

## PC17) 울산지역 폐수 중 프탈레이트 에스테르 및 비스페놀 A의 HPLC 분석

한영주, 박진도<sup>1</sup>, 이학성\*

울산대학교 생명화학공학부, <sup>1</sup>울산과학대학 환경생활화학과

### 1. 서 론

인간의 필요에 의해 생겨난 수많은 화학물질들은 편리함과 이로움을 주고 있는 것은 사실이나 1990년대 후반부터 그것들의 독성과 위해성의 우려에 대한 논란이 계속되고 있다. 일명 환경 호르몬으로 잘 알려진 내분비계 교란물질(Endocrine disruptors)은 생체의 항상성, 생식, 행동에 관여하는 내분비계의 정상적인 기능을 방해하는 외인성 화학물질을 말한다. 즉, 환경 중 배출된 화학물질이 체내에 유입되어 마치 호르몬처럼 작용하여 체내의 항상성을 파괴시키는 화학물질을 일컫는다. 이러한 내분비계 장애물질로는 세계생태보전기금(World Wildlife Fund, WWF)에서 다이옥신 및 농약류 등의 67종, 일본후생성에서는 산업용화합물, 의약품, 식품첨가물 등 142종을, 미국 일리노이 환경청에서는 73종이 등재되어 있다. 그 중, WWF 분류 67종에는 DDT 등 농약류 41종, PCBs 등 잔류성 유기할로젠 화합물, 알킬페놀, 비스페놀 A 등 산업용 화학물질 17종, 다이옥신 등의 부산물 및 대사물 9종으로 분류되어 있다. 이번 연구에서는 현재 많이 규제되고 있는 프탈레이트 화합물과 비스페놀 A에 대해 검토하였다. 본 연구에서는 인체 내로 유입될 우려가 큰 프탈레이트 5종(Dimethyl phthalate : DMP, Diethyl phthalate : DEP, Di-n-butyl phthalate : DBP, Benzyl butyl phthalate : BBP, Di-2-ethylhexyl phthalate : DEHP)과 페놀류 4종(Phenol, 4-t-Butyl phenol, Bisphenol A, 4-t-nonylphenol)을 액체크로마토그래피를 이용한 동시 분석방법을 확립하여, 울산지역 폐수에서의 잔류 정도를 파악하고자 하였다.

### 2. 재료 및 실험 방법

본 연구에서는 울산 석유화학단지 및 온산공업단 내에서 8군데에서 채취한 시료를 HPLC를 이용하여 프탈레이트 5종과 페놀류 4종을 동시 분석하였다. 시료 전처리에 SPE(Solid Phase Extraction) sorbent(Silica-based C<sub>18</sub> cartridge : 500mg, 6mL, polymeric cartridge Oasis HLB :500mg, 20mL)를 사용하여 Diethyl Ether/MeOH(9:1, 6ml)으로 용출한 것을 검액으로 하였다. 여기서 Phthalate ester(DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP)와 Phenol, 4-t-BP, Bisphenol A, 4-nonyl phenol 등의 시험에 사용된 표준품들은 Sigma Chemical Corp.(USA)에서 구입하였고, 추출 및 이동상으로 사용된 유기용제들은 HPLC급 Merck Corp.(Germany)에서 구입하였다.

분석에 사용한 컬럼은 Agilent사의 ZORBAX C8, C18 column(4.6\*150mm, 5 $\mu$ m)이고 분석 장비로는 Agilent 1100 series HPLC/DAD 를 사용하였다. 각각의 표준품들은 100mg을 메탄올 100mL에 녹여 갈색병에 담아 이를 stock solution으로 하여 4°C 이하 냉장보관

한 후 시험 전에 일정량 메탄올에 희석하여 working solution으로 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 전처리 및 분석방법

전처리에 사용된 SPE (Solid Phase Extraction) sorbent는 현재 범용적으로 사용되고 있는 Silica-based C<sub>18</sub> cartridge(500mg, 6mL)와 polymeric cartridge Oasis HLB(500mg, 20mL)를 사용하였는데 상대적으로 많은 시료수를 loading할 수 있는 polymeric cartridge Oasis HLB를 본 시험에 사용하였다. 그리고 eluent로 사용된 용매는 각각 분석항목의 극성의 차이 때문에 여러 혼합액으로 시험해 본 결과 diethyl ether/methanol(9:1)이 가장 추출효율이 높아 이를 용리용매로 하였다. 분석에 사용된 컬럼은 C<sub>8</sub>, C<sub>18</sub> column (4.6\*150mm, 5 $\mu$ m) 두가지로 비교해 보았는데 C<sub>8</sub>을 사용했을 때가 phthalate esters의 분리도가 더 양호하여 C<sub>8</sub>으로 최종 분석하였다. HPLC의 검출파장은 190nm~400nm까지 Spectrum 을 scan시, Phthalate ester의 경우는 230nm 에서 가장 높은 흡광도를 보였고 페놀류의 경우는 217nm에서 높은 감도를 보였는데 페놀류와 동시 분석을 하기 위해 비교적 흡광도가 높은 217nm을 정량용 파장으로 선택하였다.

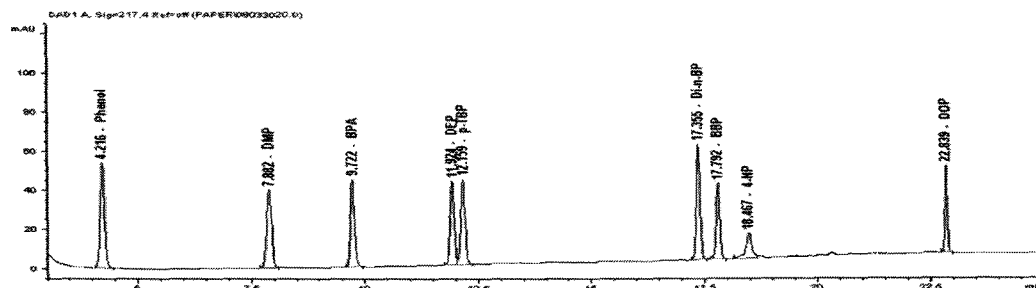


Fig. 1. Chromatogram of the standard mixture.

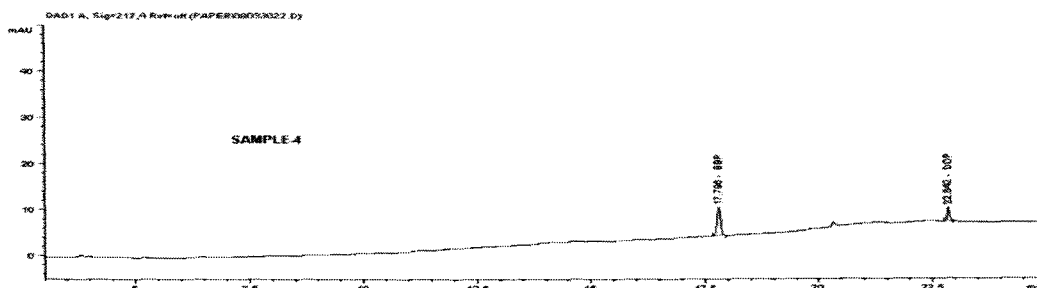


Fig. 2. Chromatogram of the sample.

#### 3.2. 시험결과

본 실험에서 총 9종의 phthalate esters와 phenols를 분석한 결과, DBP와 DEHP의 프탈

레이트류가 주로 검출되었는데 석유화학단지 내 배수로 및 하수종말처리장의 경우는 비교적 양호한 0.0006~0.0032mg/L가 검출되었다. 그러나 온산공업단지 내 의 배수로에는 DEHP가 2.86 mg/L로 많은 양이 검출된 곳도 있었다. 전체적으로 BPA를 포함한 4종의 phenol 류는 이번 시료에서는 검출되지 않아 전체적으로 0.1-0.5  $\mu\text{g/L}$ 이하로 분포함을 알 수 있다.

#### 4. 요약

일반적으로 프탈레이트 에스테르의 전처리방법에는 액액추출법(Liquid Liquid Extraction, LLE), 고상추출법(Solid Phase Extraction, SPE), 고상미세추출법(Solid Phase Micro Extraction, SPME) 등의 분석방법이 있다. 그 중에서 본 연구에서는 간편하고 정확성이 높은 SPE를 이용하였으며, 적은 양의 유기용제를 사용하여 전처리함으로써 2차적인 환경 오염을 줄일 수 있다는 점에서 다른 전처리 방법보다 유용하다고 할 수 있다. 또한 프탈레이트 에스테르의 경우는 구조적으로 안정적인 편이나 페놀류의 경우 hydroxy group 때문에 GC/MS 분석시 유도체화 과정이 필수적이나 이번 연구에서는 HPLC를 이용하므로 별도의 유도체화의 번거로움 없이 바로 분석할 수 있는 이점이 있다. 더 많은 연구가 필요하겠지만 앞서서의 결과에서도 알 수 있듯이 전반적으로 검출한계가 0.1~0.5 $\mu\text{g/L}$  정도로 높고, 82% 이상의 양호한 회수율을 나타낸 것으로 미루어 보아 극미량 분석이 아닌 이상, 산업체에서 HPLC의 이용이 더욱 유리할 것이라고 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- Colborn, J., Dumanoski, D. and Meyer, J. P., 1996, Our stolen future. A Dutton Book, 306.
- Krishnan A.V., Pstarhis, S.F. Permut, L. and D. Feldman, 1993, Bishphenol A on estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving, *Endocrine*, 132, 2279-2286.
- Yoshinori Okamoto, Kana Okajima, Chitose Toda, Koji Ueda, Kiyomatsu Hashizume, Kazuo Itoh, and Nakao Kojima, 2004, Novel Estrogenic Microsomal Metabolites from Phthalate Esters. *Junal of Health Science*, 50(5), 556-560.
- Ya-Qi Cai, Gui-Bin Jiang, Jing-Fu Liu, Qing-Xiang Zhou, 2003, Multi-walled carbon nanotubes packed cartridge for the solid-phase extraction of several phthalate esters from water samples and their determination by high performance liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 494, 149-156.
- Hao-Yu Shen, Hai-Liang Jiang, Hong-Lei Mao, Gang Pan, Lu Zhou, Yun-Feng Cao, 2007, Simultaneous determination of seven phthlates and four parabens in cosmetic products using HPLC-DAD and GC-MS methods, *J. Sep. Sci.*, 30, 48-54.