

먹는 샘물 및 PET 용기 중 Phthalate와 Adipate의 정량분석

신원상* · 안혜실** · 신호상*

*한국과학기술연구원

**공주대학교, 환경과학과 대학원

공주대학교, RRC/NMR, 약물남용연구소
(2002. 7. 11 접수)

Quantitation of Phthalate and Adipate in Natural Mineral Water and PET Container

Ueon-Sang Shin*, Hye-Sil Ahn** and Ho-Sang Shin*

*Korea Institute of Science and Technology, P.O. BOX 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

**Department of Environmental Science, Kongju National University, Kongju, 314-701 Korea.

RRC/NMR, Drug Abuse Research Center, Kongju National University, Kongju, 314-701 Korea.

(Received July. 11, 2002)

요 약 : 먹는샘물과 용기 중에 phthalate 및 adipate를 분석하였다. 시료 전처리법으로서 먹는샘물의 경우는 methylene chloride를 용매로 하여 액체-액체 추출법을 사용하였고, 고체 시료는 속슬렛 추출과 실리카겔 정제법을 사용하였다. 추출 후 농축한 다음 GC-MS (SIM)로 정량하였다. 추출물의 chromatogram은 방해물질이 없고 각 피크는 분리가 잘 되었다. 물 시료의 경우 0.1~10 µg/L의 농도범위에서 r^2 값이 0.996 이상의, 용기시료의 경우 1~1,000 µg/Kg의 농도범위에서 r^2 값이 0.994이상의 좋은 직선성을 보였다. 물 시료 중에서 검출한계는 0.002~0.010 µg/L의 범위를 용기 시료 중에서는 0.01~0.02 µg/Kg의 범위를 보였다. 먹는샘물 5 종류, PET병 2 종류, 라벨 2 종류, 병뚜껑 2 종류 그리고 접착제 2 종류를 위의 방법에 따라 분석하였다. 그 결과 국내산 먹는샘물 중에서는 대부분 불검출되었고 외국산 먹는샘물에서 총 프탈레이트 1.2 µg/L의 농도가 검출되어 외국의 경우 긴 유통기간 때문에 높은 것으로 판단되나 인체에 유해한 정도의 농도는 아니었다. 용기 재질 분석에서도 국내산 PET 용기에서 (약 0.55 mg/Kg) 보다 외국산의 경우가 (약 1.2 mg/Kg) 비교적 높은 농도로 검출되었다. 한편 라벨이나 접착제에서는 비교적 높은 농도로 프탈레이트가 함유되어 있는 것으로 나타났다. 본 연구결과 먹는샘물과 용기 중에서 프탈레이트의 분석은 공시료 분석값을 정확히 빼주는 것이 필요하며 PET 시료채취 시에는 라벨과 본드를 제외시켜야 정확한 분석값을 구할 수 있는 것으로 나타났다.

Abstract : The determination of phthalates and adipate in natural mineral water and its container is described. Phthalates and adipate were extracted from natural mineral water by liquid-liquid extraction with methylene chloride, concentrated and then injected in GC-MS (SIM). Phthalates and adipate from

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)41-850-8811 Fax : +82+(0)41-850-8810

E-mail : hshin@kongju.ac.kr

PET, cap, label and glue were extracted in Soxhlet with 50 mL of carbon tetrachloride, purified with silicagel and detected with GC-MS (SIM). Peak shapes and quantitation of phthalates and adipate were excellent, with linear calibration curves over a range of 0.1~10 $\mu\text{g/L}$ in water sample ($r^2 > 0.996$) and over a range of 1~1,000 $\mu\text{g/Kg}$ in solid samples ($r^2 > 0.994$). The detection limits of analytes were 0.002~0.010 $\mu\text{g/L}$ in water and 0.01~0.02 $\mu\text{g/Kg}$ in solid samples. Five kinds of natural mineral water samples, two PETs, two labels, two caps and two glues were quantified by the described procedure. As a results, the concentrations of total phthalates in natural mineral water ranged from ND ~ 1.2 ng/mL. Otherwise, the concentrations of total phthalate extracted from PET ranged from 0.55 ~ 1.2 mg/Kg. We found that the accurate determination of phthalate and adipate in natural mineral water and container must be considered blank correction and the removal of label and glue in PET sample.

Key words : Phthalate, adipate, natural mineral water, PET, cap, label, glue, GC-MS

1. 서 론

산업발전이 이루어질수록 사람에게 유해한 환경오염 물질의 배출은 갈수록 심각하며 특히 생체 내에 잔류성이 긴 유기물의 인체에 미치는 영향은 매우 심각하다. 최근 이들 유해물질들 중에는 인체의 내분비계에 장애를 일으키는 것으로 알려진 물질들이 연구되고 있다. 이러한 내분비계 장애를 일으킬 수 있다고 추정되는 물질로는 각종 산업용화학물질(원료물질), 프탈레이트를 포함한 플라스틱 가소제, 살충제 및 제초제 등의 농약류, 유기중금속류, 소각장의 다이옥신류, 식물에 존재하는 식물성 에스트로젠(phytoestrogen)등의 호르몬 유사물질, DES (diethylstilbestrol)과 같은 의약품으로 사용되는 합성 에스트로젠류 및 기타식품, 식품첨가물 등을 들 수 있다. 내분비계장애물질이란 내분비계에서 생성되는 호르몬의 합성, 분비, 운반, 수용체와의 결합, 작용 및 제거를 방해하는 외인성물질로서 그 효과는 원래 호르몬의 작용과 유사하던가, 촉진시키던가 또는 억제시키는 작용을 하므로써 마치 호르몬처럼 작용한다고 하여 환경호르몬으로 불리기도 한다. 이들 내분비계장애물질은 생태계 및 인간의 내분비계에 영향을 끼쳐 전세계적으로 생물 종에 위협이 될 수 있다는 경각심을 일으켜 오존층파괴, 지구온난화문제와 더불어 세계 3대 환경 문제로 등장하였다.

먹는샘물은 환경부에 수도물, 정수기물과 함께 먹는 물로서 관리되고 있는 국민들의 중요한 식수로서 그 비중이 점점 커져가고 있다. 먹는샘물의 용기로서 사용하고 있는 polyethylene terephthalate (PET)는 용기로서의 장점으로 인해 전 세계적으로 먹는샘물의 용기나

식품용기로서 많이 사용하고 있는 실정이다. 말통을 제외한 국내에서 사용되는 먹는샘물의 포장용기는 모두 PET로서 만들어졌다. 이러한 PET의 합성원료는 phthalate와 무관하나 PET병으로부터 먹는샘물로의 전이의 가능성이 문제 제기되어 왔었다. 프탈레이트의 정확한 분석법을 통해 먹는샘물의 용기와 먹는샘물 중에 프탈레이트의 양을 정량하여 제기된 문제점을 해결할 필요성이 있다.

프탈레이트는 플라스틱을 부드럽게 하기위해 사용하는 첨가제로서 최근 이들의 생산과 사용이 크게 증가하고 있으며 물과 토양 환경 중에 자주 발견되는 물질이다. 프탈레이트의 분석법에 대한 논문은 대부분 물이나 토양 등의 환경에 관한 것이고 gas chromatography (GC)와^{1~11} high performance liquid chromatography (HPLC)가^{12~17} 주로 이용되어 왔다. 그러나 먹는샘물이나 이의 용기를 대상으로하여 조사된 논문은 전무한 상태이다. 본 연구에서는 먹는샘물과 PET, label, cap 및 glue등의 먹는샘물 용기 안에 11개의 phthalate종류와 adipate의 분석법 확립 그리고 함량 조사를 수행하고자 한다.

2. 실험

2.1 재료 및 시약

국내에서 시판되는 먹는샘물 (3종)과 외국산은 마켓트에서 구입하였고, PET bottle (5종), label (2종), glue (2종), cap (2종)은 국내 제조 회사로부터 직접 구입하였다. Dichloromethane, acetone, carbon tetrachloride, hexane (HPLC급, T. J. Baker)을 사용하였고, 표준품은

dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), di-n-pentyl phthalate (DPP), di-n-hexyl phthalate (DHP), dipropyl phthalate (DPrP), dicyclohexyl phthalate (DCHP), di-n-octyl phthalate (DnOP), di-n-butyl phthalate (DnBP), di-isobutyl phthalate (DiBP), benzyl butyl phthalate (BBP), di (2-ethyl hexyl) adipate (DEHA, DOA) 및 di (2-ethyl hexyl) phthalate (DEHP, DOP)를 사용하였으며, internal standard로써 triphenyl phosphate (TPP)를 Supelco로부터 구입하여 사용하였다.

2.2 측정기기 및 조건

사용한 분석장비는 Agilent 6890 plus gas chromatograph (GC)와 Agilent 5973 N mass selective detector를 사용하였으며 분석에 이용한 column은 HP-5MS (5% phenyl methyl siloxane)이었다. 본 실험에 사용된 전반적인 GC/MS의 사용조건은 Table 1과 같다.

Table 1. GC/MS analytical conditions of phthalate and adipate

Parameter	Conditions
GC	HP 6890 plus GC / 5973 N MSD
Column	HP5-MS 5% phenylmethylsiloxane (30 m x 250 μm x 0.25 μm F.T.)
Temp.	Inj. 270 °C Aux. 280 °C
Oven Temp.	100 °C→10 °C/min→225 °C→1 °C/min→230 °C→10 °C/min→280 °C(8 min)
Injector mode	Splitless(1분후 퍼지), 2 μl 주입
Carrier gas (He)	1.0 mL/min
MS conditions	EI mode (70 eV)
Selected Ion Mode	Group Start time (min) Selected ions (m/z)
	1 3.00 169
	2 7.50 149
	3 13.00 149, 213
	4 16.00 149
	5 17.60 129, 326
	6 19.00 149

2.3 용출 실험법

2.3.1 먹는샘물 중 phthalate의 용출실험

먹는 샘물의 분석은 다음과 같이 수행하였다. 시료 100 mL를 분액깔대기에 넣고 내부표준물질을 20 ppm 25 μl와 디클로로메탄 30 mL를 첨가한 후 10분간 강하게 흔들어 주어 추출한 후 유기층을 옮겨 농축하여 0.1 mL로 한 다음 무수황산나트륨으로 수분을 제거한

뒤 GC/MS에 주입하였다. 추출에 사용한 용기는 모두 초자류이며 이들은 아세톤으로 충분히 세척한 후 300 °C에서 overnight하여 사용하였다.

공시료의 분석은 다음과 같이 수행하였다. 분석을 위해 물 시료는 사용하지 않고 내부표준물질 20 ppm 25 μl와 디클로로메탄 30 mL를 첨가한 후 10분간 강하게 흔들어 주어 추출한 후 유기층을 옮겨 농축하여 0.1 mL로 한 다음 무수황산나트륨으로 수분을 제거한 뒤 GC/MS에 주입하였다.

검량선 작성을 위해 증류수 100 mL를 분액깔대기에 넣고 표준물질을 1-20 ng/mL (ppb)가 되도록 첨가한 후 내부표준물질을 20 ppm 25 μl와 디클로로메탄 30 mL를 첨가한 후 10분간 강하게 흔들어 주어 추출한 후 유기층을 옮겨 농축하여 0.1 mL로 한 다음 무수황산나트륨으로 수분을 제거한 뒤 GC/MS에 주입하여 내부표준물질에 대한 면적비를 농도에 대한 상관직선을 이용하였다.

2.3.2 PET, label 및 cap 중 phthalate의 용출실험

PET, label 및 cap 시료를 5 × 5 mm로 절편하여 약 5 g을 정확히 달아 속실렛 추출기에 넣은 다음 사염화탄소 50 mL를 가하여 6시간동안 가열 환류시켜 추출하였다. 다음에 사염화탄소를 제거하여 rotary evaporator를 이용해 전량 증발시킨 후 추출물을 아세톤 1 mL로 재 용해시킨 후 내부표준물질을 첨가한 다음 GC/MS에 주입하였다. 이때 사용된 모든 초자 기구는 아세톤으로 충분히 세척한 후 300 °C에서 overnight하여 사용하였다.

2.3.3 Glue 분석 중 phthalate의 용출실험

시료를 약 5.0 g을 정확히 달아 10 mL 시험관에 넣고 n-헥산 10 mL로 가열하여 녹인다. 미리 실리카 겔 10 g을 기포가 없도록 크로마토칼럼에 채우고 n-아세톤 20 mL를 흘린다. 이어서 앞의 n-헥산 용액을 전량 가하여 흘린 후 아래의 전개용매 ①~⑤ 각 6 mL씩 순차로 흘려 각 유출 용액을 분취한다. 아세톤·사염화탄소의 분리액 (1:9)과 아세톤 분리액을 농축하여 전량 증발시킨 후 아세톤 100 μl로 재 용해 시킨후 내부표준물질을 첨가한 다음 GC/MS에 주입하였다. 이때 사용된 모든 초자 기구는 아세톤으로 충분히 세척한 후 300 °C에서 overnight하여 사용하였다.

전개 용액은 ①헥산, ②사염화탄소·헥산 (1:1), ③사

염화탄소, ④아세톤·사염화탄소(1:9) 및 ⑤아세톤을 사용하였고 정제용 칼럼은 내경 10~20 mm, 길이 50 cm의 유리면을 채운 것을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표준물질의 분리 및 동정

Phthalate 및 adipate 표준물질들의 GC-MS (SIM) 크로마토그램은 Fig. 1과 같다. 모든 피크들의 완전 분리가 이루어졌고 대칭적인 피크 모양을 보였다. 각 피크의 머무름시간은 dimethyl phthalate는 6.62 분, diethyl phthalate는 8.20 분, dipropyl phthalate는 10.16 분, di-n-butyl phthalate는 12.06 분, di-n-hexyl phthalate는 16.82 분, benzyl butyl phthalate는 16.99 분, di(2-ethyl hexyl) adipate는 17.71 분, dicyclohexyl phthalate는 19.66 분, di(2-ethyl hexyl) phthalate는 20.00 분 및 di-n-octyl phthalate는 22.09 분이었고 내부표준물질 triphenyl phosphate는 17.92 분이였다.

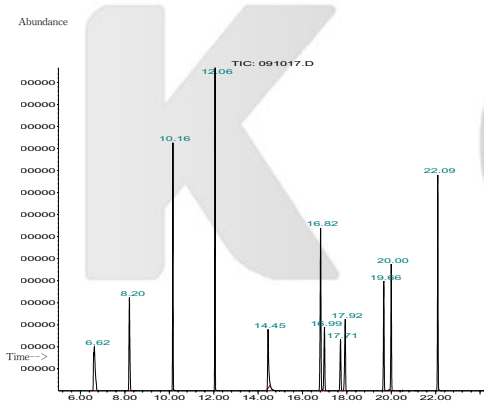


Fig 1. Chromatogram of phthalates and adipate standards extracted from Milli-Q water (10 µg/L). (DMP=6.62 min, DEP=8.20 min, DPrP=10.16 min, DnBP=12.06 min, DHP=16.82 min, BBP=16.99 min, DEHA=17.71 min, TPP (ISTD)=17.92 min, DCHP=19.66 min, DOP=20.00 min, DnDP=22.09 min)

3.2 Phthalate 및 adipate의 검량선 및 직선성

3.2.1 먹는 샘물에서 검량선, 직선성 및 검출한계

각종 phthalate와 adipate 표준용액을 농도별로 종류수에 첨가한 후 추출하여 작성한 검량선의 직선방정식 및 직선성은 Table 2와 같다. 검출한계는 signal/noise

의 비가 3인 값으로 정의하였다.

Table 2. Linear equation, linearity and detection limit of phthalate and adipate spiked in Milli-Q water

Compounds	Range (µg/L)	Calibration curve	r ²	Detection limits (µg/L)
DMP	0-20	y=0.3581x + 0.0651	0.9996	0.010
DEP	0-20	y=0.3753x + 0.1421	0.9995	0.005
DPrP	0-20	y=0.5406x - 0.2024	0.9975	0.002
DnBP	0-20	y=0.5941x + 0.1471	0.9962	0.002
DHP	0-20	y=0.3522x - 0.1712	0.9973	0.005
BBP	0-20	y=0.1837x - 0.1502	0.9962	0.010
DCHP	0-20	y=0.2477x - 0.1633	0.9974	0.005
DOP	0-20	y=0.2134x - 0.0158	0.9998	0.005
DnDP	0-20	y=0.2182x - 0.0300	0.9986	0.002
DEHA	0-20	y=0.1008x - 0.0338	0.9968	0.010

3.2.2 PET, label, cap 및 glue 중 검량선, 직선성 및 검출한계

PET, label, cap 및 glue를 정량하기 위해 대표로 PET 안에 phthalate 및 adipate의 검량선을 작성하였고 이들의 직선방정식, 직선성 및 검출한계는 Table 3과 같다. 검출한계는 signal/noise의 비가 3인 값으로 정의하였다.

Table 3. Linear equation, linearity and detection limit of phthalate and adipate spiked in PET.

Compounds	Range (µg/Kg)	Linear equation	r ²	Detection limits (µg/Kg)
DMP	0-1000	y=0.0062x - 0.0343	0.9999	0.02
DEP	0-1000	y=0.0071x - 0.0671	0.9945	0.01
DPrP	0-1000	y=0.0113x - 0.1351	0.9961	0.01
DnBP	0-1000	y=0.0129x - 0.1387	0.9994	0.01
DHP	0-1000	y=0.0113x - 0.0841	0.9998	0.01
BBP	0-1000	y=0.0044x - 0.0191	0.9999	0.02
DCHP	0-1000	y=0.0062x - 0.0292	0.9959	0.01
DOP	0-1000	y=0.0071x - 0.0577	0.9997	0.01
DnDP	0-1000	y=0.0104x - 0.0765	0.9998	0.01
DEHA	0-1000	y=0.0039x - 0.0350	0.9976	0.02

Table 4. Blank test results for the analysis of phthalate and adipate in natural mineral water.

(Unit : $\mu\text{g/L}$)

Sample	DMP	DEP	DPrP	DnBP	DPP	DHP	BBP	DCHP	DOP	DnDP	TP	DEHA
Blank-1	ND	ND	0.38	ND	ND	0.49	0.82	0.66	1.31	ND	3.66	0.38
Blank-2	ND	ND	0.38	ND	ND	0.49	0.82	0.66	2.39	ND	4.74	0.37
Blank-3	ND	ND	0.38	ND	ND	0.49	0.82	0.66	1.73	ND	4.08	0.37
Blank-4	ND	ND	0.38	ND	ND	0.49	0.82	0.66	1.74	ND	4.09	0.38
Mean	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00	0.49	0.82	0.66	1.74	0.00	4.14	0.38
$\pm\text{SD}$	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.45	± 0.00	± 0.45	± 0.01

(ND : < 0.01 $\mu\text{g/L}$, TP : Total Phthalates)

3.3 먹는샘물 분석 결과

3.3.1 공시료 중에 phthalate 및 adipate의 분석결과

공시료 중에 phthalate 및 adipate의 농도를 분석하였다. 공시료 (blank) 분석은 시료분석 시와 같은 초자류 및 용매를 사용하였으나 시료는 사용하지 않고 같은 방법으로 추출하여 농축하여 측정하였다. 프탈레이트의 경우는 일반 초자나 용매에도 널리 분포되어 있어 이의 정확한 측정을 통해 시료의 보정이 필요하다.

4개의 공시료를 분석한 결과 Table 4와 같은 결과를 얻을 수 있었다. DPrP, DHP, BBP 및 DCHP는 4개의 공시료에서 0.38, 0.49, 0.82 및 0.66 ng/mL로서 일정하게 검출되었고 DOP는 1.31에서 2.39 ng/mL의 농도로 DEHA는 3.37에서 0.38 ng/mL로 검출되었고 그 밖의 화합물은 검출되지 않았다.

3.3.2 먹는샘물 중에 phthalate 및 adipate의 분석

먹는샘물 중에 phthalate와 adipate의 농도를 분석하였다. 4개의 먹는샘물을 분석한 결과 Table 5와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 이들 값들은 공시료에서도 검출되는 농도 값이 포함되어 있으므로 시료 분석값들에서 공시료의 분석값들을 빼주어야 실제 시료 중 농도를 구할 수 있다.

Table 5의 분석값들에서 Table 4의 공시료 평균 값을 빼준 값들을 Table 6에 정리하였고 이들 값들이 먹는샘물 중에 있는 phthalate 및 adipate의 농도로 추정된다. 그러나 측정값들이 공시료 측정값의 오차범위를 크게 벗어나지 않으므로 먹는샘물 중에는 phthalate 및 adipate가 거의 없는 것으로 보인다.

Table 5. The concentration of phthalate and adipate in natural mineral water without the blank correction.

(unit : $\mu\text{g/L}$)

Sample	DMP	DEP	DPrP	DnBP	DPP	DHP	BBP	DCHP	DOP	DnDP	TP	DEHA
B	ND	ND	0.38	ND	ND	0.49	0.82	0.66	0.78	ND	3.12	0.36
C	ND	ND	0.38	ND	ND	0.49	0.82	0.66	1.56	ND	3.91	0.37
D	ND	ND	0.38	ND	ND	0.49	0.83	0.66	1.33	ND	3.70	0.41
E	ND	ND	0.38	0.38	ND	0.50	0.87	0.66	2.31	ND	5.09	0.55

(ND : < 0.01 $\mu\text{g/L}$, TP : Total Phthalates)

Table 6. The blank corrected concentration of phthalate and adipate in natural mineral water.

(unit : $\mu\text{g/L}$)

Sample	DMP	DEP	DPrP	DnBP	DPP	DHP	BBP	DCHP	DOP	DnDP	TP	DEHA
C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	0.01	0.03
E	ND	ND	ND	0.38	ND	0.01	0.05	ND	0.57	ND	1.01	0.17

(ND : < 0.01 $\mu\text{g/L}$, TP : Total Phthalates)

Table 7. Blank test results for the analysis of phthalate and adipate in PET, label, cap, glue.

Sample	(unit: $\mu\text{g}/\text{Kg}$)											
	DMP	DEP	DPrP	DnBP	DPP	DHP	BBP	DCHP	DOP	DnDP	TP	DEHA
Blank-1	5.53	9.82	11.96	17.63	ND	7.48	4.43	4.71	21.62	7.36	90.52	10.00
Blank-2	5.53	8.96	11.96	15.03	ND	7.45	4.41	4.71	34.47	7.36	100.54	9.48
Blank-3	5.53	9.65	11.96	16.67	ND	7.46	4.41	4.71	13.63	7.37	81.38	9.72
Blank-4	5.53	9.60	11.96	15.52	ND	7.44	4.34	4.71	14.43	7.37	80.89	9.93
Blank-5	5.53	9.58	11.96	15.90	ND	7.44	4.34	4.71	16.01	7.36	82.82	9.42
Mean	5.53	9.52	11.96	16.15	0.00	7.45	4.39	4.71	20.03	7.36	87.23	9.71
\pm SD	± 0.00	± 0.33	± 0.00	± 1.02	± 0.00	± 0.02	± 0.04	± 0.00	± 8.70	± 0.01	± 8.40	± 0.26

(ND : $< 0.01 \mu\text{g}/\text{Kg}$, TP : Total Phthalates, SD : standard deviation)

3.4 PET, label, cap 및 glue의 분석 결과

3.4.1 공시료 중에 phthalate 및 adipate의 분석

공시료 중에 phthalate와 adipate의 농도를 분석하였다. 공시료 (blank) 분석은 Soxhlet 장치안에 사염화탄소 50 mL를 넣고 6시간 reflux하여 농축한 후 analytes를 분석하여 구하였다.

5개의 공시료를 분석한 결과 Table 7과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 공시료에서 대부분의 분석물질들이 검출되었고 평균농도로써 DMP, DEP, DPrP, DnBP, DHP, BBP, DCHP, DOP 및 DnDP는 5.53, 9.52, 11.96, 16.15, 7.45, 4.39, 4.71, 20.03, 7.36 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로서 큰 편차 없이 검출되었고 DEHA는 9.71 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 검출되었다. 그 밖의 화합물은 검출되지 않았다.

3.4.2 PET, label, cap 및 glue 중 phthalate 및 adipate의 분석 결과

PET, label, cap 및 glue 중에 phthalate와 adipate의 농도를 분석하였다. PET 시료는 5개, label, cap 및 glue는 각각 2개씩 분석하여 공시료 평균 분석값을 빼준 농도 값들을 Table 8에 정리하였다. Table 8의 값들이 PET, label, cap 및 glue 중에 있는 phthalate 및 adipate의 실제 농도를 나타낸다.

4. 결 론

Phthalate와 adipate는 환경 중에 널리 퍼져있는 화합물로서 수돗물, 증류수, 용매, 초자류 등에서도 항상 검출되고 있다. 따라서 어떤 시료 분석을 할 때는 이들

Table 8. The blank corrected concentration of phthalate and adipate in PET, label, cap and glue.

Sample	(unit: $\mu\text{g}/\text{Kg}$)											
	DMP	DEP	DPrP	DnBP	DPP	DHP	BBP	DCHP	DOP	DnDP	TP	DEHA
PET A	0.08	0.88	ND	17.16	ND	0.29	1.39	3.16	1014.72	ND	1037.37	7.89
PET B	0.09	0.66	ND	17.01	ND	0.52	1.33	ND	530.89	ND	550.40	83.80
PET C	0.06	2.18	ND	11.86	ND	1.08	1.48	ND	699.57	ND	716.09	14.06
PET D	8.74	3.47	ND	34.56	ND	0.09	5.83	ND	496.29	ND	548.79	14.63
PET E	0.30	1.78	ND	76.20	ND	0.56	5.45	ND	1051.81	ND	1136.04	18.55
LAB F	ND	ND	ND	1277.08	ND	ND	ND	ND	4957.84	ND	6258.40	5695.84
LAB G	ND	20.86	ND	84.09	ND	ND	ND	ND	1655.00	ND	1880.89	1357.35
CAP H	ND	ND	ND	57.43	ND	ND	ND	ND	624.26	ND	681.69	ND
CAP I	ND	ND	ND	99.76	ND	ND	ND	ND	315.49	ND	415.26	ND
GLUE J	ND	13.12	17.52	191.21	ND	ND	ND	ND	2364.77	ND	2586.62	325.55
GLUE K	ND	23.81	ND	213.24	ND	ND	ND	ND	3158.08	ND	3395.13	172.15

(ND : $< 0.01 \mu\text{g}/\text{Kg}$, TP : Total Phthalates)

공시료 값들을 되도록 정확히 빼 줄 수 있는 방법이 고려되어야 한다. 본 연구는 먹는샘물 및 용기 중에 phthalate와 adipate의 정확한 함량 측정을 위해 공시료의 5회 반복 측정값의 평균값을 실제 시료 분석 값에서 빼주어 먹는샘물, 용기 및 접착제 중 보다 정확한 phthalate와 adipate농도를 측정하기위해 시도하였다.

4개의 먹는 샘플을 위의 절차에 따라 분석한 결과 3 종류의 국내산 먹는샘물 중 1개 시료에서 총 phthalate가 0.01 µg/L, adipate는 0.03 µg/L이 검출되었고 다른 2개 시료에서는 검출되지 않았다. 한편 1개의 외국산 먹는샘물에서는 총 phthalate가 1.01 µg/L, adipate는 0.17 µg/L이 검출되어 국내산 보다는 높게 검출되었으나 측정된 농도의 범위가 blank에서 검출된 농도의 오차범위를 크게 벗어나지 않아 유효한 측정값으로 보기는 어렵다. 그러나 유통기간이 긴 외국산의 경우 극미량 용출될 가능성이 있으나 인체에 미칠 수 있는 정도는 영향을 무시될 수 있을 정도로 낮다.

먹는샘물의 용기 재질 중에서 phthalate와 adipate의 용출량을 측정하였다. 사용한 시료는 PET 5 종류, 라벨 2 종류, 마개 2 종류 그리고 접착제 2 종류이다. 분석 결과에서 PET 중에 phthalate는 0.55 ~1.14 mg/Kg, adipate는 0.008 ~ 0.084 mg/Kg의 분포를 보였고 외국산 먹는샘물의 PET에서 최고 농도 값을 보였다. 라벨에서는 phthalate와 adipate를 합하여 10 mg/Kg 이상이 되는 것도 있었고 접착제도 약 3 mg/Kg 정도의 용출 농도값을 보였다.

최근 국내 먹는샘물에 환경호르몬 프탈레이트가 고농도로 검출되었다는 보도가 있었는데 본 연구 결과에서는 먹는샘물에서는 검출되지 않았거나 극미량이 검출되었고 PET에서는 보도된 것보다 매우 낮은 농도로 검출되었다. 한편 라벨이나 본드에서는 높은 농도로 검출되었다. 결론적으로 먹는샘물과 PET 용출 실험 시에는 공시료 결과를 정확히 빼 주어야 하며, PET 실험 시에는 라벨이나 본드를 완전히 제거하거나 붙어 있지 않은 부분만을 분석해야 하고 국내의 먹는샘물은 PET를 용기로 사용하였을 때 phthalate와 adipate가 거의 용출되지 않으며 건강상 안전함을 알 수 있다.

참고 문헌

1. M. Castillo, D. Barceló, A.S. Pereira, F.R. Aquino Neto, *Trends Anal. Chem.* **18**, 16 (1999).

2. K. Holadová, J. Hajslová, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **59**, 43 (1995).

3. J. Bartulewicz, E. Bartulewicz, J. Gawlowski, J. Niedzielski, *Chem. Anal.* **41**, 753 (1996).

4. A. Yasuhara, H. Shiraiishi, M. Nishikawa, T. Yamamoto, T. Uehiro, O. Nakasugi, T. Okumura, K. Kenmotsu, H. Fukui, M. Nagase, Y. Ono, Y. Kawagoshi, K. Baba, Y. Noma, *J. Chromatogr. A* **774**, 321 (1997)

5. A. Peñalver, E. Pocrull, F. Borrull, R. M. Marcé, *J. Chromatogr. A* **872**, 191 (2000).

6. W. C. Brumley, E. M. Shafter, P. E. Tillander, *J. AOAC* **77**, 1230 (1994).

7. J. -D. Berset, R. Etter-Holzer, *J. AOAC*, **84**, 383 (2001).

8. S. -U. Myung, Y. -J, Chang, H. -K. Min, M. -S. Kim, *Anal. Sci. & Techol.* **13**, 616 (2000).

9. J. -H. Kim, *Anal. Sci. & Technol.* **14**, 95 (2001).

10. J. -H. Kim, *Anal. Sci. & Technol.* **14**, 244 (2001).

11. C. George, H. Prest, *LC GC North America* **20**, 142 (2002).

12. S. Jobling, T. Reynolds, R. White, M. G. Parker, J. P. Sumpter, *Environ. Health Persp.* **103**, 582 (1995).

13. M. Castillo, A. Oubiña, D. Barceló, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2180 (1998).

14. Y. -S. Fung, A. Shin-Kwan Tang, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **350**, 721 (1993).

15. S. Jara, C. Lysebo, T. Greibrokk, E. Lundanes, *Anal. Chem. Acta* **407**, 165 (2000).

16. G. I. Baram, I. N. Azarova, A. G. Gorshkov, A. L. Vereshchagin, B. Lang, E. D. Kiryukhina, *J. Anal. Chem.* **55**, 750 (2000).

17. K. Kambia, T. Dine, B. Gressier, A. -F. Germe, M. Luyckx, C. Brunet, L. Michaud, Gottra, *J. Chromatogr. B* **755**, 297 (2001).