

## SPME-GC-MS를 이용하여 풍선에 포함된 가소제의 분석

박현미 · 김지현 · 류재천\* · 김영만 · 이강봉\*  
한국과학기술연구원 특성분석센터, 한국과학기술연구원,  
\*생체대사연구센터  
(2001. 1. 2 접수)

### Determination of Plasticizers included in Balloon by Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection

Hyun-Mee Park, Ji-Hyun Kim, Jae-Chun Ryu\*, Young-Man Kim and Kang-Bong Lee\*  
*Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology*  
\**Bioanalysis and Biotransformation Research Center, Korea Institute of Science and Technology,*  
*P. O. Box 131, Cheongryangri, Seoul 130-650, Korea*  
(Received January 2, 2001)

**요 약:** GC-MS와 연결된 85  $\mu\text{m}$  폴리 아크릴레이트 fiber의 SPME가 풍선 시료 중에 포함된 가소제를 분석하는데 사용되었다. 풍선은 IR 분광법에 의해 폴리이소프렌으로 만들어진 것으로 판명되었다. 한시간 동안 아세톤이 첨가된 물 용매에서 추출된 풍선의 가소제는 9종류의 가소제가 포함된 외부표준법에 의해 정량 하였다. 정량법은 0.25-25  $\mu\text{g/g}$ 의 농도범위에서 표준 가소제들에 대하여 유효화 과정을 거쳤으며, 검출 한계는 가소제에 따라 0.11-0.38  $\mu\text{g/g}$ 이었고, 이러한 정량법에 의한 재현성의 RSD는 3.7-14.2%이었다. 이들 풍선 중에는 우려할만한 수준의 환경호르몬성 가소제가 검출되는 제품도 포함되어 있어 이들에 대한 규제 의 필요성이 있다.

**Abstract:** Solid-phase microextraction (SPME) with 85  $\mu\text{m}$  polyacrylate fiber, coupled to gas chromatography-mass spectrometry was used to analyze the plasticizers contained in balloon samples. The balloons were identified to be made of polyisoprene by IR spectroscopy. The plasticizers extracted from the balloon samples soaked in acetone-added water solvent for an hour were quantified by external standard method using nine kinds of plasticizers. The quantification method was validated for standard plasticizers in the range of 0.25-25  $\mu\text{g/g}$ . The detection limits were 0.11-0.38  $\mu\text{g/g}$  for different plasticizers. The RSDs for the reproducibility of this quantitation method were 3.7-14.2%. A few of balloons included risky level of plasticizer concerned as an endocrine disrupter, and it is necessary to regulate these products.

**Key words:** plasticizers, phthalates, balloon analysis, GC-MS, SPME

\* Corresponding author  
Phone : +82-(0)2-958-5957 Fax : +82-(0)2-958-5969  
E-mail : leekb@kist.re.kr

## 1. 서 론

고분자재료의 유연성, 작업성 및 신축성을 증가시키기 위해 가소제<sup>1,2</sup>를 첨가하는데 아이들이 다른 장난감<sup>3</sup>과 마찬가지로 풍선을 불거나 빨기 때문에 가소제에 노출될 많은 위험성을 가지고 있다. 비록 프탈레이트 가소제가 환경이나 인간의 건강에 얼마나 유해<sup>4</sup>한지에 대해서는 많은 것이 아직 밝혀지고 있지는 않으나, 최근에 호르몬계의 활성을 저해할 수 있는 가능성이 있다는 사실이 속속 밝혀지고 있다.

가장 많이 사용되고 있는 가소제들인 dimethyl-, diethyl-, di-n-butyl-, butylbenzyl-, di-(2-ethylhexyl)-, di-n-octyl phthalate ester 및 bis(2-ethylhexyl) adipate는 많은 국가에서 이미 위해성 물질들로 분류해놓고 있는 실정이다. 예를 들면, 미국 환경청(EPA)에서는 세계적으로 가장 많이 사용되고 있는 DEHP(diethylhexylphthalate)에 대해 물에서의 최고 허용치를 6 µg/L로 규제하고 있으며, bis(2-ethylhexyl) adipate에 대해 0.4 mg/L로 규제<sup>1</sup>하고 있다. 유럽공동체에서는 프탈레이트나 adipate 가소제에 대해 아직은 허용치를 정하여 규제를 하고 있지는 않지만, 조만간 규제치를 정할 것으로 알려지고 있다.

프탈레이트 가소제를 분석하기 위한 농축방법으로는 여러 가지가 사용되어 오고 있는데, 수질 중에서는 dichloromethane이나 헥산 하에서의 액체-액체 추출법<sup>5</sup>이나, 고체상 추출법<sup>6</sup> 등이 활용되어지고 있다. Solid-phase microextraction (SPME)은 유기 화합물들의 추출을 위해 최근에 소개되기 시작하였으며, 몇 개의 논문이 phthalate ester의 추출에 SPME가 적당하다는 것이 보고 되어진 바 있다. 예를 들면, Jara 등<sup>7</sup>이 HPLC방법을 이용하여 수질 중에서 프탈레이트 가소제를 분석하였으며, Kelly 등<sup>8</sup>이 수질 중에서 diethylphthalate를 분석하기 위해 SPME-HPLC-UV 방법을 사용하였다. 이러한 연구들은 carbowax-coated 혹은 polydimethyl siloxane-divinylbenzene (PDMS-DVB) fiber를 사용하였다. 또한 Marin 등<sup>9</sup>이 PVC 중에서 여러 종류의 프탈레이트 가소제를 분석하기 위해 SFE-GC (supercritical fluid extraction-gas chromatography) 방법<sup>10</sup>을 성공적으로 이용한 것이 보고되었다.

이번 연구의 주요한 목표는 국내에서 판매되고 있는 풍선류를 아세톤이 첨가된 물에서 1시간 용출 후

분석하기 위하여 SPME-GC-MS방법을 적용한다는 것이다. 또한, 이러한 분석방법을 효율적으로 적용시키기 위하여 SPME 분석조건을 최적화하고, 분석방법의 유효성을 평가하여 신속하고 정확한 분석법을 확립함으로써 풍선을 사용하는 유아들에게서 프탈레이트 가소제의 노출 정도를 평가하고자 함이 주요한 목적이다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 표준품

본 연구를 위해 사용된 프탈레이트류는 diethyl-, dipropyl-, dibutyl-, dipentyl-, dihexyl-, benzylbutyl-, dicyclohexyl-, di-(2-ethylhexyl) phthalate ester 및 diisooctyladipate 등이 있다. 이러한 표준품들은 Aldrich (Milwaukee, MI, USA), Supelco (Bellefonte, PA, USA), Wako (Osaka, Japan)사 제품을 구매하여 사용하였다. 내부표준액은 Aldrich사의 fluoranthene-d<sub>10</sub>을 5 mg/L 농도로 조제하여 사용하였다. 각 표준품에 대한 표준시료의 농도는 1,000 mg/L로 아세톤에 녹여 4°C의 냉장고에 보관하여 용도에 따라 표준시료의 농도를 10배 혹은 100배로 묽혀서 사용하였다. 아세톤은 잔류 농약급 시약으로 J.T. Baker (Houston, TX, USA)에서 구입 사용하였다.

### 2.2. 기기 및 장치

GC/MS의 분석은 split-splitless injector를 장착한 Varian사(Palo Alto, CA, USA)의 Saturn 2000모델을 사용하였으며, 사용한 컬럼은 DB-5MS (5% phenylmethylsilicone, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)였다. 컬럼 온도는 100°C에서 3분간 유지하고, 20°C/min의 속도로 180°C까지 승온시켜 1분간 유지한 후, 다시 5°C/min의 속도로 280°C까지 승온시켜 1분간 유지시켰다. 시료의 주입은 splitless법으로 하였으며, purge 개시 시간은 1분이었으며, 주입구 온도는 280°C였고, carrier gas는 He으로 1 mL/min의 유속으로 흘려주었다. MS의 이온화는 EI법을 사용하였으며, 이온화 온도 및 이온화 전압은 각각 170°C와 70 eV이었다.

### 2.3. SPME 추출법

SPME 장치 및 polyacrylate fiber는 Supelco (Bellefonte, PA, USA)로부터 구매하였다. 초기 사용전에

fiber는 300°C에서 3시간동안 가스 크로마토그래피의 injection port에서 conditioning하였으며, 이러한 작업 후에 fiber의 제작 과정 중에 도입되는 화합물의 피크가 존재하지 않는다는 것이 확인된 후에 사용되었다. 시료는 1-2 g을 아세톤 50 µL가 첨가된 증류수 5 mL에 넣고 한시간 동안 sonication하였다. 상등액을 분취하여 10 mL 바이알에 옮긴 후 stirring하면서 SPME fiber (PDMS 85 µm)로 30분간 흡착시켰다. fiber에 흡착된 가소제는 280°C의 GC injector에서 2분간 탈착시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 크로마토그래피에 의한 가소제의 분리

내부 표준물질로 사용된 fluoranthene-d<sub>10</sub> 및 가소제의 표준품에 포함된 8개의 프탈레이트와 한 개의 adipate에 대한 GC-MS 스펙트럼이 Fig. 1에 보여졌다. 각각의 프탈레이트와 adipate에 대한 response의 직선성을 결정하기 위해 증류수에 녹인 표준품을 시료와 같은 방법으로 SPME를 사용하여 추출하였다. 표준품에 포함되어 있는 모든 가소제에 대해 0.25-25 µg/g의 범위에서 상관계수(R)가 0.98 이상인 좋은 직선성을 보였으며 (Fig. 2), 검출한계 (LODs) 및 재현성

에 대해서도 연구되었다. 측정한계는 가소제에 따라 0.11-0.43 µg/g였으며, 상대표준편차(RSD)로 표현되는 재현성은 3.7-14.2%였다. 이러한 가소제의 측정회수, 정량한계, 직선성 및 재현성을 Table 1에 나타내었다.

#### 3.2. 풍선시료에서의 가소제 분석

풍선시료는 가까운 지역에 있는 학교 주변의 문방구에서 국산 3종을 포함하여, 중국, 말레이시아 및 멕시코에서 수입된 9개사 제품을 구입하여 분석하였다.

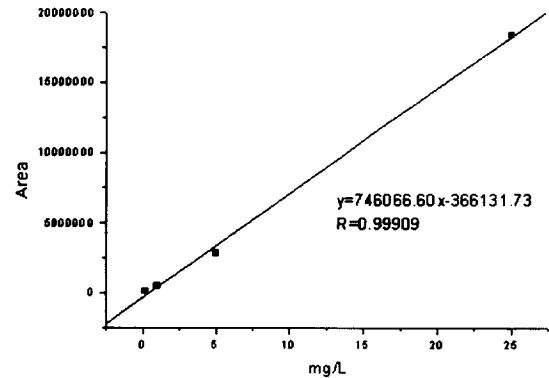


Fig. 2. Typical calibration curve for DEP extracted using SPME method.

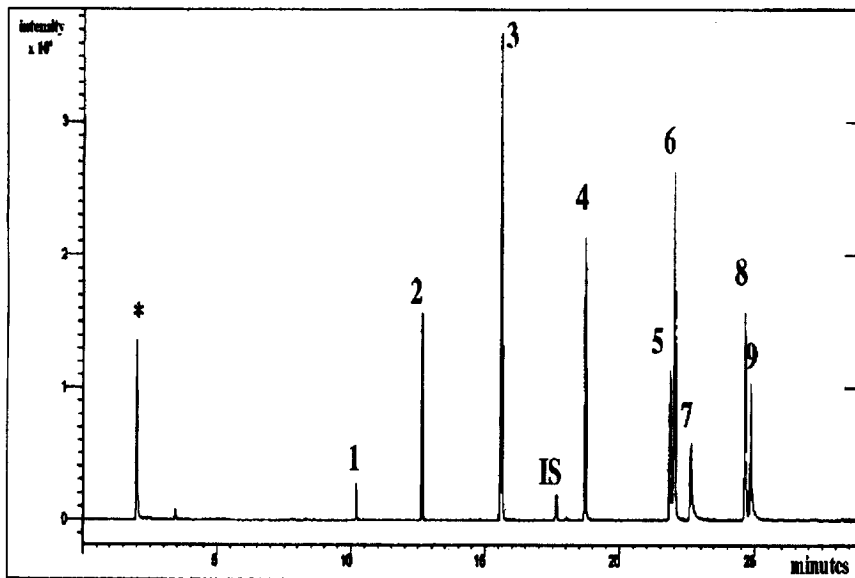


Fig. 1. GC-MS Chromatogram for standards of plasticizers (1: DEP, 2: DPrP, 3: DBP, 4: DPP, 5: DHP, 6: BBP, 7 :DOA, 8: DcHP, 9: DEHP, IS: internal standard, fluoranthene-d<sub>10</sub>, \*: air).

Table 1. Calibration, limits of detection (LOD) and reproducibility (RSD) for balloon by SPME-GC-MS

Standards of plasticizer	Abbreviation	LOD (µg/g)	Calibration	RSD (%)	N
Diethylphthalate	DEP	0.15	$y = 746066.6x - 366131$ $r = 0.9991$	5.1	10
Dipropylphthalate	DPPrP	0.20	$y = 3011650x + 171311$ $r = 0.9997$	6.5	10
Dibutylphthalate	DBP	0.19	$y = 2915170x + 4495350$ $r = 0.9865$	6.3	10
Dipentylphthalate	DPP	0.38	$y = 2374230x + 1183030$ $r = 0.9967$	12.7	6
Dihexylphthalate	DHP	0.15	$y = 1835860x - 145359$ $r = 0.9987$	5.1	3
Benzylbutylphthalate	BBP	0.24	$y = 1420780x + 3396780$ $r = 0.9826$	8.0	9
Diisooctyladipate	DOA	0.43	$y = 943048x + 765137$ $r = 0.9837$	14.2	4
Dicyclohexylphthalate	DcHP	0.11	$y = 1100370x + 2191280$ $r = 0.9803$	3.7	6
Diethylhexylphthalate	DEHP	0.29	$y = 2176760x + 988991$ $r = 0.9907$	9.7	4

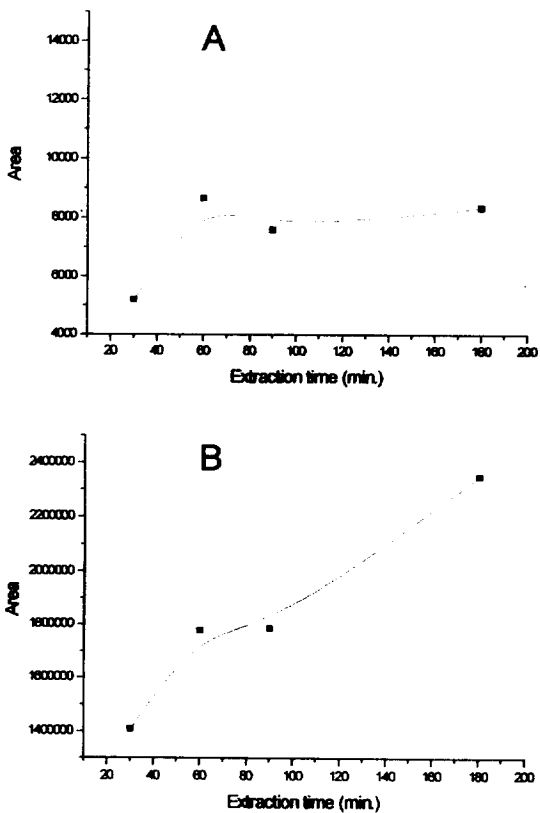


Fig. 3. Effect of extraction time on the amount of extracted plasticizers (A: diisooctyladipate, B: diethylphthalate).

Table 2. The countries and companies for the source of the balloon samples purchased in local markets and the material of balloon sample

	Company	Material <sup>a</sup>	Produced in
A	I	Polyisoprene	Korea
	II		
	III		
B	I		Malaysia
C	I		Mexico
	II		
	III		
	IV		
D	I	China	
E	I		

<sup>a</sup>The material of balloon were confirmed by IR spectroscopy

이러한 풍선시료 중에서 가소제의 함량을 분석하기 위해서는 용매에서의 적당한 추출시간을 결정해야한다. 따라서, 아세톤이 첨가된 물 용매에 풍선 시료를 담아 sonication 시켰으며, 이러한 조건에서의 용출 시간당 용출되는 가소제의 함량을 측정하였다. Fig. 3은 DOA와 DEP의 함량 변화를 GC-MS 시그널 강도와 풍선시료를 담가둔 시간의 함수로 나타내었다. Fig. 3에 따르면 DOA는 약 한시간 정도면 용매에 포화상태로 충분히 용출되는 것으로 확인되었으나, 프탈레이

Table 3. Determination of plasticizer in balloon samples extracted in acetone added water solvent for an hour (ND: no detection) (unit:  $\mu\text{g/g}$ )

	A-I	A-II	A-III	B-I	C-I	C-II	C-III	C-IV	D-I	E-I
DEP	0.33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.37	ND
DPnP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DBP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	126.4
DPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DHP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BBP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DOA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DcHP	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEHP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

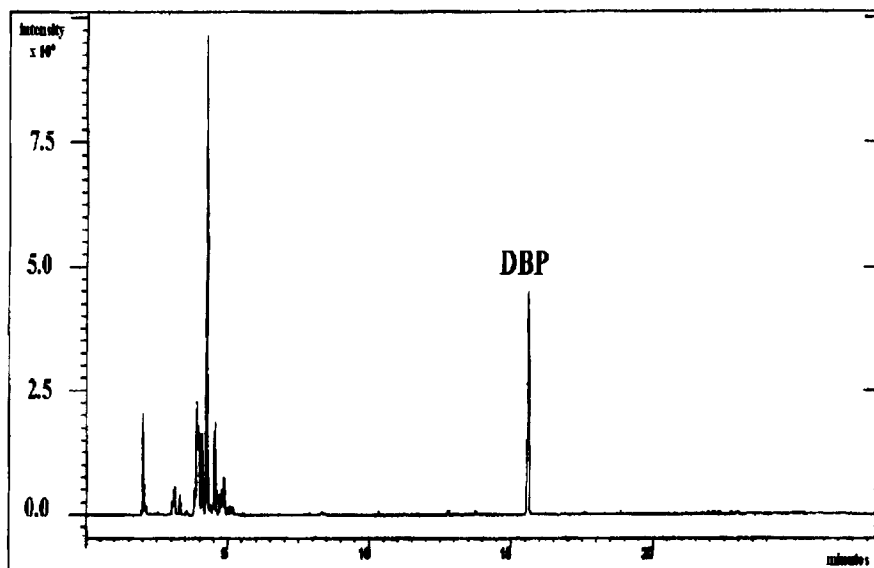


Fig. 4. Typical GC-MS chromatogram of E-I balloon sample.

트 가소제는, DEP 가소제에서 보여주듯이 3시간의 추출 후에도 추출되는 DEP 가소제의 추출량이 지속적으로 증가됨에 따라 추출이 평형에 이르고 난 후에 분석을 수행하는 것은 쉽지 않은 것으로 추정되었다. 평형이 이루어지기 전 상태에서도, 풍선의 종류에 상관없이 아세톤이 첨가된 물 용매에 한시간 정도 용출한 후에 SPME를 도입하여 추출하였다. 추출한 시료를 GC/MS로 정량한 결과는 Table 3에 표시하였다. A-I에서 DEP와 DcHP가 각각 0.33, 0.11  $\mu\text{g/g}$ 씩 검출되었고, D-I에서는 DEP만이 0.37  $\mu\text{g/g}$  검출되었으며,

paste 상태의 시료인 E-I에서는 DBP가 126.4  $\mu\text{g/g}$  (Fig. 4)으로 다량 검출되었다. 같은 시료에 대해 강렬한 용출 조건(Soxxhlet 추출)에서의 분석도 수행하였으며, 이러한 경우 거의 모든 시료에서 다량의 가소제가 검출되었다(not shown).

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여, SPME 추출법은 물 용매에 녹아 있는 미량의 프탈레이트 및 adipate 가소제의 추출법

으로 아주 간편하고 편리한 방법이라는 것이 증명되었다. 특히, 간편한 추출방법에도 불구하고, 분석결과의 재현성 및 직선성에서 아주 좋은 결과를 보여주었다.

Soxhlet 추출법과 같은 아주 강렬한 용출 조건 대신 비교적 약한 조건을 사용하여 풍선에서의 가소제를 추출하게 된 이유는 가능한 한 아이들이 풍선을 가지고 놀 때의 조건을 고려하여 아이들이 가소제에 노출되는 정도를 평가하려고 하였기 때문이다. 이러한 약한 추출조건에서도 중국산 제품에서는 다량의 DBP가 용출되는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 제품은 적어도 아이들이 환경호르몬에 노출되는 것을 최소화하기 위해서라도 수입이 규제되어야한다고 판단되어진다. 더 나아가서는 인체에 유해하지 않은 대체 가소제의 개발이 시급하다고 할 수 있다.

#### 참고문헌

1. A. Penalver, E. Pocrull and R. M. Marce, *J. of Chro-*

- matography A*, **872**, 191-201 (2000).
2. B. Denis and G. M. Lacroix, *Food Additives and contaminants*, **12**(1), 129-151 (1995).
3. M. L. Marin, J. Lopez and A. Jimenez, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **60**, 68-73 (1998).
4. C. F. Wilkinson and J. C. Lamb, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **30**, 140-155 (1999).
5. O. W. Lau and S. K. Wong, *J. of Chromatography A*, **737**, 338-342 (1996).
6. M. Castillo and D. Barcelo, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **18**(1), 26-36 (1999).
7. S. Jara, C. Lysebo and E. Lundanes, *Analytica Chimica Acta*, **407**, 165-171 (2000).
8. M. T. Kelly and M. Larroque, *J. of Chromatography A*, **841**, 177-185 (1999).
9. M. L. Marin, A. Jimenez and J. Vilaplana, *J. of Chromatography A*, **750**, 183-190 (1996).
10. M. L. Marin, A. Jimenez and J. Lopez, *J. of Supercritical Fluids*, **12**, 271-277 (1998).