

## 종이재 중의 Pentachlorophenol 정량 분석

한애란<sup>†</sup> · 박지혜 · 최형기 · 홍성엽\* · 한혜철\* · 조병묵\*\* · 오정수\*\*\*

기술표준원 생물환경표준과, \*서경대학교 화학과, \*\*강원대학교 제지공학과, \*\*\*동국대학교 산림자원학과  
(2004년 7월 26일 접수, 2004년 12월 9일 채택)

## Quantitative Analysis of Pentachlorophenol in Paper Products

Airan Hahn<sup>†</sup>, Jihye Park, Hyeongki Choi, Sungyeap Hong\*, Hyechul Han\*, Byoungmuk Jo\*\*, and Jungsoo Oh\*\*\*

Biotechnology & Environment Standards Division, Agency for Technology and Standards, Gyunggido 427-716, Korea

\*Department of Applied Chemistry, Seokyeong University, Seoul 136-704, Korea

\*\*Department of Paper Science & Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

\*\*\*Department of Forest Resources, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received July 26, 2004; accepted December 9, 2004)

Pentachlorophenol (PCP)은 독성이 강한 발암성 물질로 미국환경청(Environmental Protection Agency, USA)이 정한 대표적인 환경호르몬이다. 본 연구에서는 종이 중에 함유된 극미량의 PCP 측정을 목적으로 하였다. 종이의 전처리는 고상추출법(SPE)을 이용하였고 분석을 위해 PCP를 유도체화시켜 gas chromatography/mass spectroscopy-selected ion monitoring (GC/MS-SIM)으로 분석하였다. GC/MS-SIM의 분석 결과 실릴화 PCP의 분석감도가 증가되었다. 본 실험에서는 실험군으로 사무용지와 벽지를 사용하였다.

Pentachlorophenol (PCP) is a representative compound of chlorophenol derivatives which are especially toxic and potentially carcinogenic compounds in the priority pollutant list of the EPA (Environmental Protection Agency, USA). The aim of this study was to investigate an analysis method of PCP in infinitesimal quantity retained in paper. PCP in paper was pretreated by solid phase extraction (SPE) in a phenyl cartridge. The extracted sample was acetylated or silylated and analyzed with GC/MS-SIM. The detection sensitivity of silylated PCP was improved significantly when compared with those of PCP itself and acetylated PCP. As a test specimen, an office paper and a wallpaper were used.

**Keywords:** pentachlorophenol (PCP), paper, GC/MS-SIM, acetylation, silylation, solid phase extraction (SPE)

### 1. 서 론

현대사회를 살고 있는 우리는 세상에 태어나서부터 평생을 종이와 함께하며 살고 있다. 1인당 종이 소비량이 그 나라의 문화수준을 가름 하는 척도라고 까지 이야기하는 종이류의 소비는 IT산업의 발달로 대폭 감소되리라 예측하였으나, 오히려 복사용지, 키친타올, 냅킨 등의 생활용지, 일회용 식품용기포장재 등 생활의 편리성을 추구하는 현대인의 기호에 맞게 혹은 다양한 산업의 소재개발로 그 사용처는 점점 증가하고 있다. 생활용품으로의 종이류는 인체와 직접 접촉한다는 측면에서 그 안정성 여부가 다른 목적으로의 사용에 비해 더욱 중요하다 할 수 있다.

우리 생활과 함께하고 있는 종이류는 제조하는 공정에서 지중에 따라 각종 침가제 및 가공물질을 사용하게 된다. 펠프의 제조와 탈목 시에는 각종 중해약품 및 탈목약품이 사용되며 표백 공정에서는 염소계

및 산소계 약품 등이 사용된다. 또한 각종 기능성 약품, 공정조절 약품, 후처리를 위한 코팅 물질 및 인쇄시 인쇄잉크에 포함되는 다량의 화학물질 등이 사용된다.

위에서 설명한 것처럼, 여러 생성공정을 거쳐 생성된 종이류는 비의도적으로 합성된, polychlorinated biphenyls (PCBs), pentachlorophenol (PCP), 포름알데하يد, 형광증백제, 수온·납·카드뮴 등 내분비계장애물질이라 불리는 극미량의 인체유해물질을 함유하게 된다. 이러한 물질들은 국소자극과 전신장애의 원인이 되기도 하며, 면역체계의 결함, 간과 신장의 손상, 혈액학적 이상과 생식기능의 장애 등을 일으킬 수 있다[1,2]. 이중 PCP는 미국환경청(US-EPA), 세계야생생물보호기금(WWF, world wide fund) 등의 내분비계장애물질 목록에 있는 클로로페놀류계 중 가장 독성이 강한 대표적인 발암성물질로 자체 독성뿐 아니라 dioxins의 전구체로 작용하기 때문에 그 위험성은 더욱 심각한 것으로 알려져 있다[1]. PCP에 대한 독성과 환경물질 중의 PCP를 추출하는 전처리방법은 시료에 따라 다양한 방법들이 제안되어[3-5], 여러 전문기관에서 연구하고 있으나 종이류 전반에 관한 PCP 측정방법

† 주 저자(e-mail: airan@ats.go.kr)

에 대한 연구는 아직 초기단계이다[6-8].

본 실험에서는 Maria Llompart 등의 논문[9]에서 제시한 방법을 이용하여 표준물질의 유도체를 합성하여 분석하였다. GC는 phenol계 화합물의 분석에 있어서 가장 많이 사용되는 분석방법이나 GC column의 사용이 진행될수록 화합물의 높은 극성 때문에, 피크(peak)가 넓고, 꼬리(tail)가 생기게 된다. 이것을 막기 위한 방법이 유도체화로 carbonate 혹은 hydrogen carbonate 수용액상에서 acetic anhydride로 phenol을 아세틸화하여 극성이 낮은 화합물로 전환하여주는 방법이다[9,10]. GC나 HPLC 또는 GC/MS 분석의 경우 hydroxyl, amino, carboxylic acid, 혹은 반응성 carbonyl 작용기를 가지는 화합물을 분석하기 위하여 적당한 유도체가 필요하다[11].

본 연구에서는 종이류 전반에 관한 PCP 측정방법을 확립하고자 우선 PCP 표준물질과 유도체화된 표준물질을 분석하였으며, 사무용지와 벽지에 함유된 PCP 함량을 GC/MS-SIM을 이용하여 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 공시재료

본 실험에서는 평량 75 g/m<sup>2</sup>의 사무용지 및 평량 155 g/m<sup>2</sup>의 벽지를 공시재료로 사용하였다.

### 2.2. 시약

본 실험에서 사용된 표준물질 PCP 및 내부표준물질 TCP는 Supelco사의 neat standard이다. 유도체 시약으로는 Aldrich사의 acetic anhydride 및 *N,O*-bis(trimethylsilyl)acetamide를 별도의 경제 없이 사용하였다. Methanol, *n*-hexane 및 acetone은 EM Science사의 analysis grade를 사용하였고, 그 밖의 시약도 analysis grade로 사용하였다.

### 2.3. 기기

분석에 사용한 GC/MS는 영국 KRATOS사의 것으로 double focusing type, mass range 2~4000 amu, resolution 10000, 진공  $10^{-5}$  ~  $10^{-6}$  torr였다.

### 2.4. 실험방법

#### 2.4.1. 표준용액 및 내부표준용액 제조

표준물질 PCP 및 내부표준물질 TCP는 methanol에 녹여 사용하였다.

#### 2.4.2. 표준검량용액 제조

검량은 내부표준방법을 적용하였으며 10, 40, 100, 400, 1000 ng/mL 5개의 검량 용액을 제조하여 실험하였다.

#### 2.4.3. 검량을 위한 표준용액의 유도체화

##### 2.4.3.1. 아세틸화

0.1 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액 35 mL를 5개의 50 mL 삼각 플라스크에 각각 넣고 2 µg/mL 내부표준용액을 5개의 각 삼각플라스크에 200 µL씩 첨가한다. 10 µg/mL PCP 표준용액을 상대적으로 첨가하여 최종농도 10, 40, 100, 400, 1000 ng/mL 5구간의 PCP 표준검량용액으로 제조한다. 이 5구간의 표준검량용액에 5 mL hexane과 1 mL acetic anhydride를 첨가하여 약 3 min간 가스 방출이 멈출 때까지 흔든다. 수용충을 제거하고 유기층을 취해 sodium sulphate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)으로 유기층의 수분을 제거한 후 GC/MS로 분석하였다.

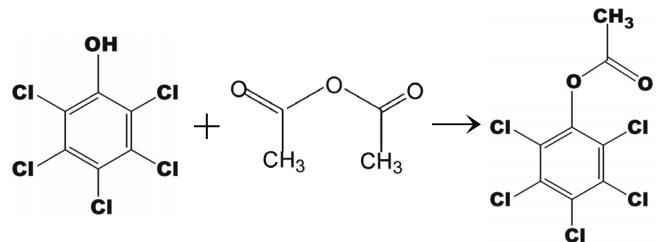


Figure 1. Scheme for the acetylation of PCP.

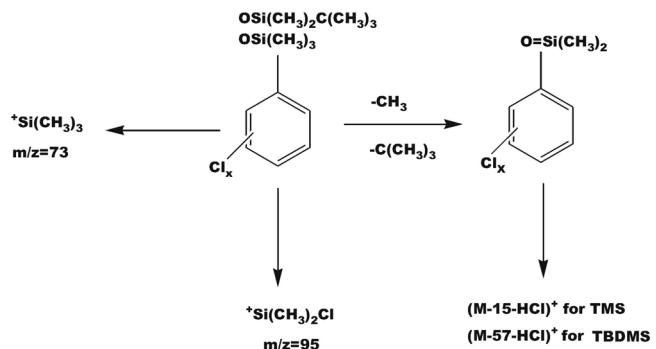


Figure 2. Scheme for the silylation of PCP.

#### 2.4.3.2. 실릴화

1 mL의 10, 40, 100, 400, 1000 ng/mL 농도의 표준검량용액을 만든다. 이 5구간의 표준용액에 *N,O*-bis(trimethylsilyl)acetamide 200 µL를 첨가하여 1 h 이상 반응시켜 실릴화시켰다.

#### 2.4.4. 종이 전처리

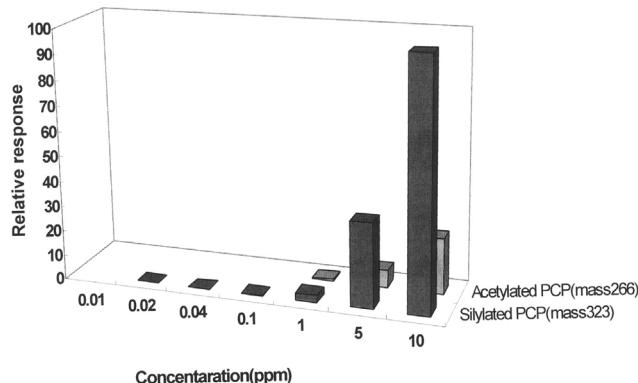
종이 내 PCP 추출을 위해 다음의 전처리 과정을 행하였다. 시료를 1 cm<sup>2</sup>이나 2 cm<sup>2</sup> 크기로 찢어 100 g을 칭량한 후 80±2 °C 내의 water bath에서 2 h 동안 교반하면서 용출하였다. 용출 후 용출물을 filtering하고 80 °C의 물을 사용해 세정하였다. Filtering한 수용액상의 용출물을 volumetric flask로 옮겨 23±2 °C로 냉각시켰다. 냉각된 용출물을 내부 표준용액 200 µL를 첨가하고, 1 mL의 황산으로 산성화시켰다. 이 수용액상의 용출물을 SPE하기 위하여 먼저 phenyl cartridge column을 methanol 2 mL와 0.1 M HCl로 칸디셔닝하였다. 10~15 mmHg의 진공 하에 유속 조절 밸브를 조정하면서 산성화시킨 수용액상의 용출물을 2 mL/min에서 3 mL/min으로 column안으로 흘려주어 용출물질을 phenyl cartridge column 내에 놓축시켰다. 그 후에, 5 mL의 3 차 중류수로 column을 헹구고 suction하여 건조시켰다. SPE 장치 내에 35 mL의 0.1 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액이 들어 있는 50 mL 삼각 플라스크를 넣은 뒤, column에 2.5 mL hexane을 부어 column 끝에 hexane 첫 방울이 떨어진 다음 2 min 정도 유속을 멈춘 뒤에 용리하였고, 2.5 mL의 hexane을 더 부어 용리하였다. 용리가 끝난 뒤 삼각 플라스크를 3 min 동안 흔들고 1 mL acetic anhydride를 첨가한 뒤 가스 방출이 안정화될 때까지 흔들었다. 그 후에 hexane 충을 삼각 플라스크의 neck에 도달할 때까지 중류수를 넣어 피펫으로 hexane 충을 뽑아내었다.

#### 2.4.5. 분석

GC/MS의 PCP 분석 조건은 Table 1과 같다.

**Table 1. Analysis Conditions of GC/MS**

Gas chromatograph	Analysis condition
Splitless injection	1 $\mu$ L
Injector temperature	250 $^{\circ}$ C
Carrier gas	1 mL/min, He gas
Temperature programme	60~180 $^{\circ}$ C at 20 $^{\circ}$ C/min, 180 $^{\circ}$ C for 2 min, 180~200 $^{\circ}$ C at 2 $^{\circ}$ C/min, and 200 $^{\circ}$ C for 1 min.

**Figure 3. Effects of acetylation and silylation of PCP on the response of GC/MS.**

### 3. 결과 및 고찰

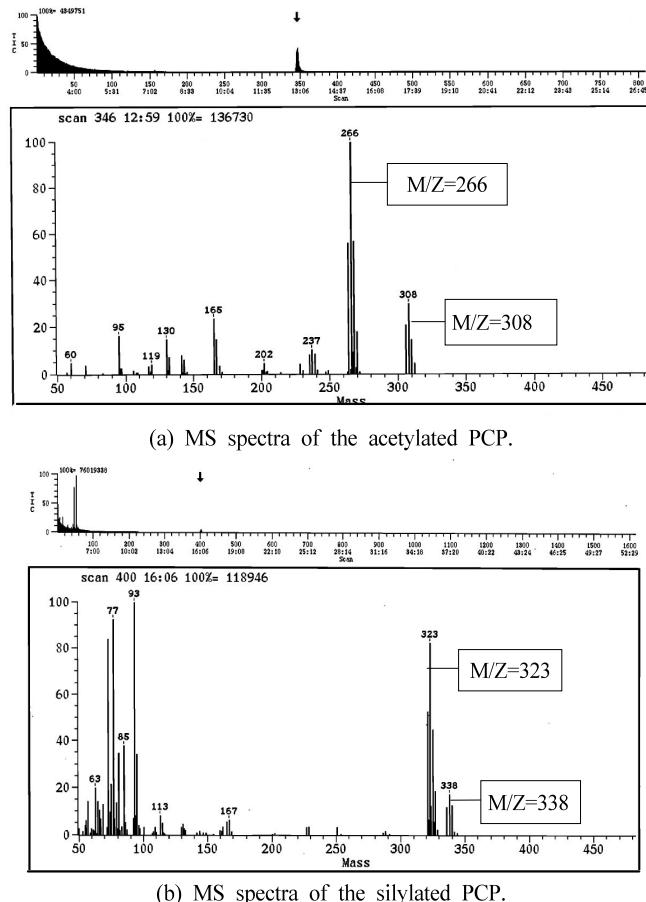
#### 3.1. 유도체화 반응

PCP는 분자 내에 극성기를 포함하고 있기 때문에 GC에 직접 주입하게 되면 시료 주입구 및 컬럼에서의 머무름 시간이 길어진다. 따라서 봉우리의 떠넓어짐 및 고리끌기 현상이 심해져 분리도가 감소하는 동시에 검출감도가 낮아지거나 경우에 따라서는 검출을 할 수 없게 된다. 이와 같은 이유 때문에 GC 분석을 위해서 PCP의 히드록시기(hydroxyl group)를 활발성이 높은 유도체로 전환시키는 과정이 선행되어야 한다. 본 연구에서는 분리도 향상 뿐만 아니라 ng/mL 수준 이하의 극미량까지 검출한계를 낮추기 위하여 아세틸화와 실릴화를 적용한 후 분석하였다.

아세틸화 유도체화 반응은 다음 Figure 1과 같이 PCP의 하이드록시기와 아세트산 무수물이 반응하여 에스테르 유도체를 형성하는 과정이며 실릴화 유도체화 반응은 다음 Figure 2와 같이 PCP의 하이드록시기가 *N,O*-bis(trimethylsilyl)acetamide과의 친핵성 치환반응으로 실릴에테르 유도체를 형성하는 과정이다.

#### 3.2. PCP 표준물질 및 유도체 간의 감도 비교

PCP 표준물질 및 유도체 간의 감도 비교를 위하여 표준용액 50 ppm, 아세틸화한 PCP 검량용액 20 ppm 및 실릴화한 PCP 검량용액 20 ppm으로 GC/MS 분석을 하였다. PCP 표준용액과 아세틸화한 PCP 유도체를 GC/MS로 분석한 결과 PCP 표준물질의 감응보다 PCP 유도체의 감응이 약 20배 정도 높았다. 이의 결과를 통해 GC로 폐놀류를 분석할 경우, 대칭인 피크모양과 일관된 감응을 나타내기 위하여 유도체화가 중요한 요인이라는 것을 확인할 수 있었다. 또한 유도체간 감도 비교 결과를 Figure 3에 나타내었다. 이에 따르면 동일한 농도조건의 경우 실릴화 PCP 유도체가 높은 감도를 나타내는 것을 알 수 있으며, 10~20 ppb의 극미량 농도까지 검출 가능하였다.

**Figure 4. MS spectra of the derivatives of PCP.**

#### 3.3. 검출용 이온값 및 머무름 시간 확인

종이에 함유되어 있는 PCP의 경우 그 양이 극히 소량이기 때문에 극미량의 농도를 검출하기 위한 GC/MS SIM mode 분석이 필요하며, 이를 위해서는 유도체의 MS spectra를 쪼개 검출용 이온( $m/z$ ) 및 RT(retention time)를 정하는 것이 선행되어야 한다. Figure 4에 PCP 유도체의 MS spectra를 나타내었다. 이의 결과로 검출용 이온은 아세틸화 유도체의 경우 266( $m/z$ ), 308( $m/z$ )로 정하였으며, 실릴화 유도체는 323( $m/z$ ), 338( $m/z$ )로 정하였다.

#### 3.4. PCP 유도체의 검량곡선

Figure 5 및 Figure 6은 5 ppm의 아세틸화 및 실릴화 PCP에 대한 GC/MS-SIM 분석 결과이며 Figure 7은 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 1, 5, 10 ppm의 PCP 유도체 검량곡선을 나타낸 것이다. 결과에 따르면 아세틸화 PCP 유도체의 감응은 실릴화 PCP 유도체에 비하여 상대적으로 낮아 40 ppb 이상의 농도여야 GC/MS-SIM에 대한 감응이 나타났다. 또한 실릴화 유도체의 경우 10 ppb에 대한 검출감응은 미미하게 나타났으나 노이즈와의 구별이 명확하지 않아 나타내지 않았으며 20 ppb 이상의 농도에서는 가능하였다.

#### 3.5. 종이내 PCP 분석

종이재 내 PCP 분석을 위하여 위의 방법을 통해 정성 및 정량분석을 하였다. 분석에 사용된 종이재는 복사용지와 벽지로 그 결과는 Figure 8과 9에 나타내었다. Chromatogram에 나타나 있는 3개의 peak

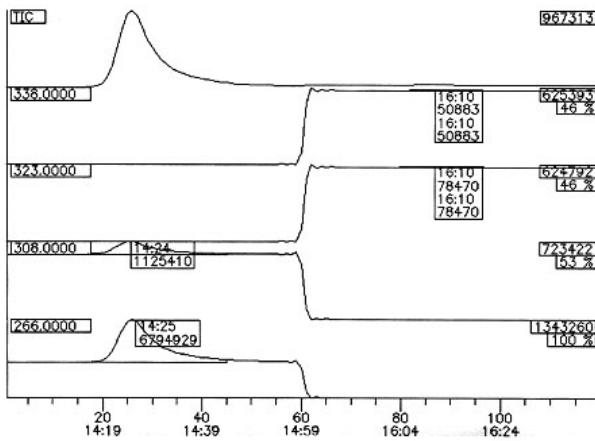


Figure 5. GC/MS-SIM chromatogram of 5 ppm acetylated PCP.

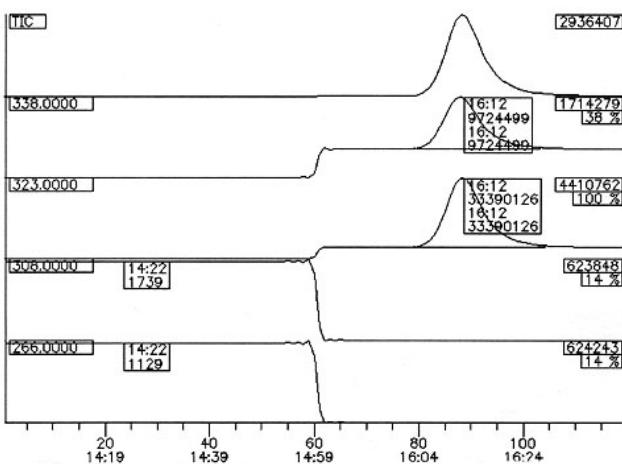


Figure 6. GC/MS-SIM chromatogram of 5 ppm silylated PCP.

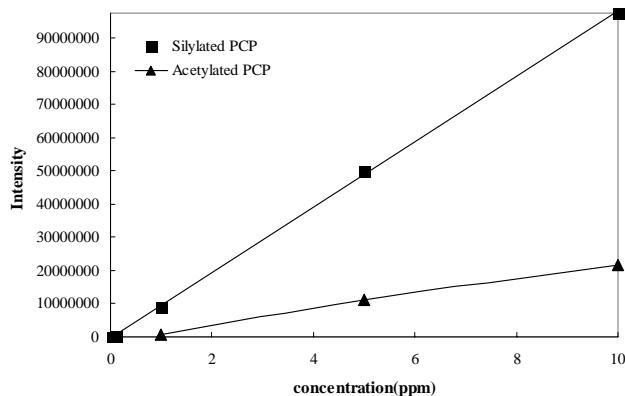


Figure 7. Calibration curves of silylated PCP and acetylated PCP.

증 맨 위의 TIC는 total ion chromatogram으로 266, 308 두 이온 모두의 검출을 합한 chromatogram을 보여주는 것이며 아래의 두 chromatogram은 266(m/z), 308(m/z) 각각의 검출 결과를 보여주는 것으로 본 실험의 결과 PCP가 검출되지 않았음을 확인할 수 있었다.

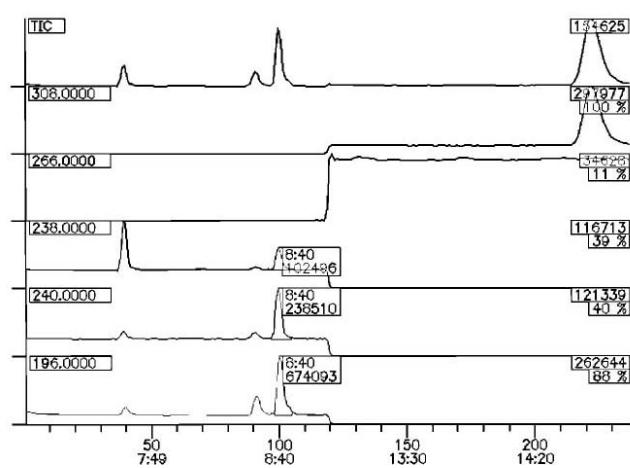


Figure 8. SIM chromatogram of PCP in a wallpaper.

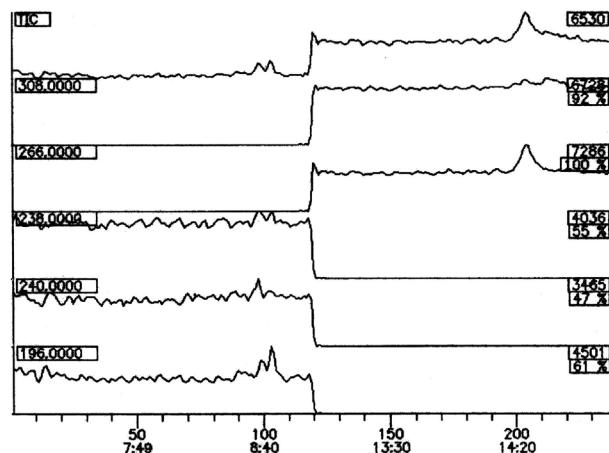


Figure 9. SIM chromatogram of PCP in an office paper.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 종이에 함유되어 있을 것으로 추측된 내분비계장애물질 PCP 측정을 위해 전처리, 추출 및 분석을 시도하였다. 극미량의 농도 검출을 위하여 GC/MS-SIM을 이용하여 분석하였으며, 이를 위하여 표준물질의 MS spectra를 찍어 검출용 이온화(m/z) 및 머무름 시간(retention time)을 측정하였다. 검출 감도를 높이기 위하여 PCP를 아세틸화와 실릴화시켰다.

(1) PCP 표준물질은 유도체화 하지 않은 경우와 유도체한 경우 GC/MS로 비교 분석한 결과 유도체화한 경우의 감도가 20배 정도 높아졌으며 유도체간의 감도를 비교한 결과 실릴화 PCP가 상대 감도가 높아 20 ppb까지 측정 가능하였다.

(2) 종이 중에 함유된 PCP 측정을 위한 GC/MS-SIM 분석 결과는 본 연구에서 사용한 벽지와 사무용지 모두 PCP 함유량이 20 ppb 미만이거나 불포함되었음을 나타낸다.

(3) 향후 연구에서는 인간의 생활에서 큰 부분을 차지하고 있는 종이류의 안정성을 확보하기 위하여 다양한 제품군의 실험을 통해 PCP의 종이체 잔류 여부를 확인해야 할 것이다.

## 참 고 문 헌

1. 한국소비자보호원, 내분비계장애물질의 평가 연구용역 보고서, 기술표준원 (2001).
2. 씨스캡닷컴(주), 한국정밀화학총람, 1124 (2002).
3. A. Ribeiro, *J. Chromatogr. A*, **975**, 267 (2002).
4. M. P. Llompart, R. A. Lorenzo, R. Cela, K. Li, J. M. R. Belenger, and J. R. J. Pare, *J. Chromatogr. A*, **774**, 243 (1997).
5. L. J. Fitzpatrick, J. R. Dean, M. N. I. Comber, K. Harradine, K. P. Evans, and S. Pear Son, *J. Chromatogr. A*, **873**, 287 (2000).
6. C. Sharma, S. Mohanty, S. Kumar, and N. J. Rao, The Japan Society for analytical Chemistry, **15**, 1115 (1999)
7. R. Becker, H. G. Buge, and T. Win, *J. Chemosphere*, **47**, 1001 (2002)
8. M. Ali and T. R. Sreekrishna, *Adv. Environ. Res.*, **5**, 175 (2001)
9. M. Llompart, *J. Chromatogr. A*, **963**, 17 (2002).
10. J. J. Sun and J. S. Fritz, *J. Chromatogr.*, **522**, 95 (1990).
11. A. H. Neilson, Organic chemicals, Lewis, USA (2000).