

저질층의 프탈산 에스테르와 아디피산 분석

명승운* · 장윤정 · 윤성호 · 조현우* · 김명수

한국과학기술연구원 생체대사연구센터

*경기대학교 이과대학 화학과

(2002. 1. 5 접수)

Determination of Phthalic Acid Esters and Adipate in Sediment Samples

Seung-Woon Myung*, Yoon-Jung Chang, Sung-Ho Yoon, Hyun-Woo Cho* and Myung-Soo Kim

Bioanalysis and Biotransformation Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemistry, KyongGi University, Suwon, Kyonggi-do 442-760, Korea

(Received Jan. 5, 2002)

요약 : 환경시료 중에서 가장 일반적으로 검출되는 8종의 프탈산 에스테르 및 아디피산을 1999년에서 2001년 사이에 국내 저질 (11개 지점)에 대하여 5회씩 측정하였다. 저질시료는 완전히 건조시킨 후 디클로로메탄을 추출용매로 사용하여 초음파세정기로 추출한 후 GC/MS의 SIM 모드로 분석하였다. 그 결과 저질에서 DEP, DBP 및 DEHP만 검출되고 다른 프탈레이트는 검출되지 않았다. 저질의 경우는 DEHP가 27.3~63.6% 검출빈도를 나타냄으로써 제일 빈번히 검출되었고, 또한 이 물질은 평균 측정농도도 가장 높게 나타났다 (81.7~427.6 ng/g).

Abstract : The most common 8 phthalic acid esters (PAEs) and adipate in sediment were measured 5 times from 1999 to 2001 at 11 sites of river in Korea. Ultrasonication extraction with dichloromethane was done for extraction of the sediment. After concentration GC/MS-SIM analysis was performed. Three compounds (DEP, DBP and DEHP) among eight phthalic acid esters were detected from the sediment samples, and the other PAEs were not detected in any samples. DEHP (27.3~63.6%) was detected with higher frequency than any other compounds for sediment samples. And this compound had shown the highest average concentration (81.7~427.6 ng/g).

Key words : phthalic acid esters, adipate, sediment, GC/MS

1. 서 론

프탈산 에스테르 (Phthalic Acid Ester, PAE)는 PVC 수지 제품 등에서 유연성을 주기 위해서 첨가제로 사용되며, 폴리우레탄, 폴리비닐아세테이트, 셀룰로스 필름 코팅과 같은 공업제품에서 강도를 변화시키기 위해

서 사용되며, 화장품, 의료제품, 접착제, 식품용기 등에서도 널리 사용되고 있는 물질이다. 이 프탈산 에스테르는 연간 2.7백만 톤 정도 생산되고 있으며¹ 플라스틱 제품을 사용한 후 버리거나 소각시키면 여과나 휘발에 의해서 산업폐수처리장, 쓰레기 매립지, 소각장 등으로부터 강이나 바다, 공기 등을 통하여 인간에게 직·간접적으로 노출되고 있다.

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-958-5104 Fax : +82+(0)2-958-5059

E-mail : swmyung@kist.re.kr

따라서, 본 연구에서는 1999년 가을부터 2001년 가을 사이에 한국의 강 11개 지점의 저질에서 매년 봄과 가

을 각 한 차례씩 총 5번 시료를 채취하여, 프탈레이트 중 가장 일반적인 diethyl phthalate (DEP), di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), dipropyl phthalate (DprP), di-n-butyl phthalate (DBP), di-n-pentyl phthalate (DPP), dihexyl phthalate (DHP), dicyclohexyl phthalate (DCHP), butyl benzyl phthalate (BBP) 및 di-2-ethylhexyl adipate (DEHA) 등에 대하여 저질 중에 존재하는 프탈산 에스테르 및 아디피산의 잔류량 분석을 실시하였다. 한편, 분석법에 대해서는 이미 논문에 발표된바 있다.²

프탈산 에스테르는 낮은 급성 또는 만성 독성 물질이며 알킬 사슬길이가 증가함에 따라 독성은 감소하는 경향을 나타낸다. 이 물질들 중 DEP, DEHP, DBP, DHP, BBP 등의 내분비장애효과는 17 β -estradiol에 비하여 10⁻⁴~10⁻⁷의 잠재력을 갖고 있는 것으로 *in vivo* 실험에서 관찰되었다.³ 지금까지 밝혀진 프탈레이트의 독성을 살펴보면 다음과 같다. 프탈레이트는 지방질에 잘 용해되므로 버터, 마가린, 치즈 등에 함유되어 있으며 마찬가지로 체내의 지방질에 잘 축적된다. 프탈레이트들은 고환에 독성이 강하고 고환속 아연의 고갈, 고환 생식세포의 죽음이나 분해가 나타난다.⁴ 또한, 프탈레이트에 많이 노출된 직장인들에게서는 유산, 불임 등의 결과가 보고되어 있다.⁵ BBP는 사람의 유방암세포를 배양한 E-SCREEN assay에서 oestrogenic이 있음이 나타났다.⁶ BBP와 DBP는 다른 유방암 cell line에 oestrogenic을 가지며 무지개 송어의 에스트로젠 수용체에 결합하고 에스트로젠 수용체의 전사 활동을 시작하는 것으로 나타났다.⁷ 따라서, 일본 국립의약품식품위생연구소(National Institute of Health Science), 세계야생생물보호기금(World Wildlife Foundation; WWF), 미국 일리노이주 환경보호청(Illinois EPA) 등에서는 일반적으로 많이 사용되고 있는 가소제 중에서 9종을 내분비계 교란물질로 지정해서 관찰하고 있다.

2. 실험

2.1. 분석기기 및 장치

본 실험에서는 HP6890 gas chromatograph/HP5973 mass spectrometer detector(MSD)(Palo Alto, CA, U.S.A.)를 사용하였다. 초음파 세정기는 Branson사의 Branson5200를 사용하였다. Edmund Buchler사(Germany)의 7400 Tubingen 진탕기와 Zymark사의 TurboVap LV evaporator

질소 농축기를 사용하였으며, 프탈산 에스테르의 오염을 줄이기 위하여 모든 실험기구는 유리제품을 사용하였다.

2.2. 표준용액의 제조

각 표준품의 표준용액은 각각 핵산에 녹여서 1000 $\mu\text{g/ml}$ 가 되도록 표준원액을 조제하였다. 실험에 사용된 표준물 혼합용액은 각각의 표준원액을 희석 혼합하여 10 $\mu\text{g/ml}$ 이 되도록 만들었다. 내부표준물질인 플루오란텐-d₁₀도 각 표준품과 같은 방법으로 핵산에 녹여 표준원액을 만들고 핵산으로 희석하여 10 $\mu\text{g/ml}$ 의 표준액을 만들었다. 모든 표준원액 및 표준액은 -5 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 보관하였다.

2.3. 시료 전처리

저질 시료 전처리 방법은 USEPA Method EPA-SW-846를 변형하여 실험하였다.^{8,9} 45 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 3일동안 완전히 건조된 저질 25 g을 등근플라스틱에 취하고 디클로로메탄 100 ml와 내부표준물질인 10 $\mu\text{g/ml}$ 농도의 플루오란텐-d₁₀ 125 μl 을 넣은 후 초음파 세정기에서 20분 동안 초음파로 추출하였다.¹⁰ 이 과정을 두 번 반복하였다. 디클로로메탄 추출액을 유리 섬유 거름기에 걸러낸 다음 회전식 감압농축기를 사용하여 2 ml 정도로 농축한 후 고순도 질소기체를 사용하여 건조시켰다. 완전히 건조된 시료에 이소옥탄 200 μl 을 넣어서 용해시킨 후 GC/MSD에 주입하여 분석하였다.

2.4. 분석기기의 조건

기체 크로마토그래프-질량분석검출기(GC/MSD)에 모세관 컬럼은 길이가 25 m, 내경이 0.2 mm, 필름두께가 0.33 μm 인 Ultra-1(Hewlette Packard, U.S.A.)이었으며 이동상 기체는 헬륨 기체로서 유속은 1.0 ml/min(평균선형속도 41 cm/sec) 이었고, 주입 방식은 pulsed splitless mode(30 psi, 1.5분 후 퍼지)를 이용하였다. 컬럼의 온도는 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 225 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 씩 올려 주고 다시 225 $^{\circ}\text{C}$ 에서 230 $^{\circ}\text{C}$ 까지 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 씩 올려준 후 280 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 씩 올려서 5분간 머물게 하였다. 주입구는 250 $^{\circ}\text{C}$, 연결장치의 온도는 270 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다.

질량분석검출기(MSD)의 이온화 방식은 전자충격법(EI)을 사용하였으며 이온화 에너지는 70 eV, 이온원 온도는 약 220 $^{\circ}\text{C}$, selected ion monitoring(SIM)를 검출모드로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바탕실험

각 batch 마다 바탕시료를 동시에 전처리 하였다. DEP, DBP, DEHP 및 DEHA 등의 프탈레이트는 바탕 시료에서도 약간씩 검출되었으며 실제 시료 전처리 후에는 이들에 대해서는 바탕값을 고려하여 계산하였다.

3.2. 검량곡선, 검출한계 및 회수율

저질에 대한 검량곡선은 10-500 ng/g (단, DEP는 10-250 ng/g, DEHP는 10-2000 ng/g)의 구간에서 $R^2=0.997$ 이상의 직선성을 나타내었다. 정량 검출한계는 $S/N=5$ 이상에서 모두 10 ng/g 이하를 나타내었다 (Table 1). 또한 농도 10 ng/g에서의 모든 화합물의 회수율을 Table 2에 정리해 놓았다. 대부분의 프탈산 에스테르는 좋은 회수율 (94.0~126.9%)과 반복성 ($RSD\% = 2.6\sim 14.8$)을 나타내었으나 DEP와 DEHP의 반복성 ($RSD\% = 29.6$ 및 28.9)이 다른 것에 비해 좋지 않았다. 다른 문헌들에서도 이 두 가지 물질에 대한 반복성은 상대적으로 좋지 않음이 발표된바 있다.⁸

Table 1. Limit of quantitation (based on $S/N = 5$)

phthalates	DEP	DprP	DBP	DPP	BBP	DHP	Adipate	DCHP	DEHP
LOQ(ng/g)	1	1	10	0.5	0.5	0.5	5	0.5	5

Table 2. Extraction recovery of the phthalates and DEHA for sediment samples (n=3)

Conc.	10 ng/g	
	Recovery(%)	RSD(%)
phthalates		
DEP	95.65	29.55
DprP	108.83	11.75
DBP	125.73	14.75
DPP	119.67	2.61
BBP	101.77	3.53
DHP	126.93	2.66
Adipate	127.78	13.39
DCHP	93.98	2.82
DEHP	112.48	28.93

3.3. 시료의 분석

8종의 프탈레이트와 아디피산은 m/z 149를 특성이온으로 하여 SIM 모드에서 10 $\mu\text{g/ml}$ 농도의 표준물질을 1

μl 주입한 결과 모든 피크가 겹침이 없이 잘 분리되었으며 피크의 모양도 꼬리끌림 현상이 나타나지 않고 대칭형의 뾰족한 피크를 나타내서 정량에 있어서 좋은 결과를 얻을 수 있었다(Fig 1).

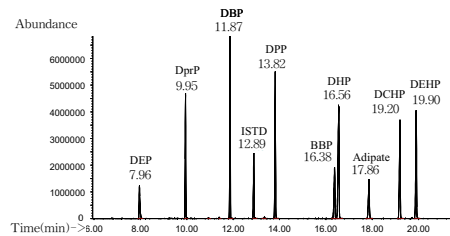


Fig. 1. GC/MS chromatogram of the phthalates and adipate.

특별히, 분리하기가 힘든 BBP와 DHP도 제시된 오븐온도 조건하에서 완전히 분리할 수 있었다. 한편, 프탈레이트류는 DEHA를 제외하고는 m/z 149에서 공통이온이 생성되며 이를 SIM 모드에서 정량이온으로 사용하였으며 각 화합물마다 정성확인으로 DEP; m/z 177, DprP; m/z 209, DBP; m/z 223, DPP; m/z 237, DHP; m/z 251, BBP; m/z 206, DCHP와 DEHP는 m/z 167을 확인용 이온으로 사용하였다. 아디피산인 DEHA는 m/z 129를 정량이온으로, m/z 112를 확인용 이온으로 사용하였다.

저질에서 검출된 DEP, DBP 및 DEHP에 대한 농도를 물질별로 구분하여 Table 3에 정리해 놓았다.

1. 저질(Table 3)은 프탈레이트 중에서 소수성이 가장 큰 물질로 알려져 있는 DEHP가 가장 높은 농도로 가장 빈번하게 검출되었는데 높은 경우 2044.96 ng/g 까지 검출되었으며 검출된 경우의 평균측정 농도는 '99년에는 427.56 ng/g, '00년에는 94.05 ng/g와 204.67 ng/g, 그리고 '01년에는 95.25 ng/g와 81.75 ng/g으로 점점 감소 추세로 나타났다.

2. Table 4에서는 저질로부터 검출된 물질들의 검출빈도를 정리한 것이다.

(1) 모니터링한 8종의 프탈레이트 및 1종의 아디피산 가운데서 DEP, DBP 및 DEHP가 주로 검출되었으며 다른 프탈레이트류는 검출되지 않았다. 이는 다른 나라의 예와도 비슷한 결과이다.^{8,12}

(2) Table 4에서 볼 수 있듯이 가을철(9-10월)에 프탈레이트의 검출빈도가 대체적으로 높게 있음을 볼 수

Table 3. Analytical results for sediment samples

Sub-ject	DEP (ng/g)					DBP (ng/g)					DEHP (ng/g)				
	Yr.	'99	Ⓞ -I	'00-II	'01 -I	'01 -II	'99	'00 -I	'00 -II	'01 -I	'01 -II	'99	'00-I	'00-II	'01-I
D01	26.82	ND	45.49	ND	ND	13.15	ND	ND	ND	ND	2044.96	ND	380.37	ND	ND
D02	3.63	ND	39.34	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	175.25	ND	ND	ND	ND
D03	ND	ND	39.47	ND	ND	32.46	ND	ND	ND	ND	187.42	ND	ND	59.53	28.62
D04	ND	ND	37.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	17.73	ND	275.77	33.05	12.15
D05	ND	ND	42.16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	114.53	ND	ND
D06	12.77	ND	44.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	155.57	38.91	227.91	ND	219.84
D07	ND	ND	40.66	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	68.43	ND
D08	77.45	ND	42.83	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	319.74	34.02
D09	3.26	ND	70.37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	42.16	41.79	44.16	39.40	18.57
D10	8.60	ND	46.22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	42.70
D11	5.16	ND	37.33	ND	ND	5.16	ND	ND	ND	ND	369.86	201.45	185.28	51.35	216.34
Aver.	19.67	0.	44.11	0.	0.	16.92	0.	0.	0.	0.	427.56	94.05	204.67	95.25	81.75
	±26.76	00	±9.23	00	00	±14.04	00	00	00	00	±722.39	±93.02	±118.94	±1110.73	±93.67

ND: Not detected

Table 4. Detection frequencies of the phthalic acid esters and adipate for the sediment

화합물	'99년 9-10월	'00년 4-5월	'00년 9-10월	'01년 4-5월	'01년 9-10월
DEP	63.6%	-	100%	-	-
DBP	27.3%	-	-	-	-
DEHP	63.6%	27.3%	54.6%	54.6%	63.6%

있었다. 이는 수온이 높은 계절에 프탈레이트가 잘 용해·흡수되어서 가을철에 높게 나타난 것이 아닌가 예측된다. 또한 여름철에는 피서객들이 하천으로 많이 몰려들어서 그들이 사용하거나 버린 쓰레기로부터 용출된 프탈산 에스테르 때문으로도 예측될 수 있다.

(3) DEHP의 경우는 일반적으로 수질에서 보다는

저질에서 높은 검출빈도 및 평균농도를 나타내는데, 이는 이 물질이 소수성 프탈레이트로써 고체인 저질에 대한 높은 흡수력의 성질 때문인 것이다. 즉, 저질이 나 부유 고체물질에 대한 프탈산 에스테르의 흡수는 그들의 상대적인 소수성(hydrophobicity)에 의존하며 낮은 분자량의 프탈레이트인 DMP와 BBP는 15-17%가

미립자에 결합되는 반면에 DEHP와 DnOP는 전체농도의 53-74%가 부유 미립자에 흡수되기 때문이다.¹¹⁻¹²

4. 결론

본 연구에서는 1999년부터 2001년 사이에 총 5회에 걸쳐 초음파 추출기를 사용하여 저질시료를 추출한 후 기체 크로마토그래프/질량분석기를 이용하여 국내의 저질 11개 지점에서의 프탈레이트를 분석하였다. 본 연구에서는 DEHP는 물질의 소수성 성질에 의하여 저질에서 많이 검출되는 것을 확인하였으며, 8종의 프탈산 에스테르 및 아디피산에 대해 저질에서는 DEP, DBP 및 DEHP만 검출됨을 알 수 있었다.

하천중의 저질에 존재하는 프탈산 에스테르의 양을 측정본 연구결과는 오염원의 추적 및 환경오염의 대책에 이용될 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. M. J. Baurer and R. Herman, *Sci. Total Environ.*, **208**, 49-57(1997).
2. 명승운, 장윤정, 민혜기, 김명수, *Analytical Science & Technology*, **13**, 616-623(2000).
3. A. P. Wezel, P. van Vlaardingen, R. Posthumus, G. H. Crommentuijin and D. T. H. M. Sij, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **46**, 305-321(2000).
4. Amdur "Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons", 4th Ed., 499, 1991.
5. "IEH 1995", Institute for Environment and Health, Leicester, UK, 1995.
6. A. M. Soto, C. Sonnenschein, K. L. Chung, M. F. Fernandez, N. Olea and Serrano, *Environ. Health Persp.*, **103**(7), 113-122(1995).
7. S. Jobling, T. Reynolds, R. White, M. G. Parker and J. P. Sumpter, *Environ. Health Persp.*, **103**(7), 582-587(1995).
8. M. Vitali, M. Guidotti, G. Macilenti, and C. Creminini, *Environment International*, **23**(3), 337-347(1997).
9. USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). Test methods for evaluating solid wastes. Vol. 1B: Laboratory manual physical-chemical methods. Method 3550: Sonication extraction. EPA-SW-846 III ed. Washington, D.C.: EPA; 1986a.
10. K. K. Chee, M. K. Wong and H. K. Lee, *Chromatographia*, **42**, 378-384(1996).
11. C. A. Staples, D. R. Peterson, T. F. Parkerton and W. J. Adams, *Chemosphere*, **35**, 667-749(1997).
12. M. Petrovic, E. Eljarrat, M. J. L. de Alde and D. Barcelo, *Trends in Analytical Chemistry*, **20**, 637-648(2001).