

환경대기 중 프탈레이트 화합물의 농도 측정 (I) - 측정방법 평가와 현장 적용 -

Determination of Phthalates Compounds in the Ambient Atmosphere (I) - Evaluation of a Measurement Method and its Application to a Field Study -

황윤정 · 박영화 · 서영교 · 서광교 · 백성옥[†]
Yoon-Jung Hwang · Young-Hwa Park · Young-Kyo Seo · Gwang-Kyo Seo · Sung-Ok Baek[†]

영남대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

(2010년 3월 17일 접수, 2010년 4월 27일 채택)

ABSTRACT : Phthalate compounds are widely used as plasticizers in polyvinyl chloride (PVC) resins and other industrial consumer products, and some of them are known to be endocrine disruptors. In Korea, a number of studies have been carried out for the measurement of phthalates in consumer products and drinking water. However, no data are available for those compounds in the ambient air where the general public are routinely exposed. In this study, we evaluated sampling and analytical methods for the determination of phthalates in the ambient atmosphere. A wide range of phthalates compounds were included in the target analytes, which are dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), di-n-butyl phthalate (DBP), butyl benzyl phthalate (BBP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), and di-n-octyl phthalate (DOP). Most of samples were collected using a high volume sampler with a PUF/XAD-2 column/quartz fiber filter and then analyzed by GC/MS. Some of samples were simultaneously collected on XAD-2 using a low-volume sampler, together with high-volume samples. The analytical method applied in this study showed good repeatability and linearity. Quantitative detection limits were estimated from 0.60 to 17.84 ng/m³ in air, depending on individual compounds. The field measurements were carried out at 3 sites located in Sihwa- Banwall industrial areas and a suburban area from January 2007 to November 2007. From the field experiments, DEHP, DMP and DBP appeared to be the most abundant compounds in the ambient air. It was also found that DMP, DEP and DBP were mainly distributed in the vapor phase, while BBP, DEHP and DOP were predominantly associated with the particulate phase. The concentrations of DEHP and DMP in the industrial areas ranged from 45.7 to 1,012.7 ng/m³ and from 7.7 to 375.1 ng/m³, respectively. Overall, the high-volume sampling method was demonstrated to be superior to the low-volume method for the determination of phthalates in the ambient atmosphere.

Key Words : Phthalates, Ambient air, Endocrine disruptor, GC/MS

요약 : 프탈레이트 화합물은 PVC 수지 등의 가소제로 널리 사용되며, 내분비계장애 및 돌연변이를 유발하는 물질로서 이에 대한 독성은 널리 알려져 있다. 우리나라에서는 소비자용품이나 음용수에서의 프탈레이트 화합물에 대한 측정 사례는 찾아볼 수 있으나, 대기환경분야에서의 측정사례는 전무한 실정이다. 본 연구에서는 환경대기 중의 프탈레이트 화합물을 측정하기 위해 고용량샘플러로 시료를 채취한 후 속슬릿 장치로 추출하여 GC/MS로 분석하였다. 일부 시료에 대하여 저용량공기채취법과 고용량공기채취법을 동시에 적용하여 두 측정 결과를 비교 평가하였다. 분석대상 항목은 dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), di-n-butyl phthalate (DBP), butyl benzyl phthalate (BBP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 및 di-n-octyl phthalate (DOP) 등 6개 항목을 선정하였다. 입자상 시료 채취를 위해서는 석영섬유여지를 사용하였으며, 기체상 시료 채취에는 PUF/XAD-2를 사용하였다. 실험실 정도관리 평가 결과 표준시료에 대한 선형성과 재현성은 우수한 결과를 나타내었으며, 정량검출한계는 항목에 따라 대기 중 농도로 환산하여 0.60~17.84 ng/m³ 수준으로 추정되었다. 또한 실제 현장평가를 위해 2007년 1월과 6월에 시화반월공단 (정왕2동, 원시동)에서 측정한 결과 비교적 분자량이 작고 끓는점이 낮은 DMP, DEP, DBP는 기체상에 많이 존재하며, DBP 보다 분자량이 크고 끓는점이 높은 DEHP와 DOP는 입자상에 주로 존재하는 것으로 나타났다. DEHP는 45.7 ng/m³ ~ 1012.7 ng/m³, DMP는 7.7 ng/m³ ~ 375.1 ng/m³ 수준으로 검출되었다. 전반적으로 볼 때 환경대기 중의 프탈레이트 화합물 측정에는 고용량시료채취법이 저용량법보다 우수한 것으로 나타났다.

주제어 : 프탈레이트 화합물, 환경대기, 내분비계장애물질, GC/MS

[†]Corresponding author : E-mail : sobaek@yu.ac.kr Tel : 053-810-2544 Fax : 053-810-4624

1. 서론

최근 소득수준의 향상으로 삶의 질과 지속가능성을 고려한 소비생활 (LOHAS: Lifestyle of Health and Sustainability) 등 새로운 삶의 양식이 확산되면서 화학물질의 위해성에 대한 국민적 관심이 증대되고 있다. 특히 어린이 용품 및 식품 등에 의해 노출되는 프탈레이트 가소제와 내분비계 장애물질 등의 유해물질이 사회적 문제로 제기되면서, 유해화학물질로 인한 국민 건강 및 환경 피해에 대한 우려가 급속히 확산되고 있다.¹⁾

프탈레이트계 가소제란 polyvinylchloride (PVC), polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl acetates, cellulose, polyurethanes과 같은 폴리머를 유연하게 만들기 위해 첨가되는 물질로서 간, 신장, 심장, 폐, 혈액 등에 치명적인 손상을 주는 것으로 알려져 있다.^{2~5)} 이러한 프탈레이트 화합물에는 dimethylphthalate (DMP), diethylphthalate (DEP), di-n-butylphthalate (DBP), di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) 등 20여종의 물질이 있다. 이 가운데 DMP와 DEP는 cellulose acetate, butyrate와 같은 cellulose ester류의 플라스틱에 존재하며, DBP는 epoxy resin 및 cellulose esters에 사용된다. 또한 DEHP는 PVC 소재 제품인 장난감, 바닥재 등의 건축자재, 가구, 음식포장재, 의료 용기 (수액백, 혈액병 등) 등에 존재한다.^{3,4)}

환경부에서 발표한 “2002년도 화학물질 유통량 조사결과”에 의하면 DBP는 1998년 4,331톤에서 2002년에는 4,055톤으로 다소 감소하였으나 DEHP의 경우에는 1998년 144,357톤에서 2002년에는 272,346톤으로 약 2배 가까이 증가된 것으로 나타났다.⁶⁾ 또한 “화학물질 배출량조사 세부통계자료”에 의하면 DEHP의 대기배출량은 2003년 112,939 kg/년, 2004년 124,983 kg/년, 2005년 125,929 kg/년, 2006년 111,083 kg/년, 2007년 101,666 kg/년으로 2005년까지 매년 증가하다가 이후부터 감소된 실정이다.⁷⁾

쥐, 토끼와 같은 설치류를 이용한 동물실험에서 프탈레이트 화합물은 항에스트로젠 작용을 하여 내분비계장애 및 돌연변이를 유발하는 물질로 의심되었으며,^{2,8,9)} WHO 산하의 IARC에서는 Group 3으로 분류하였다.¹⁰⁾ 유럽연합 (EU)에서는 1999년부터 영유아 장난감 등에 사용을 금지하기 시작하여 점차적으로 사용금지 범위를 넓혀가고 있으며, 일본에서도 2001년부터 유럽연합의 규정을 채택하였다.

이러한 프탈레이트 화합물은 제조과정, 사용 중, 사용 후 매립과정에서 환경으로 방출되며, 독일의 한 연구에 의하면

가정용 폐기물 중에 존재하는 프탈레이트 중의 90% 이상이 PVC 가소제인 DEHP인 것으로 보고되었다.¹¹⁾ 이러한 가소제는 증발작용을 통해 모체로부터 떨어져 나와 공기 중으로 방출될 수 있으며, 프탈레이트의 배출계수는 온도에 따라 증가하는 것으로 나타났다.^{12,13)}

대기 중으로 유입된 프탈레이트는 가스상 또는 입자상으로 재분배되거나 산화, 광분해 작용과 같은 제거 메커니즘을 거쳐 습식건식으로 침적된다. 증기화와 침전은 동시에 일어나며, 이들의 평형관계는 풍속, 기온, 증기압, 수압, 수증 용해도와 같은 화합물들의 물리화학적 특성 및 여러 요인에 의해 결정된다. 침전물이 낙하하는 동안 오염물질은 강우와 습식침적 등에 의해 대기 중에서 제거된다.^{2,4)}

DEHP는 많은 생산량에 비해 대기 중 농도가 그리 높지 않은데 이는 대기 중에서의 반감기와 관련이 있으며, DBP의 반감기가 약 3일인 것에 반해 DEHP의 반감기는 약 1일로 보고되었다.^{2,14)} 스웨덴에서는 DEHP 소비량이 DBP 보다 10배 정도나 많음에도 불구하고 DBP와 DEHP의 대기 중 농도 및 강하침적량은 유사하게 나타난 것으로 보고되었다.^{2,15)}

미국 EPA에서는 환경대기 중에 존재하는 프탈레이트 화합물의 측정 방법을 제시하고 있지 않으며, OSHA Method 104에서는 고농도 시료에 대한 방법을 제시하고 있다.⁵⁾ DBP, DEHP 측정을 위한 이 방법은 OVS-Tenax 흡착관으로 시료를 채취한 후 톨루엔으로 용매 추출하여 GC-FID로 분석하는 방법이다. 그러나 정량한계는 DBP 34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, DEHP 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 높아 작업장 환경이 아닌 환경대기 시료에 적용하기는 곤란한 방법이다.

작업장이 아닌 환경대기 중 프탈레이트 화합물의 분석 사례를 살펴보면 대부분 반휘발성 화합물 측정에 주로 이용되는 필터와 흡착제(PUF 혹은 XAD-2)를 조합한 장치를 사용하여 입자상과 기체상으로 분리하여 채취하며, 약 500~700 m^3 의 공기를 채취한다. 이후 soxhlet 장치로 시료를 추출한 후 GC/MS 또는 GC/ECD로 분석하며, 정량한계는 GC/MS를 사용한 Xie 등의 연구^{16,17)}에서는 0.01~0.34 ng/m^3 , GC-ECD를 사용한 Teil 등의 연구²⁾에서는 0.025~0.075 ng/m^3 수준으로 보고되었다.

PM_{2.5} 고용량시료채취기를 사용하여 입자상 프탈레이트를 측정하는 연구 (초음파 용매 추출 후 GC/MS로 분석)¹²⁾ 및 실내공기 중의 알킬페놀, 프탈레이트류, PAH, PCB 등을 측정하는 연구¹⁸⁾도 보고되었다. Rudel 등에 의한 연구¹⁸⁾에서는 실내공기 중의 프탈레이트 측정을 위해 25 mm Quartz Fiber Filter/XAD-2/PUF 장치를 사용하여 24시간 동안 10~14 m^3 의 공기를 채취하였다. 이후 soxhlet 장치로 추출하여

GC/MS로 분석한 결과 MRL (method reporting limit)은 2~75 ng/m³으로 항목에 따라 큰 차이를 나타내었다.

이러한 필터/흡착제를 사용하는 방법 이외에 흡착튜브 (Tenax TA)/열탈착/GC/MS 방법 및 Sep-Pak Cartridge/용매추출/GC/MS 방법이 보고되었다. DBP 측정을 위한 흡착튜브 (Tenax TA)/열탈착/GC/MS 방법은 정량한계가 약 20 ng/m³으로 나타났으며, 실제 환경대기가 아닌 plant chamber를 만들어 모의실험에 적용하였다.¹⁹⁾ 또한 Toda 등에 의한 연구²⁰⁾에서는 Waters Sep-Pak PS Air Cartridge를 사용하여 약 3 m³의 공기를 채취하여 아세톤으로 시료를 용출한 후 GC/MS로 분석하였다. 이 방법은 Filter/흡착제를 사용하는 방법에 비해 전처리 등의 실험방법이 간단하다는 장점은 있으나 정량한계가 약 100 ng/m³으로 매우 높아 환경 대기 시료에 적용하기에는 부적절한 것으로 보인다.

국내와는 달리 국외의 경우 환경대기 중에서 프탈레이트 화합물을 측정하는 사례는 적지 않다. Xie 등^{16,17)}은 해양환경인 북해 (2004년 2~3월에 배 갑판에서 시료채취)와 독일의 교외지역에 위치한 GKSS 연구센터 (지상 5 m에서 시료채취)에서 프탈레이트를 측정하였으며, 그 결과 타 항목에 비해 di-isobutyl Phthalate(DiBP), DBP, DEHP, DEP가 높게 검출되었다. 또한 DOP는 대부분 MDL보다 낮게, BBP는 미량으로 검출되었다. GKSS 연구센터에서 검출된 시료 중 DiBP의 기체상, 입자상 평균 농도는 각각 1.27 ng/m³ (0.31~2.77 ng/m³), 1.45 ng/m³ (0.066~3.75 ng/m³), DBP의 기체상, 입자상 평균 농도는 각각 0.88 ng/m³ (0.13~1.97 ng/m³), 2.19 ng/m³ (0.078~6.85 ng/m³)으로 검출되었으며, DEHP의 기체상, 입자상 평균 농도는 각각 0.098 ng/m³ (0.046~0.16 ng/m³), 1.03 ng/m³ (0.70~1.37 ng/m³)으로 측정되었다. 해양환경 시료인 북해에서 측정된 DBP의 기체상, 입자상 평균 농도는 각각 0.53 ng/m³ (0.17~1.1 ng/m³), 0.53 ng/m³ (0.32~1.0 ng/m³)으로 나타났으며, DEHP의 기체상, 입자상 평균 농도는 각각 0.29 ng/m³ (0.22~0.36 ng/m³), 1.0 ng/m³ (0.95~1.1 ng/m³)으로 나타났다. 또한 입자상 프탈레이트 농도가 기체상 보다 더 높게 나타났으며, 북해 시료에 비해 GKSS 연구센터 시료 중의 입자상 농도 비율이 약 7~20% 정도 더 높은 것으로 조사되었다.

파리의 도심지역 (지상 20 m 높이의 학교 옥상에서 2002년 5월~2003년 4월에 시료채취)에서 6종류의 프탈레이트를 측정하는 연구에서는 DBP, DEHP, DEP 순으로 높게 검출되었다.²⁾ DBP의 기체상, 입자상 평균 농도는 각각 21.9 ng/

m³ (2.9~59.3 ng/m³), 1.9 ng/m³ (0.6~4.6 ng/m³)으로 검출되었으며, DEHP의 기체상, 입자상 평균 농도는 각각 13.2 ng/m³ (3.4~25.7 ng/m³), 5.4 ng/m³ (2.4~10.4 ng/m³)으로 측정되었다. 따라서 교외지역에서 측정된 Xie 등의 연구¹⁶⁾에 비해 매우 높게 나타나 도심지역이 교외지역에 비해 많이 오염되어 있음을 알 수 있다. 또한 총 농도 중 기체상 농도가 차지하는 부분은 64.9~93.8%로 매우 높게 나타나 Xie 등에 의한 연구¹⁶⁾와는 상반된 양상을 나타내었다.

Wang 등에 의한 연구¹²⁾에서는 중국의 대도시인 난징 (난징대학교 3층 건물 옥상)에서 2004년 여름과 겨울철에 PM_{2.5} 중의 DiBP, DBP, DEHP 3종류를 측정하였으며, 그 결과 DiBP는 1.0~49 ng/m³, DBP 1.8~89 ng/m³, DEHP 25~333 ng/m³ 범위로 검출되어 DEHP가 전체 프탈레이트 중 50% 이상을 차지하는 것으로 나타났다. 또한 겨울철에 비해 여름철에 높은 농도를 나타내었으며, 각 화합물 간의 상관관계를 분석한 결과 DiBP와 DBP는 좋은 선형성을 가지는 것으로 나타나 ($r^2 = 0.86, p > 0.01$) 이들의 공통 배출원이 존재하는 것으로 추정되었다. 난징의 경우에는 위에서 언급한 독일, 파리 등의 타 도시에 비해 입자상 프탈레이트 측정 농도가 매우 높은 수준이어서 지역 주민의 건강에 잠재적 위험요소로 작용할 가능성이 있을 것으로 추정되었다.

가정집 실내공기 중에 존재하는 프탈레이트를 측정하는 연구¹⁸⁾에서는 (1999년 6월~2001년 9월에 미국 Cape Cod에 있는 가정집 60가구를 대상으로 두 번씩 측정) 분석대상물질 9종류 가운데 DEP, DBP, BBP 순으로 높게 검출되었으며, 이들 화합물의 90th% 농도는 각각 1,560 ng/m³, 426 ng/m³, 68 ng/m³으로 나타났다. 또한 먼지 중에는 DEHP, BBP가 많은 것으로 나타났으며, 각각의 90th% 농도는 854 µg/g, 277 µg/g으로 측정되었다.

이상의 결과에서 여러 종류의 프탈레이트 화합물 가운데 대기 중에는 DEHP가 큰 부분을 차지하고 있으며, 해양환경 및 교외지역에 비해 도심지역이 더 심각하게 오염되어 있음을 알 수 있다. 또한 현대 도시인의 생활 패턴 및 보건학적 영향을 감안할 때 실내공기 중에 존재하는 프탈레이트 화합물에 대한 모니터링 역시 환경대기 중에서의 측정과 더불어 진행되어야 할 과제이며, 이를 위해서는 분석방법의 개선이 무엇보다 절실히 요구된다고 할 수 있다.

그러나 국내에서는 프탈레이트 화합물의 측정과 관련하여 폐수, 먹는 샘물과 같은 수계 및 화장품, 용기, 대사산물 중의 농도를 측정하여 인체 노출정도를 파악한 연구^{21~25)}는 보고되었으나 대기 중에서의 측정 사례는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 환경대기 중에 저 농도로 존재하는 프탈

레이트 화합물의 측정을 위한 적절한 방법을 제시하고자 하였으며 현장 적용에 앞서 정도관리 실험을 통해 시료채취와 분석방법의 타당성을 평가하였다. 또한 2007년 1월에서 11월 사이에 세 차례에 걸쳐 시화반월 국가산업단지과 교외지역 등 다양한 환경에서 실제 대기 중 농도를 측정함으로써 환경대기 중의 프탈레이트 화합물에 대한 분포 특성을 조사하고, 이에 대한 기초자료를 확보하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 분석대상 항목

본 연구에서는 DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DOP 등 총 6개 물질을 분석대상 항목으로 선정하였으며, 각 물질에 대한 물리·화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 외부표준물질 (External Standard, 이하 ES)은 EPA phthalate esters 6 mixture (Supelco, USA)를 사용하였으며, 표준용액 제조시 HPLC급 hexane을 사용하여 희석하였다. 대리표준물질 (Surrogate Standard, 이하 SS)로 DBP-d4 (dibutyl phthalate-d4, ChemService Inc.)와 DOP-d4 (di-n-octyl phthalate-d4, ChemService Inc.)를 내부표준물질 (Internal Standard, 이하 IS)로는 1PD (1-Phenyldodecane, Sigma Aldrich, USA)를 각각 사용하였다.

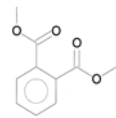
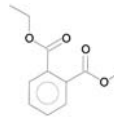
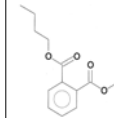
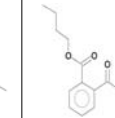
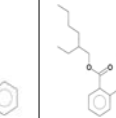
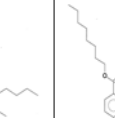
2.2. 현장 적용을 위한 시료채취 지점 및 기간

실제 환경대기 중에서의 프탈레이트 화합물 측정을 위해 서해안에 위치한 시화공단 내 공업지역인 정왕2동 (지원상가 27동 건물 옥상, 지상 약 10 m)과 반월공단 내 공업지역인 원시동 (원시동 대기측정소, 지상 약 10 m)에서 시료를 채취하였다. 또한 대조지역으로 교외지역인 경북 경산시에 위치한 영남대학교 (소재관 건물 옥상, 지상 약 20 m)를 선정하였다. 정왕2동의 시료채취 지점은 인근에 공단이 인접해 있고 주변에 왕복 6차선 도로가 있으나 교통량이 많지 않았으며, 원시동 역시 4차선 도로에 인접해 있으나 교통량이 그리 많지 않았다. 현장에서의 1차 측정은 겨울철인 2007년 1월 (2007년 1월 20일~1월 29일)에, 그리고 2차 측정은 여름철인 6월 (2007년 6월 17일~6월 26일)에 실시하였으며, 정왕2동과 원시동 두 지점에서 동시에 측정하였다. 3차 측정은 이들 측정자료와의 비교 목적으로 2007년 11월 (2007년 11월 17일~11월 20일)에 교외지역인 영남대학교에서 추가로 측정하였다.

2.3. 시료채취 방법

본 연구에서는 시료채취를 위해 고용량공기채취기를 이용한 방법을 주 시험법으로 적용하였으며, 이와 더불어 저용량 공기채취기를 이용한 방법도 함께 비교·평가하였다. 2007년 1월에 정왕2동과 원시동에서는 고용량공기채취기로만 시료

Table 1. Physico-chemical properties of target 6 phthalates

Property	dimethyl phthalate	diethyl phthalate	dibutyl phthalate	butyl benzyl phthalate	di(2-ethylhexyl) phthalate	di-n-octyl phthalate
Abbreviation	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
CAS No.	131-11-3	84-66-2	87-74-2	85-68-7	117-81-7	117-84-0
Formula	C ₆ H ₄ -1,2-(CO ₂ CH ₃) ₂	C ₆ H ₄ -1,2-(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₄ -1,2-[CO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃] ₂	2-[CH ₃ (CH ₂) ₃ O ₂ C]-C ₆ H ₄ CO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -1,2-[CO ₂ CH ₂ CH(C ₂ H ₅)-(CH ₂) ₃ CH ₃] ₂	C ₆ H ₄ [CO ₂ CH ₂ -(CH ₂) ₆ CH ₃] ₂
Molecular Weight	194.18	222.24	278.37	312.36	390.56	390.28
Density (g/ml at 25°C)	1.19	1.12	1.041	1.1	0.985	—
Solubility	soluble in benzene, ether, alcohol etc.	soluble in acetone, ether, benzene, alcohol etc.	soluble in acetone, ether, benzene, alcohol etc.	—	soluble in hexane, mineral oil etc.	soluble in benzene, ethanol, mineral oil etc.
Melting point (°C)	2	-3	-35	—	-50	—
Boiling point (°C at 1 atm)	282	298~299	340	—	384	—
Usage	Plasticizer	Plasticizer	Plasticizer	—	Plasticizer	—
Molecular structure						

* Aldrich 2005~2006; NIST web site

Table 2. Summary of high-volume and low-volume sampling methods

Method	High-volume method	Low-volume method
Sampler	high volume sampler	low volume sampler
Sampling media	particulate phase : quartz fiber filter vapour phase : PUF/XAD-2 column	particulate phase : quartz fiber filter vapour phase : XAD-2 column
Sampling vol.	950~300 m ³	50~30 m ³
Solvent	hexane : acetone (90 : 10% V/V)	hexane : acetone (90 : 10% V/V)
Standard	phthalate Esters 6 Mixture	phthalate Esters 6 Mixture
SS	DBP-d4, DOP-d4	DBP-d4, DOP-d4
IS	1-Phenyldodecane	1-Phenyldodecane
Dehumidify	using anhydrous sodium sulfate 1.5 g	using anhydrous sodium sulfate 1.5 g
Extraction	particulate phase : soxhlet 24 hr (4~6 cycle/hr) vapour phase : soxhlet 24 hr (2~3 cycle/hr)	particulate phase : soxhlet 24 hr (4~6 cycle/hr) vapour phase : ultrasonic 3 hr
Concentration	1 mL	1 mL
Analysis device	GC/MS	GC/MS

를 채취하였으며, 2007년 6월 원시동과 11월 영남대학교에 서는 고용량과 저용량공기채취기를 동시에 사용하여 시료를 채취하였다. 고용량채취방법과 저용량채취방법에 대한 대략 적인 사항은 Table 2에 나타내었다.

2.3.1. 고용량 공기채취 방법

본 연구에서는 대기 중의 입자상 프탈레이트와 기체상 프 탈레이트를 동시에 채취하기 위해 먼지 채취부 (filter) 뒤에 흡착제 cartridge (∅=2.5 inch, H=5 inch)가 설치되어 있 는 PS-1 PUF sampler (Andersen Instruments Inc. USA, 이하 PS-1 sampler)를 사용하였다. 시료채취 전에 PS-1 sampler의 유량을 보정하였으며, magnehelic gage와 유량 과의 상관계수는 0.99 이상으로 나타나 180~350 L/min의 유량 범위에서 양호한 선형성을 나타내었다. 또한 sampler 들은 사용 전에 시료가 통과하는 부분과 시료채취 매체가 닿 는 부분은 용매로 세척한 후 사용하였다. 실제 현장 평가를 위한 2007년 1월의 1차 측정 시에는 약 200 L/min의 유량으 로 72시간 동안 시료를 채취하였다. 그러나 1차 시료를 분석 한 결과 예상한 것보다 고농도로 검출되어 2007년 6월의 2 차 측정때는 동일 유량으로 약 40시간 동안 연속 채취하였 다. 또한 2007년 11월의 3차 측정시에는 약 200 L/min의 유 량으로 24시간 동안 연속 측정하였다.

입자상 시료채취를 위해서는 quartz fiber filter (Whatman QMA, USA)를 사용하였으며, filter 전처리 는 400 °C에서 약 5시간 열처리하여 유기물을 제거한 뒤 용매 (hexane:acetone (90:10% v/v))를 이용하여 soxhlet 장치 (4~6 cycle/hr)에서 24시간 동안 추출하였다. Soxhlet 추 출이 끝난 filter는 세척한 유리광구병에 넣어 시료채취 때까

지 이동보관하였다. 기체상 시료채취를 위해서는 PS-1 sampler의 glass cartridge를 사용하였다. 1월의 1차 시료 채취시에는 glass cartridge의 맨 아래 부분에 PUF (∅=2.5 inch, H=1 inch, Polyurethan Foam) 하나를 넣고, XAD-2 (20/60 mesh, Sigma Amberlite) 10 g을 넣은 후 위쪽에 PUF 두개를 더 넣어 사용하였다. PUF와 XAD-2로 충전된 glass cartridge는 soxhlet (2~3 cycle/hr) 장치로 24시간 동안 전처리한 후 중력으로 용매의 일부를 제거하고, 건조기 에 넣어 30~35 °C에서 2시간 동안 고순도 N₂를 흘려서 건조 하였다. 건조 후 양쪽을 마개로 막고 알루미늄 호일로 glass cartridge 전체를 감싼 후 종이박스에 넣어 시료채취 때까지 이동보관하였다.

6월의 2차와 11월의 3차 시료채취 시에는 1차 측정시 프탈 레이트가 고농도로 검출되었음을 참고하여 glass cartridge 의 맨 아래에 PUF 두개를 넣고, XAD-2 25 g을 넣은 후 위 쪽에 다시 PUF 하나를 넣어 사용하였다. 또한 1차 측정때와 는 달리 건조, 보관과정에서의 오염을 최소화하기 위해 충전 된 glass cartridge는 soxhlet (2~3 cycle/hr) 장치로 전처 리한 후 중력으로 용매를 최대한 제거하였다. 이후 알루미늄 호일로 glass cartridge 전체를 감싸고 세척한 유리광구병 에 넣어 밀봉한 후 시료채취 때까지 이동보관하였다.

2.3.2. 저용량 공기채취 방법

2007년 1월의 1차 측정기간 중 고용량 방법으로 공단대기 중의 프탈레이트 화합물을 측정했을 때 상당히 고농도로 나 타나 보다 적은 유량으로도 측정이 가능할 것이라는 판단과 기체상 시료채취 시에 발생한 PUF에서의 오염을 제거하기 위해 2차와 3차 측정시에는 XAD-2만을 사용한 저용량채취

방법을 적용하여 평가하였다. 입자상 시료 채취를 위해서는 고용량 방법과 마찬가지로 quartz fiber filter (Whatman QMA, USA)를 사용하였으며, 기체상 시료 채취는 밀봉된 상태로 시판되는 XAD-2 column (cat. No. 226-30-06, SKC)을 사용하였다. 그러나 전처리 하지 않은 XAD-2 column의 blank 시료에서 프탈레이트가 검출되어 column 자체에 포함된 것인지, 실험과정에서의 오염에 따른 것인지에 대한 판단 근거가 모호해 자체에 포함되어 있다고 가정하고 column에 용매를 50 mL (4~6 mL/min) 흘려 전처리한 뒤 사용하였다.

저용량채취방법은 고용량채취방법에 대한 비교 목적으로 사용하였으므로 2차 측정시 원시동 지점과 3차 측정시 영남대학교에서만 측정하였다. 2차 측정시에는 저용량펌프 (Model XX5500000, Millipore, USA)를 사용하여 약 20 L/min의 유량으로 약 40시간 연속 채취하였으며, 3차 측정시에는 약 20 L/min의 유량으로 약 24시간 연속 채취하였다.

2.4. 시료의 추출

고용량 시료의 경우 입자상 시료가 채취된 filter는 추출시 filter 조각이 soxhlet의 siphon을 막는 것을 방지하기 위하여 주문 제작한 glass thimble ($\varnothing=2.2$ cm, H=8 cm)에 넣고 SS를 주입한 다음 hexane과 acetone 혼합액 (90 : 10 % v/v) 300 mL를 사용하여 soxhlet (4~6 cycle/hr, 24 hr) 추출하였다. 기체상 시료가 채취된 glass cartridge (PUF/XAD-2)는 통째로 soxhlet에 넣고 SS를 주입한 다음 용매 600 mL로 24시간(2~3 cycle/hr) 추출하였다.

한편, 저용량 시료의 경우 입자상 시료가 채취된 filter는 glass thimble에 넣고 SS를 주입한 다음 용매 150 mL로 soxhlet (4~6 cycle/hr, 24 hr) 추출하였다. 2차 측정시 기체상 시료가 채취된 XAD-2 column의 추출을 위해 내부에 충전된 XAD-2와 glass wool을 따로 빼낸 후 glass thimble에 담아 유리용기에 넣고 용매 50 mL를 가하여 3시간 동안 ultrasonic 추출하였다. 그러나 이 방법은 XAD-2 column을 절단하고 glass wool을 집어내는 조작이 용이하지 않아, 3차 측정시에는 XAD-2 column에 용매 50 mL를 4~6 mL/min의 유속으로 통과시켜 추출하였다.

2.5. 시료의 농축

추출이 완료된 시료는 1차 농축을 위하여 자동 농축장치인 RapidVap (Labconco, USA)를 사용하였으며, 온도는 60 °C로 설정하였다. 600 mL 용액을 2~3 mL 정도로 농축시키는

경우 약 한 시간 정도 소요되었다. RapidVap에서 시료가 2 mL 정도로 농축되면 pasteur pipette을 이용하여 sodium sulfate cartridge (Whatman, USA)를 장착한 10 mL syringe에 옮겨 담아 수분을 제거하였다. 이때 깨끗한 용매 2 mL를 더 주입하여 syringe에 남은 시료를 최대한 취하고 cartridge에 시료가 잔존하는 것을 최소화하였다. 수분이 제거된 시료는 고순도 질소건조장치가 연결되어 있는 농축 vial에서 최종 농축 (1차, 3차 시료 0.5 mL, 2차 시료 1.0 mL)하였다. 최종 농축된 시료는 pasteur pipette을 이용하여 2 mL vial에 옮겨 담고 IS를 주입한 후 분석 전까지 냉장 보관하였다.

2.6. 시료의 분석

추출된 프탈레이트 화합물은 GC/MS (Agilent Technologies 6890N/5973 inert, USA)로 정성·정량 분석하였다. 시료주입구 온도는 300 °C로 설정하였으며, 시료주입부 liner는 불활성처리가 된 splitless 전용 liner를 사용하였다. Oven 온도는 70 °C에서 1분간 유지한 후 15 °C/min으로 205 °C까지 올리고, 8 °C/min으로 325 °C까지 올린 다음 325 °C에서 3분간 유지하였다. 그 후 325 °C로 12분간 post run을 설정하였다. 칼럼은 DB-5MS capillary column (30 m × 0.25 mm × 1.0 μ m, J&W Scientific, USA)을 사용하였으며, 칼럼 내부 유량은 1.2 mL/min으로 설정하였다. Quadrupole과 ion source의 온도는 각각 180 °C, 300 °C로 설정하였다. 최종 분석 결과는 시료추출 전에 각각의 시료마다 주입한 SS를 이용하여 개별시료의 추출과 농축과정에서의 손실률을 계산하였으며, 이를 농도 계산시 보정하였다. 농축 완료 후 각각의 최종 분석 시료용액에 주입한 IS를 이용하여 기기의 감도변화 및 용매 휘발 등에 따른 오차를 보정하였다. 또한 scan mode로 분석하여 얻어진 각 물질의 정보를 토대로 SIM mode parameter를 설정하였으며, 실제 시료는 SIM mode로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 재현성 및 선형성 평가

분석의 재현성은 각 측정기간에 실제 시료의 정량에 사용되었던 표준물질을 분석하여 얻은 감응계수 (Response Factor, 이하 RF)에 대한 상대표준편차 (Relative Standard Deviation, 이하 RSD)로 평가하였으며, Table 3에 나타내었다. 1차 측정시 RSD는 5.1~12.6%로 나타났으며, 2차시에

는 1.2~10.3%, 3차시에는 0.8~4.8% 수준으로 양호한 결과를 나타내었다. 선형성 평가는 서로 다른 농도의 표준용액 (5, 10, 20 µg/mL)을 분석하여 평가하였으며, 각 물질에 대한 R²은 모두 0.99 이상으로 양호한 결과를 나타내었다.

Table 3. The repeatabilities of the standard samples

Target analyte	1st ion	RSD (%) ¹⁾ of RF ²⁾		
		Jan. (n=3)	Jun. (n=6)	Nov. (n=4)
DMP	163	10.9	3.4	1.4
DEP	149	8.4	1.2	1.8
DBP-d4(SS)	153	5.4	3.8	1.4
DBP	149	4.8	3.7	0.8
BBP	149	12.6	8.9	4.8
DEHP	149	7.7	10.3	3.7
DOP-d4(SS)	153	5.5	9.6	4.2
DOP	149	5.1	9.2	3.6
Mean		7.6	6.7	2.7

¹⁾ RSD: Relative Standard Deviation; ²⁾ RF: Response Factor

3.2. 검출저한계 평가

본 연구에서 검출저한계는 기기검출한계 (instrumental

detection limit, 이하 IDL), 방법검출한계 (method detection limit, 이하 MDL), 정량보고한계 (quantitative detection limit, 이하 QDL) 측면에서 평가하였으며, 추정 한 결과를 Table 4에 나타내었다. IDL은 S/N 비 2.5에 해당하는 피크면적 (300 K)를 이용하여 산출하였다. 또한 MDL은 검출한계 수준의 저농도 표준용액을 제조하여 blank 시료에 주입한 후 실제 시료와 동일한 추출과 농축과정을 통해 분석한 결과를 이용하여 추정하였다. 본 연구에서는 MDL 평가시 시료수가 많아지는 것 등을 고려하여 각 시료채취 매체마다 3개씩의 시료를 분석하여 평가하였다.

최종적으로 QDL은 IDL과 MDL 두 추정치 가운데 큰 값을 기준으로 그 값에 다시 3배를 곱하여 추정하였으며, QDL을 대기 중 농도(ng/m³)로 환산한 추정치를 함께 나타내었다. 그 결과 대체적으로 DEHP의 검출한계가 타항목에 비해 높게 나타났으며, 이는 시료채취 매체에 DEHP가 포함되어 있고, 시료의 전처리과정에서도 DEHP 오염이 유발되기 때문으로 판단된다.

본 연구에서 주 시험방법으로 사용한 고용량채취방법의

Table 4. Estimation of lower detection limits for phthalates by high- and low-volume methods

Target analyte	High-volume method							
	Vapor phase (PUF and XAD-2)				Particulate phase (quartz filter)			
	Mass of GC injection (ng)			EAAC ⁴⁾ (ng/m ³)	Mass of GC injection (ng)			EAAC (ng/m ³)
	IDL ¹⁾	MDL ²⁾	QDL ³⁾	QDL ⁵⁾	IDL	MDL	QDL	QDL
DMP	0.08	0.18	0.55	1.21	0.08	0.13	0.38	0.83
DEP	0.08	0.29	0.86	1.88	0.08	0.13	0.39	0.86
DBP	0.05	0.32	0.96	2.11	0.05	0.28	0.84	1.86
BBP	0.16	0.23	0.69	1.53	0.16	0.15	0.45	0.99
DEHP	0.10	1.31	3.92	8.62	0.10	2.70	8.11	17.84
DOP	0.05	0.09	0.27	0.60	0.05	0.16	0.47	1.03
Target analyte	Low-volume method							
	Vapor phase (PUF and XAD-2)				Particulate phase (quartz filter)			
	Mass of GC injection (ng)			EAAC (ng/m ³)	Mass of GC injection (ng)			EAAC (ng/m ³)
	IDL	MDL	QDL	QDL ⁶⁾	IDL	MDL	QDL	QDL ⁶⁾
DMP	0.08	0.36	1.09	23.93	0.08	0.02	0.23	5.08
DEP	0.08	0.24	0.71	15.72	0.08	0.05	0.23	5.00
DBP	0.05	0.25	0.76	16.66	0.05	0.05	0.14	3.14
BBP	0.16	0.25	0.76	16.69	0.16	0.13	0.48	10.56
DEHP	0.10	1.41	4.22	92.75	0.10	0.11	0.33	7.24
DOP	0.05	0.18	0.54	11.78	0.05	0.34	1.03	22.69

1) IDL : Instrumental detection limit, IDL based on the signal to noise ratio of 2.5

2) MDL : Method detection limit, MDL = SD × t(n-1,0.01), each case is n=3

3) QDL : Quantitative detection limit

4) EAAC : Equivalent ambient air concentration

5) EAAC QDL : GC injection = 1 µl, concentration vol. = 1.1 ml, air sampling vol. = 500 m³

6) EAAC QDL : GC injection = 1 µl, concentration vol. = 1.1 ml, air sampling vol. = 50 m³

경우 GC에 주입되는 질량으로서의 MDL 값은 각 항목에 따라 기체상은 0.09~1.31 ng, 입자상은 0.13~2.70 ng으로 추정되었다. 또한 대기 중 농도로 환산한 QDL 값은 0.60~17.84 ng/m³ 수준으로 추정되었다. 한편, 저용량방법의 경우에는 질량으로서의 MDL 값은 전체적으로 0.02~1.41 ng으로 추정되었으며, 대기 중 농도로는 항목에 따라 3.14~92.75 ng/m³ 수준으로 비교적 높게 나타났다.

3.3. Blank 시료 보정

본 연구에서는 각 측정기간마다 전처리부터 분석까지 실제 시료와 동일하게 취급한 blank 시료를 분석하여 농도 계산 시 보정하였다. 분석결과 DMP, DEP, BBP, DOP는 검출되지 않았으나 DBP와 DEHP는 대부분의 blank 시료에서 검출되었다. 따라서 시료채취 매체 자체가 가지는 오염이나 분석과정에서 유발되는 오염 등은 농도 정량시 반드시 고려되어야 하며, 이러한 오염은 불확도 및 정량한계를 높이는 요인이 되므로 시료채취 및 전처리 과정에서 오염을 최소화하여야 하며, blank 값을 낮추기 위한 지속적인 노력과 연구가 필요한 것으로 판단되었다. 이에 대한 보다 자세한 사항은 본 논문의 연계 논문인 “환경대기 중 프탈레이트 화합물의 농도 측정[II]”에 수록되어 있다.

3.4. 추출 효율 평가

본 연구에서는 시료를 추출하기 전에 SS를 모든 시료에

주입하여 회수율을 산출한 후 정량분석시 보정하였으며, 이에 대한 결과는 Table 5에 나타내었다. 전체적으로 DBP-d4의 회수율은 약 83.6~88.8%로 나타났으며, DOP-d4는 약 90.5~113.5%로 나타났다. 또한 추출방법에 대한 효율을 평가하기 위해 임의의 시료를 선택하여 재추출한 후 분석하였으며, 동일 시료를 두 번 추출하여 계산된 효율은 Table 6에 나타내었다. 실제 시료를 재추출한 것이므로 첫 번째 추출시 검출이 되지 않은 시료는 회수율을 구할 수 없으므로 'N.D.'로 표시하였다. 또한 첫 번째 추출시료에서 검출은 되었으나 blank 시료 보정으로 유효하지 않은 자료는 'N.A.'로 표시하였다. 표에 나타난 바와 같이 실제 시료를 반복 분석하여 얻은 추출 효율은 항목에 따라 81.8~100.0%로 양호한 결과를 나타내었다. 이와 같이 SS를 이용한 경우와 실제시료를 반복 분석한 경우 모두 전체적인 회수율이 80% 이상을 나타냄으로써 본 연구에서 적용한 추출 및 농축과정은 큰 무리가 없는 것으로 판단되었다.

3.5. 실제 현장에서의 측정 결과

3.5.1. 환경대기 중 프탈레이트 화합물의 농도 분포

2007년 1월, 6월, 11월에 공업지역인 경기도 시화공단의 정왕2동과 반월공단의 원시동, 그리고 대조지역으로 교외지역인 경북 경산시에 위치한 영남대학교에서 환경대기 중의 프탈레이트 화합물 농도를 측정하였다 (Table 7). 각각의 측정값은 각 시료마다 주입된 SS와 IS 및 blank 시료 값을 보

Table 5. Recoveries of phthalates from surrogate standards

Target analyte	High-volume (n=23)		Low-volume (n=13)	
	Vapor phase (%)	Particulate phase (%)	Vapor phase (%)	Particulate phase (%)
	Mean (SD)	Mean (SD)	Mean (SD)	Mean (SD)
DBP-d4	83.6 (13.69)	88.8 (9.48)	85.7 (4.83)	87.0 (6.80)
DOP-d4	99.5 (12.22)	113.5 (10.06)	90.5 (7.85)	92.4 (9.05)

Table 6. Recoveries of phthalates from vapor and particulate samples

Target analyte	High-volume (N=3)		Low-volume (N=5)	
	Vapor phase (%)	Particulate phase (%)	Vapor phase (%)	Particulate phase (%)
	Mean (SD)	Mean (SD)	Mean (SD)	Mean (SD)
DMP	99.5 (0.33)	100.0 (0.00)	N.D.	N.D.
DEP	90.1 (1.30)	N.D.	N.D.	84.6 (14.30)
DBP	97.7 (0.35)	96.6 (0.67)	100.0 (0.00)	97.4 (3.69)
BBP	N.D. ¹⁾	97.6 (4.13)	N.D.	N.D.
DEHP	N.A. ²⁾	96.1 (1.46)	N.A.	N.A.
DOP	81.8 (25.75)	100.0 (0.00)	N.D.	N.D.

¹⁾ N.D.: Not Detected; ²⁾ N.A.: Not Available

Table 7. Concentrations (in ng/m³) of phthalates in industrial and suburban areas

Phthalate	Site & Date Phase	Jungwang2dong			Wonsidong			Jungwang2dong			Wonsidong			Sun-urban area		
		2007. 01 (N=3)			2007. 01 (N=3)			2007. 06 (N=5)			2007. 06 (N=5)			2007. 11 (N=3)		
		Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max
DMP	Vapor	112.4	68.3	159.7	28.1	18.3	35.3	139.2	43.9	213.9	197.3	7.7	375.1	4.2	1.2	9.9
	Particle	1.4	N.D.	2.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.3	N.D.	1.0
	Sum	113.7	68.3	161.4	28.1	18.3	35.3	139.2	43.9	213.9	197.3	7.7	375.1	4.5	1.2	9.9
DEP	Vapor	0.8	N.D.	2.5	12.3	8.0	18.7	8.8	5.5	11.4	97.6	54.2	165.5	11.5	6.5	15.4
	Particle	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Sum	0.8	N.D.	2.5	12.3	8.0	18.7	8.8	5.5	11.4	97.6	54.2	165.5	11.5	6.5	15.4
DBP	Vapor	18.9	17.0	21.9	17.0	12.6	20.5	33.1	15.7	53.2	49.0	14.7	64.5	0.8	N.D.	2.4
	Particle	9.0	7.6	10.8	4.5	N.D.	7.8	0.8	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	2.1	N.D.	3.5
	Sum	27.9	25.3	32.8	21.5	12.6	26.1	34.0	17.8	55.4	49.0	14.7	64.5	2.9	N.D.	5.9
BBP	Vapor	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Particle	1.0	N.D.	2.0	2.5	1.3	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Sum	1.0	N.D.	2.0	2.5	1.3	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DEHP	Vapor	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.3	N.D.	23.1	3.9	N.D.	19.6	N.D.	N.D.	N.D.
	Particle	107.5	62.7	152.6	566.1	289.1	1012.7	107.4	41.4	150.4	218.4	45.7	334.0	17.3	N.D.	51.9
	Sum	107.5	62.7	152.6	566.1	289.1	1012.7	114.6	54.8	173.4	222.3	45.7	334.0	17.3	N.D.	51.9
DOP	Vapor	0.4	N.D.	1.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Particle	0.4	N.D.	1.2	2.1	1.3	2.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Sum	0.8	N.D.	1.3	2.1	1.3	2.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

* N.D. : Not Detected (< QDL)

정하여 나타낸 것이며, QDL 이상의 값만 유효자료로 사용하였다. Table 7에 나타난 바와 같이 일반적으로 대기 중의 상분포 양상은 비교적 분자량이 작고 끓는점이 낮은 DMP, DEP, DBP는 기체상에 많이 존재하며, DBP보다 분자량이 크고 끓는점이 높은 DEHP는 입자상에 주로 존재하는 것으로 나타났다. 항목별로는 DMP와 DEHP의 검출빈도가 가장 높고, 고농도로 존재하는 것으로 나타났으며, 이외에 DEP, DBP의 경우에도 검출빈도가 높게 나타났다. 공업지역인 정왕2동과 원시동에서 DMP는 최소 7.7 ng/m³에서 최대 375.1 ng/m³, DEHP는 최소 45.7ng/m³에서 최대 1,012.7 ng/m³으로 폭넓은 범위로 검출되었다. 또한 정왕2동에서 DMP와 DEHP가 차지하는 부분은 전체 프탈레이트 가운데 각각 40% 정도씩을 차지했으며, 원시동의 경우 6월의 여름철에는 정왕2동과 비슷한 결과를 나타내었으나 1월의 겨울철에는 DEHP가 약 89%로 큰 부분을 차지해 이에 대한 특정 배출원이 존재했을 것으로 추정되었다. DBP는 최소 12.6 ng/m³에서 최고 64.5 ng/m³으로 검출되었으며, DEP는 원시동에서 6월 평균 농도가 97.6 ± 41.9 ng/m³으로 여름철에 특히 높게 나타났다. BBP와 DOP의 경우에는 1월 시료에서만 미량으로 검출되었으며, 6월과 11월의 시료에서는 검출한계 이하로 나타났다.

전반적으로 기체상에 많이 존재하는 DMP, DEP, DBP는

여름철에 더 높게 나타났으며, 대부분 입자상으로 존재하는 DEHP는 정왕2동에서는 1월과 6월에 큰 차이를 보이지 않았지만 원시동에서는 겨울철에 더 고농도로 검출되었다. 교외지역인 영남대학교에서 측정된 경우에는 시료채취 시기가 달라 직접적인 비교는 불가하지만 DMP와 DEHP의 평균 농도는 각각 4.5 ng/m³, 17.3 ng/m³으로 나타났으며, 공업지역이 교외지역에 비해 DMP는 약 26.6배, DEHP는 약 14.6배, DBP는 약 11.4배 정도 더 높은 것으로 조사되었다.

3.5.2. 고용량방법과 저용량방법의 측정결과 비교

저용량공기채취방법에 대한 적용 가능성을 평가하기 위해 2007년 6월 공업지역 (원시동)과 11월 교외지역(영남대학교)에서 고용량과 저용량방법을 동시에 적용하여 측정하였으며, 6월 원시동에서 측정된 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 교외지역인 영남대학교에서 저용량방법으로 측정된 경우에는 DEHP만 입자상에서 검출되었으며 (25.8 ± 1.1 ng/m³), 나머지 항목들은 불검출로 나타났다. 공업지역인 원시동의 경우에는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 두 방법에 의한 측정 결과가 경향은 유사했으나 고용량방법에서 더 고농도로 검출되었다. DMP는 22.9배, DEP는 4.7배, DEHP는 16.5배 정도 더 높게 나타났으며, DBP의 경우에는 타 항목과는 상반되게 저용량방법에서 약 2배 정도 더 높게 나타났다. 따라서

두 방법간에 농도차가 상당히 높게 나타나 저 농도로 존재하는 환경대기 중에서 저용량 방법을 적용하는 것은 적절하지 않은 것으로 판단된다.

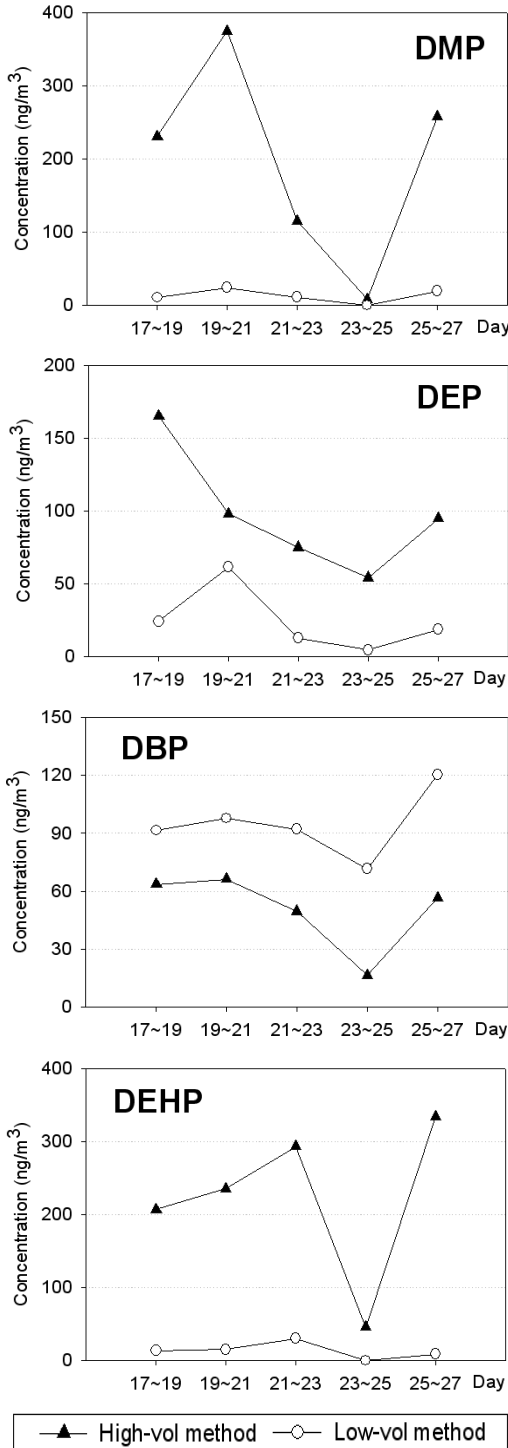


Fig. 1. Comparisons of phthalate concentrations measured by high- and low-volume sampling methods in an industrial area.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 현재 국내에서 측정된 사례가 전무한 환경대기 중의 프탈레이트 측정을 위해 실험실 정도관리 측면에서 분석방법을 평가하고, 시화반월 국가산업단지에서 실제 대기질을 측정함으로써 현 분포실태를 조사하였다.

실험실 정도관리 평가 결과 표준시료에 대한 선형성은 모든 항목의 R^2 이 0.99 이상이었으며 재현성은 약 12.6% 이하로 나타났다. 추출과 농축과정에서의 회수율을 평가한 결과 83.6% 이상으로 양호한 결과를 나타내었으며, 실제 시료를 두 번 추출하여 분석한 결과에서도 첫 번째 추출물에서의 회수율이 항목에 따라 약 81.8~100%로 높게 나타났다. 그러나 blank 시료를 분석하여 평가한 결과 DBP와 DEHP는 매번 검출되어 정량분석시 반드시 blank 값을 보정해 주어야 하는 것으로 나타났다.

시화반월공단에서 현장시료를 측정한 결과 비교적 분자량이 작고 끓는점이 낮은 DMP, DEP, DBP는 기체상에 많이 존재하며, DBP 보다 분자량이 크고 끓는점이 높은 DEHP는 입자상에 주로 존재하는 것으로 나타났다. 또한 항목별로는 DMP와 DEHP의 검출빈도가 가장 높았으며, 농도 또한 전체 프탈레이트 가운데 약 40%씩 큰 부분을 차지하였다 (DMP 7.7~375.1 ng/m^3 , DEHP 45.7~1,012.7 ng/m^3). DEP는 N.D.~165.5 ng/m^3 , DBP는 12.6~64.5 ng/m^3 수준으로 검출되었으며, BBP와 DOP는 대부분의 시료에서 검출한계 이하로 나타났다. 계절별로는 기체상에 많이 존재하는 DMP, DEP, DBP는 여름철에 더 높게 나타났으며, 대부분 입자상으로 존재하는 DEHP는 겨울과 여름철에 큰 차이를 보이지 않았지만 일부 지점에서는 겨울철에 더 높게 나타났다. 지역별로는 교외지역에 비해 공업지역에서 DMP는 약 26.6배, DEHP는 약 14.6배 정도 더 높은 것으로 조사되었다. 고용량과 저용량시료채취법을 대상으로 한 두 방법의 성능 평가 결과 저용량공기채취법은 검출한계가 높게 나타나 일반적으로 환경대기에서 낮은 농도로 나타나는 프탈레이트 화합물의 경우 고용량채취법이 저용량채취법 보다 더 적절한 방법인 것으로 사료된다.

KSEE

사 사

이 논문은 2007년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구 조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음 (KRF-2007-1-D00262).

참고 문헌

1. 환경부, 제2차 유해화학물질관리 기본계획(2006~2010) (2006).
2. Teil M. J., Blanchard, M., and Chevreuil, M., "Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France)," *Sci. Total Environ.*, **354**(2-3), 212~112 (2006).
3. Latini, G., Del Vecchio, A., Massaro, M., Verrotti, A., and De Felice, C., "Phthalate exposure and male infertility," *Toxicology*, **226**(2-3), 90~98 (2006).
4. Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F., and Adams, W. J., "The environmental fate of phthalate esters: a literature review," *Chemosphere*, **35**(4), 667~749 (1997).
5. OSHA, <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org104/org104.html> (2009).
6. 환경부, 2002년도 화학물질 유통량 조사결과 (2004).
7. 환경부, 2007년도 화학물질 배출량조사 세부통계자료 (2009).
8. Sultan, C., Balaguer, P., Terouanne, B., Georget, V., Paris, F., Jeandel, C., Lumbroso, S., and Nicolas, J. C., "Environmental xenoestrogens and disorders of male sexual differentiation," *Mol. Cell. Endocrinol.*, **178**(1-2), 99~105 (2001).
9. Sidhu, S., Gullett, B., Striebich, R., Klosterman, J., Contreras, J., and De Viro, M., "Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions," *Atmos. Environ.*, **39**(5), 801~811 (2005).
10. IARC, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthgr03.php> (2009).
11. Bauer, M. J., and Herrmann, R., "Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes," *Sci. Total Environ.*, **208**(1-2), 49~57 (1997).
12. Wang, G., Kawamura, K., Zhao, X., Li, Q., Dai, Z., and Niu, H., "Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China," *Atmos. Environ.*, **41**(2), 407~416 (2007).
13. Fujii, M., Shinohara, N., Lim, A., Otake, T., Kumagai, K., and Yanagisawa, Y., "A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler," *Atmos. Environ.*, **37**(39-40), 5495~5504 (2003).
14. Atkinson, E., "Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constants for organic chemicals," *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**(6), 435~442 (1988).
15. Thur  n, A., and Leith, D., "Phthalate esters in the Swedish atmosphere," *Environ. Sci. Technol.*, **24**(4), 554~559 (1990).
16. Xie, Z., Selzer, J., Ebinghaus, R., Caba, A., and Ruck, W., "Development and validation of a method for the determination of trace alkylphenols and phthalates in the atmosphere," *Anal. Chim. Acta*, **565**(2), 198~207 (2006).
17. Xie, Z., Ebinghaus, R., Temme, C., Caba, A., and Ruck, W., "Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of phthalates in the North Sea (German Bight)," *Atmos. Environ.*, **39**(18), 3209~3219 (2005).
18. Rudel, R. A., Camann, D. E., Spengler, J. D., Korn, L. R., and Brody, J. G., "Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(20), 4543~4553 (2006).
19. Dueck, Th. A., Van Dijk, C. J., David, F., Scholz, N., and Vanwallegem, F., "Chronic effects of vapour phase di-n-butyl phthalate (DBP) on six plant species," *Chemosphere*, **53**(8), 911~920 (2003).
20. Toda, H., Sako, K., Yagome, Y., and Nakamura, T., "Simultaneous determination of phosphate esters and phthalate esters in clean room air and indoor air by gas chromatography mass spectrometry," *Anal. Chim. Acta*, **519**(2), 213~218 (2004).
21. 고영림, 정지연, 최경호, 김관기, "LC/MS/MS를 이용한 어린이 소변 중 프탈레이트 대사산물 분석," *한국환경보건학회지*, **34**(4), 271~278 (2008).
22. 김민기, 정해진, 장이섭, "화장품에서 프탈레이트 미량분석을 위한 간편한 분석법 : 향상된 결과를 위한 분석조건과 기술," *대한 화장품학회지*, **34**(1), 51~55 (2008).
23. 이문희, 이종삼, 한상국, "영산강유역 생활하수처리장 방류수에

-
- 서의 유기오염물질 분포특성에 관한 연구,” 대한환경공학회지, **27**(12), 1332~1339 (2005).
24. 김민선, 이동호, 심원준, 오재룡, “광양만 및 신진강 하구에서의 프탈레이트 화합물의 분포 특성,” 환경생물, **22**(special issue), 47~53 (2004).
25. 구정완, 이강숙, 박정일, 구현정, 이병무, “프탈레이트의 노출 정도 및 인구학적 특성과의 관련 요인,” *Toxicol. Res.*, **19**(4), 297~301 (2003).