일 노출량은 24.46 pg TEQ/person/day이고, 한국인 전체 평균 체중 55 kg을 고려할 때 노출량은 0.47 pg TEQ/kg bw/day로 다이옥신류의 TDI [4 pg TEQ/kg bw/day (TDI)×55 kg bw=220 pg TEQ/person/day] 대비 약 11%수준으로 조사되었으며, 이 수준은 건강상 위해가 없는 것으로 평가되었다.

식품별로 노출량이 많은 식품군은 수산물로, 이중 고등어가 0.14 pg TEQ/kg bw/day로 전체 노출량의 약 30%차지하였으며, 그 다음으로는 노른자 0.06 pg TEQ/kg bw/day, 돼지고기와 우유는 0.05 pg TEQ/kg bw/day이었다.

우리나라와 가장 식습관이 유사한 일본의 경우, 6년 동안(1999-2004년) 조사된 1일 노출량은 성인평균체중 50 kg을 고려하여 1.55(2004년)-2.18(1999년) pg TEQ/kg bw/day의 수준이며, 이중 수산물이 50% 이상 차지하고, 수산물과 육류, 유가공품을 합하여 약 90% 이상 차지하고 있다고 보고한 바 있다.¹⁶ 또한, 일본의 다이옥신류의 TDI 4 pg TEQ/kg bw/day 대비 식품을 통한 1일 노출량은 약 39% (2004년)-55% (1999년)으로 조사되었으며, 이는 우리나라 국민들이 식품으로부터 노출되는 1일 노출량보다 높은 것으로 조사되었다.¹³

이탈리아의 1일 노출량은 우유 3.24 pgTEQ/kg bw/day, 어류 2.34 pg TEQ/kg bw/day, 소고기는 1.67 pg TEQ/kg bw/day, 계란 0.64 pg TEQ/kg bw/day 순으로 평가되었는데 이는 우리나라보다 노출수준이 높은 것으로 조사되었다.¹⁴

한편, 네덜란드는 2004년에 조사한 다이옥신류에 대한 위해평가에서는 소비량이 높은 유제품에 의한 다이옥신류 노출량은 전체 약 38%로서 주요 노출원이며, 과거 5년 동안 다이옥신류의 노출수준은 35%까지 감소하는 추세이며, 이는 우유 및 육류에서 다이옥신이 낮은 수준으로 검출되고 있기 때문이라고 하였다.¹⁷

4. 결 론

국내 유통 중인 식품 총 221건을 대상으로 4년 동안(2004-2007) 다이옥신류(29종 동족체)의 검출량과 우리나라 국민들의 하루 섭취량 및 한국인의 평균 체중을 근거로 다이옥신의 노출평가를 실시하였다. 식품 중 다이옥신류의 검출량은 2004 년과 2005년은 오염도 자료에 1998 WHO TEF값을, 2006년부터는 오염도 자료에 2005 WHO TEF값을 사용하여 다이옥신류 함량을 산출하였다. 오염도 결과는 곡류 중 백미는 <0.01 pg TEQ/g 수준이고, 육류 중 소고기 0.13 pg TEQ/g 돼지고기 0.07 pg TEQ/g, 닭고기 0.04 pg TEQ/g 유제품 중 우유 0.04 pg TEQ/g, 치즈 0.05 pg TEQ/g, 알류 중 계란의 노른자는 0.13 pg TEQ/g 수산물 중 고등어는 1.35 pg TEQ/g 삼치 1.03 pg TEQ/g 갈치 1.00 pg TEQ/g 조기 0.16 pg TEQ/g 명태 0.11 pg TEQ/g, 장어 0.52 pg TEQ/g, 굴 0.32 pg TEQ/g, 꽃게 0.14 pg TEQ/g 수준으로 조사되었다. 한편 다이옥신류 검출량, 2005년 국민건강·영양조사(보건복지부) 및 전국 평균 체중 55 kg을 이용하여 우리나라 국민들의 노출수준을 조사한 결과, 체중 1 kg 당 1일 노출량은 0.47 pg TEQ/kg bw/day로 다이옥신류의 TDI

(4 pg TEQ/kg bw/day) 대비 약 11%수준으로 조사되었으며, 이 수준은 건강상 위해가 없는 것으로 평가되었다.

참고문헌

1. EFSA (European Food Safety Authority), Results of the monitoring of dioxin levels in food, 2010, <http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/1385.pdf>
2. World Health Organization (WHO), Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI) (1998).
3. World Health Organization(WHO), Guidelines for drinking water quality, third edition, 2003, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines3rd/en/
4. Japan, Report on Tolerable Daily Intake (TDI) of Dioxins and Related Compounds, 1999, http://www.env.go.jp/en/chemi/dioxins/tdi_report.pdf
5. G. Charnley, J. Doull, Human exposure to dioxins from food 1999-2002, *Food and Chem. Toxic.*, **43**, 671-679(2005).
6. The International Programme on Chemical Safety (IPCS), Project for the re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors(TEFs) of dioxins and dioxin-like compounds, 2005 http://www.who.int/ipcs/assessment/tef_update/en/
7. European Commission (EC), Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, 2006 <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:EN:PDF>
8. 식품의약품안전청, 식품공전(2007).
9. 日本 厚生労働省, 平成19年度食品からのダイオキシン類一日摂取量調査等の調査結果について, 2008. <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syokusanzen/dioxin/sessyu07/index.html>.
10. USA, Environment Protection Agency (EPA), Tetra-through Octa-chlorinated dioxins and furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS (EPA 1613), 1994, http://www.accustandard.com/asi/pdfs/epa_methods/1613.pdf.
11. 보건복지부, 2005년 국민건강영양조사(제3기), 145-159(2006).
12. 이서래, 식품과학과 산업, **32**, 1-4(1999).
13. T. Sasamoto, F. Ushio, N. Kikutani, Y. Saitoh, Y.

- Yamaki, T. Hashimoto, S. Horii, J. Nakagawa and A. Ibe, Estimation of 1999-2004 dietary daily intake of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs by a total diet study in metropolitan Tokyo, Japan, *Chemosphere*, **64**, 634-641(2006).
14. E. Taioli, R. Marabell, G. Scortichini, G. Migliorati, P. Pedotti, A. Cigliano and V. Caporale, Human exposure to dioxins through diet in Italy, *Chemosphere*, **61**, 1672-1676(2005).
15. 오금순, 서정혁, 백옥진, 김동술, 식품 중 총 PCBs의 분석 및 노출량평가, *한국분석과학회*, **22**, 449-457(2009).
16. J. K. Huwe, G. L. Larsen, polychlorinated dioxins, furans, and biphenyles, and polybrominated diphenyl ethers in a U.S. meat market basket and estimates of dietary intake. *Environ Sci Technol*, **39**, 5606-5611(2005).
17. A. de Mul, M. I. Baker, M. J. Zeilmaker, W. A. Traag, S. P. J. van Leeuwen, R. L. A. P. Hoogenboom, P. E. Boon and J. D. van Klaveren, Dietary exposure to dioxins and dioxin-like PCBs in the Netherlands anno 2004, *Regulatory Toxic. and Pharm.*, **51**, 278-287(2008).