

환경대기 중 프탈레이트 화합물의 농도 측정 (II) - 실험재료 전처리 및 시료정제과정 평가 -

Determination of Phthalates Compounds in the Ambient Atmosphere (II) - Evaluation of Experimental Artifacts and Sample Clean-up Procedures -

박영화 · 황윤정 · 서영교 · 백성옥[†]

Young-Hwa Park · Yoon-Jung Hwang · Young-Kyo Seo · Sung-Ok Baek[†]

영남대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

(2010년 3월 17일 접수, 2010년 4월 27일 채택)

ABSTRACT : This study was carried out to find out any inherent problems occurring in the sampling and analytical procedures, and to suggest the relevant solutions to the problems. In addition, an optimal condition of clean-up process was developed, which was based on a method using silica glass column. As a result of experiments to test any artificial contamination of blank samples such as glassware and collection media, artifacts of DBP and DEHP appeared to be detected in various kinds of laboratory tools and apparatuses used in the sampling and analytical works. Therefore, it is necessary to investigate a degree of contamination before laboratory works by conducting a prior check any possible contaminations in all experimental tools and apparatus. It is also necessary to devise a method to avoid a tool, if possible, or to use a substitute of phthalate free. If the use of any plastic tool to cause contamination is inevitable, it should be properly corrected with a blank level, as is equally treated as the sample. The clean-up process demonstrated in this study can give us a significant benefit in terms of the quantity and quality of a target compound by GC/MS analysis.

Key Words : *Phthalates, Clean-up, Filter, PUF, XAD-2, Blank samples*

요약 : 본 연구에서는 프탈레이트 화합물 측정 시 시료채취 및 분석과정 중에서 야기될 수 있는 공시료의 오염여부를 평가하고 clean-up 절차와 같은 적절한 개선 방안을 제시하였다. 실험도구 및 시료채취 매체에 대한 공시료를 평가한 결과 많은 종류의 실험기구 및 장치에서 DBP와 DEHP가 잔존하는 것으로 나타났다. 따라서 실험도구는 반드시 전처리하여 사용해야 하며, 이후 공시료 보정이 수반되어야 한다. 또한 본 연구에서 제시한 clean-up 방법을 통해 불순물이 많이 제거되었으며, GC/MS를 이용한 정상-정량분석에서 정도개선에 효과적인 것으로 나타났다.

주제어 : 프탈레이트 화합물, 정제과정, 여지, PUF, XAD-2, 공시료

1. 서 론

국내에서는 1990년대 이후로 내분비계 장애물질 (Endocrine Disrupter Compounds, 이하 EDCs)의 유해성에 대한 지속적인 언론 보도가 이어지면서 국민적 관심과 불안감이 증가되었다. 일례로 1998년에 라면 용기 중 내분비계 장애 추정물질이 검출되어 화제가 되었고, 2005년에 어린이용 매트 및 유아용 장난감의 40%에서 프탈레이트계 가소제가 검출되었다고 보도되어 이슈가 되기도 했다.¹⁾ 2006년에는 프탈레이트 화합물이 자궁내막증이나 성기기형, 성조숙증 등의 영향을 야기할 수 있다고 보도되었다.^{2,3)} 이와 같이 EDCs에 대한 국민들의 불안감이 증대되자 현재 국내에서는 내분비계 장애물질 대책협의회가 구성되어 활동 중

이며, 환경부는 2011년까지 EDCs의 생물체 및 인체영향 규명 등에 총 331억원을 투자하여 관련 연구를 진행하고 있다.²⁾

친환경 제품 사용 등이 증대되고 있으나 여전히 프탈레이트가 함유된 플라스틱류 제품의 사용량은 여전히 많은 실정이다. 이러한 제품들은 이미 현대인의 일반 생활에 필수품으로 자리 잡았으며, 생활환경 어디에서나 쉽게 접할 수 있고 노출되어 있는 상황이다. 미국의 120개 가정집을 대상으로 실내외 공기 중의 프탈레이트 화합물을 측정하고 실내에서 더 고농도로 검출되었으며, 이는 생활품이나 가전제품 등에서 방출되는 프탈레이트가 큰 영향인자로 추정되었다.⁴⁾

1978년 이래로 프탈레이트 화합물은 해양환경 및 극지방과 같은 먼 지역에서도 검출되고 있으며,^{5,6)} 어느 환경에서

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

나 존재하는 것으로 보고되었다. 실험실의 경우에도 가정집과 같은 일반 환경과 크게 다르지 않으며, 대부분의 실험기구에도 오염물질로 존재하고 있다. 세심한 cleaning을 통한 실험실 오염을 줄이려는 노력에도 불구하고 DEHP는 여전히 실험실 blank에 존재한다.^{6,7)} 따라서 대기 환경 중에 존재하는 미량의 프탈레이트계 화합물 측정은 환경분석자들에게 여전히 도전과제이며, 정확한 측정을 위해서는 고감도의 선택적인 분석방법 개발이 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 “환경대기 중 프탈레이트 화합물의 농도 측정(I)”에 이어서 실험재료 전처리 및 시료의 정제과정에서 야기될 수 있는 인위적 오염에 관련된 문제점을 제시하고, 최적화를 통한 측정 정도개선을 위한 유용한 정보를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 도구에 대한 오염유무 실험 방법

가소제로 사용되는 프탈레이트는 사실 우리의 생활환경 어디에서나 존재한다고 볼 수 있다. 이러한 조건은 일반 실험실에서도 마찬가지로 적용되어 실험과정에서의 오염을 고려하지 않을 수 없다. 본 연구에서는 프탈레이트 화합물을 분석하는데 사용되는 기자재 가운데 불가피하게 플라스틱이 포함된 것들 또는 오염이 예상되는 것들에 대해 프탈레이트 함유 및 오염 정도를 확인하는 공시료(blank) 실험을 실시하였다. 시료의 추출과 농축에 사용되는 용매, 시료채취에 사용한 silicon tube, 초자류의 밀봉에 사용한 teflon tape, 농축된 시료의 수분 제거를 위해 사용한 sodium sulfate cartridge, 그리고 최종 농축된 시료를 분석 전까지 보관한 vial을 blank 실험 대상으로 선정하여 평가하였다.

용매에 대한 공시료 실험은 추출과 농축에 사용한 깨끗한 용매 2 μ l를 GC에 주입하여 분석하였다. Silicon tube는 약 3 g을 절취하여 약 10 mL의 용매에 넣어 3시간 동안 방치한 후 농축과정 없이 1 μ l를 GC에 주입하여 분석하였다. Teflon tape은 약 1 g을 취하여 약 10 mL의 용매에 넣어 3시간 동안 방치한 뒤 1 μ l를 GC에 주입하여 분석하였다. 이외에 용매로 여러 번 세척한 teflon tape에 대해서도 같은 방법으로 10 mL의 용매에 3시간 동안 함침한 뒤 1 μ l를 GC로 분석하였다.

한편, 농축된 시료의 수분 제거를 위해 사용한 sodium sulfate cartridge는 실제시료에 적용한 수분제거와 동일한 방법으로 깨끗한 용매를 통과시킨 후 cartridge 유출액을 받

아 실제시료와 같은 방법으로 농축한 후 분석하였다. 최종 농축이 끝난 시료는 vial에 보관하며, 경우에 따라 수일 뒤에 분석되기도 한다. 따라서 vial에 깨끗한 용매 1 mL를 넣고 15일 경과 후에 1 μ l를 분취하여 GC에 주입하여 분석하였다.

2.2. 시료채취 매체에 대한 공시료 실험 방법

본 연구에서는 적합한 filter를 선정하기 위해 4가지 종류의 filter (quartz fiber, teflon, glass fiber, teflon coated glass)에 대해 예비실험을 실시하였다. 공시료 filter를 처음 4시간 동안 soxhlet 장치 (4~6 cycle/hr)로 전처리한 시료와 이후 새로운 용매로 다시 12시간을 전처리한 시료를 분석하여 비교·평가하였다. Filter와 마찬가지로 PUF와 XAD-2로 충전된 glass cartridge에 대해서도 공시료 실험을 실시하였다. 처음 24시간 동안 soxhlet (2~3 cycle/hr) 장치로 전처리한 시료와 새로운 용매로 다시 24시간 재추출한 시료를 각각 분석하여 PUF/XAD-2에 대한 공시료 오염 유무를 평가하였다.

2.3. 시료보관 용기에 대한 공시료 실험 방법

실제 현장시료 측정을 위해서는 전처리된 filter와 glass cartridge를 운반할 때 이를 보관하는 용기가 필요하게 된다. 시중에서 구할 수 있는 용기들이 대부분 밀봉 부분에 플라스틱류가 포함되어 있어서 본 연구에서는 glass 재질의 용기에 cap 부분의 septum이 teflon으로 만들어진 유리광구병을 구입하여 사용하였다.

Filter와 glass cartridge는 시료채취 전에 전처리하여 사용하였으며, 건조과정에서의 오염을 최소화하기 위해 건조하지 않은 채로 광구병에 보관하였다. 따라서 유리광구병 안에는 소량의 용매가 남아 있었다. 유리광구병에 대한 공시료 실험을 위해서는 유리광구병에 용매 50 mL씩을 넣고 시료 채취 기간과 분석 전 실험실에서의 대기기간을 고려하여 15일간 보관한 후 농축하여 분석하였다.

입자상 시료채취를 위한 filter 보관시에는 유리광구병만 사용하였지만 기체상 시료채취를 위한 glass cartridge는 전체를 알루미늄호일로 감싼 뒤 유리광구병에 넣어 시료채취 기간 동안 이동보관하였다. 또한 이동시 충격에 의해 glass cartridge가 손상되는 것을 막기 위해 알루미늄 호일을 둥글게 말아 빈 공간을 채워 주었다. 따라서 공시료 실험에서도 실제로 사용한 알루미늄 호일의 양만큼 유리광구병에 넣고, 용매를 50 mL 주입한 뒤 15일간 보관한 후 분석하였다.

2.4. 정제과정(Clean-up) 평가 실험

Quartz fiber filter와 PUF/XAD-2를 사용하여 대기 중 시료를 채취할 경우 프탈레이트 이외의 물질들도 함께 채취되며, 이러한 물질들이 함께 농축되어 분석될 경우 분석대상 물질을 정성·정량하는데 있어서 방해요인으로 작용하게 된다. 따라서 본 연구에서는 프탈레이트 분석시 column chromatography를 사용하여 시료의 정제(clean-up)가 가능한지의 여부와 성능의 정도를 알아보기 위해 실제시료 농축액과 표준용액 (20 $\mu\text{g}/\text{mL}$)을 사용하여 평가하였다. 처음에는 정제과정 실험을 위해 Sep-Pak cartridge (silica 5 g, 20 cc, Waters)를 사용하였으나, 사용된 column에서 오염이 발견되었다. 또한 glass 재질에 silica를 충전한 column이 시판되지 않아 본 연구에서는 20 mL glass pipette에 silica 5 g을 충전한 column을 자체 제작하여 사용하였다. Clean-up 전과정에서 column 내부 유속은 4~6 mL/min을 유지하였으며, 유속 조절에는 진공펌프를 이용하였다.

Column은 실험에 앞서 전처리를 하였으며, 전처리 과정은 초순수(18 M Ω) 100 mL를 흘려서 1차 세척을 한 후 methanol 30 mL를 흘려 2차 세척을 하였다. 2차 세척이 끝난 column은 oven (450 $^{\circ}\text{C}$)에서 12시간 동안 baking하여 유기물을 제거하였다. Baking이 끝난 column은 용매 (20% acetone in hexane (v/v)) 40 mL를 흘려준 후 100% hexane 60 mL로 세척하였다.

정제과정의 첫 번째 단계에서는 용매 (20% acetone in hexane (v/v)) 40 mL를 통과시킨 후 용출액을 농축하여 분석하였다 (Fraction 1). 두 번째 단계에서는 100% hexane 용액 100 mL를 통과시킨 후 시료 4 mL 또는 표준용액 300 μL 를 주입하였다. 이후 일정시간이 경과한 후에 100% hexane 50 mL를 흘려준 뒤 이를 받아 농축하여 분석하였다 (Fraction 2). 세 번째 단계에서는 용매 (20% acetone in hexane (v/v)) 40 mL를 통과시킨 후 용출액을 농축하여 분석하였다 (Fraction 3). 마지막으로 용매 (50% acetone in hexane (v/v)) 30 mL를 흘려준 후 이를 받아 농축하여 분석하였다 (Fraction 4). 프탈레이트 화합물은 fraction 3에서 대부분 용출되도록 용매의 주입순서를 결정하였다. 실제 정제과정 조건 설정 실험에서는 특정 단계의 분획 (fraction) 과정에서 프탈레이트가 대부분 용출되는 조건을 찾기 위해 많은 시행착오를 거쳤으며, 본 논문에서는 그 중에서 가장 최적 조건이라고 판단된 방법에 대해서만 설명하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험도구에 대한 공시로 실험 결과

추출용매, silicon tube, teflon tape, sodium sulfate cartridge, vial에 대해 공시로 실험을 실시하였으며, 결과는 피크면적으로 비교·평가하였다. 용매와 vial에서는 6종 (DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DOP)의 프탈레이트 화합물이 전혀 검출되지 않아 이들 항목에 대해서는 안전한 것으로 평가되었다. Silicon tube의 경우에는 DBP와 DEHP만 상당 수준 검출되었다 (평균 피크면적(K): DBP 58301, DEHP 418833). 이는 용매와 직접 접촉된 상태에서의 결과이므로 실제 시료채취 과정에서 공기시료가 통과하는 동안에는 용매와 접촉된 경우보다 안전한 것으로 판단된다. 그러나 silicon tube에서 프탈레이트 화합물이 용출되었기 때문에 가급적이면 전처리 과정에서 silicon tube 사용은 피해야 한다. 전처리 평가를 위한 예비실험에서 사용한 teflon tape의 경우에는 첫 번째 함침 시료에서 DBP와 DEHP가 검출되었으며 (평균 피크면적(K): DBP 523, DEHP 23353), 두 번째 재함침한 시료에서도 DEHP가 검출되어 (평균 피크면적(K): DEHP 8912), 실제 실험에서는 teflon tape을 사용하지 않았다. 시료의 수분 제거를 위해 사용한 sodium sulfate cartridge의 경우에는 기기검출한계에 가까운 극미량의 DBP와 DEHP만 검출되었다.

3.2. 시료채취매체에 대한 공시로 실험 결과

4종류의 filter (quartz fiber filter, teflon filter, glass fiber filter, teflon coated glass filter)에 대한 공시로 실험 결과는 Table 1에 나타내었으며, 피크면적으로 비교평가하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 초기 4시간 동안 전처리한 시료에서는 4종류의 filter 모두 DBP와 DEHP의 피크면적이 상당히 높게 나타났다. 12시간 동안의 재추출을 통해 상당 수준 저감되었으나 여전히 4종류의 filter 모두에서 DBP와 DEHP가 존재하는 것으로 나타났다.

또한 재추출을 통한 제거율은 teflon filter가 DBP 81.3%, DEHP 53.1%로 가장 낮았으며, glass fiber filter의 경우에는 DBP는 99.7%로 높았지만 DEHP는 75.4%로 다소 낮게 나타났다. 또한 본 연구에서 사용한 quartz fiber filter의 경우에는 DBP 97.6%, DEHP 94.6%의 제거율을 나타내었다. 따라서 4종의 filter 가운데 어떠한 종류를 선택한다 하더라도 시료채취 전에 반드시 전처리하여 사용하여야 하며, 공시료의 오염 농도 또한 완전히 무시할 수는 없으므로 실험을 통해 이를 보정하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

Table 1. Results of blank test for various filters [unit : peak area (K)]

| Filter | Extraction | Phthalate | Mean (N=3) | SD |
|----------------------------|------------------------|-----------|------------|------|
| Quartz fiber filter | pre - 4 hr | DBP | 8219 | 1406 |
| | | DEHP | 8326 | 3187 |
| | post - 12 hr | DBP | 198 | 44 |
| | | DEHP | 453 | 161 |
| | Removal efficiency (%) | DBP | 97.6 | - |
| | | DEHP | 94.6 | - |
| Teflon filter | pre - 4 hr | DBP | 1335 | 456 |
| | | DEHP | 1132 | 284 |
| | post - 12 hr | DBP | 249 | 38 |
| | | DEHP | 531 | 99 |
| | Removal efficiency (%) | DBP | 81.3 | - |
| | | DEHP | 53.1 | - |
| Glass fiber filter | pre - 4 hr | DBP | 149663 | 7384 |
| | | DEHP | 1877 | 715 |
| | post - 12 hr | DBP | 398 | 146 |
| | | DEHP | 461 | 108 |
| | Removal efficiency (%) | DBP | 99.7 | - |
| | | DEHP | 75.4 | - |
| Teflon coated glass filter | pre - 4 hr | DBP | 19357 | 1073 |
| | | DEHP | 15701 | 2845 |
| | post - 12 hr | DBP | 319 | 133 |
| | | DEHP | 412 | 43 |
| | Removal efficiency (%) | DBP | 98.4 | - |
| | | DEHP | 97.4 | - |

PUF와 XAD-2를 충전한 glass cartridge에 대한 blank 실험 결과는 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다. 처음 24시간 동안 추출한 시료에서는 프탈레이트 화합물을 정확히 정량하기 힘들 정도로 많은 피크가 나타나 대략적인 수치로 나타내었다. 두 번째 24시간 동안 재추출한 시료에서는 처음 시료에 비해 불순물이 많이 제거되었으나 DBP와 DEHP는 여전히 존재하는 것으로 나타났다. 또한 본 연구에서 적용한 전처리 방법으로 PUF와 XAD-2에 잔존하는 DBP와 DEHP를 완전히 제거하기는 힘든 것으로 평가되었다. 따라서 프탈레이트에 대한 오염이 전혀 없는 시료채취 매체를 시중에서

구하는 것은 어려운 상황이므로 filter와 마찬가지로 PUF와 XAD-2의 경우에도 반드시 전처리하여 사용하고, 공시료에서 검출된 대상물질의 값을 보정해 주어야 한다.

3.3. 시료보관 용기에 대한 공시료 실험 결과

시료채취 매체를 운반보관하기 위해 사용한 유리광구병에 대한 공시료 실험 결과는 Table 3에 나타내었다. Filter 보관을 위해서는 유리광구병만 사용하였으며, glass cartridge 보관을 위해서는 유리광구병과 알루미늄 호일을 동시에 사용하였다. Table 3에 나타난 바와 같이 유리광구병만 사용했을

Table 2. Results of pre- and post-extracted samples for blank glass cartridges packed with PUF and XAD-2

| Item | Concentration of final solution (µg/mL) | | | | |
|------|---|--------------------|---------|---------|--------------|
| | Pre-extraction | Post-extraction | | | |
| | Mean (N=3) | Sample 1 | Sample2 | Sample3 | Mean (SD) |
| DMP | N.A. ¹⁾ | N.D. ²⁾ | N.D. | N.D. | - |
| DEP | >29.9 | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| DBP | >474.5 | 0.28 | 0.19 | 0.67 | 0.38 (0.25) |
| BBP | >9.2 | N.D. | N.D. | N.D. | - |
| DEHP | >748.4 | 11.96 | 11.88 | 12.50 | 12.11 (0.34) |
| DOP | N.A. | N.D. | N.D. | N.D. | - |

* Volume of final solution is 1.1 mL; ¹⁾ N.A.: Not Available; ²⁾ N.D.: Not Detected

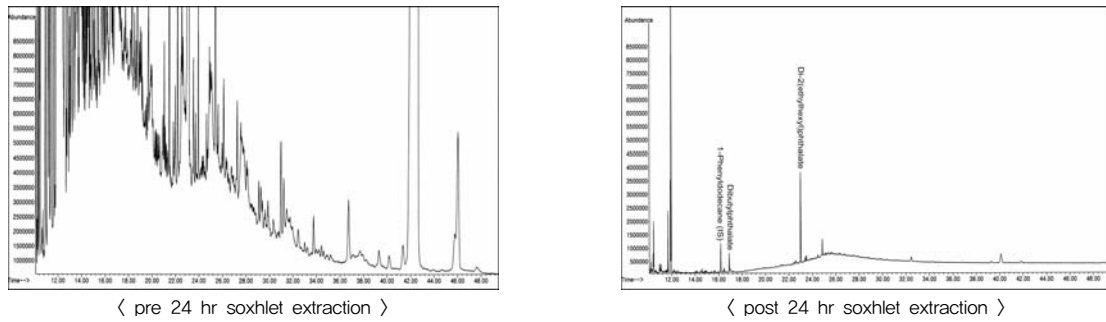


Fig. 1. Comparisons of GC chromatograms for pre- and post-extracted samples from blank glass cartridges packed with PUF and XAD-2.

Table 3. Results of blank tests for storage glass vessels

| Item | Concentration of final solution ($\mu\text{g}/\text{mL}$) | | | | | | | |
|------|---|-------|-------|-------------|--------------------------|-------|-------|-------------|
| | Glass vessel | | | | Glass vessel and Al foil | | | |
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 | Mean (SD) | No. 1 | No. 2 | No. 3 | Mean (SD) |
| DMP | N.D. ¹⁾ | N.D. | N.D. | — | N.D. | N.D. | N.D. | — |
| DEP | N.D. | N.D. | N.D. | — | N.D. | N.D. | N.D. | — |
| DBP | N.D. | N.D. | N.D. | — | 0.46 | 0.43 | 0.28 | 0.39 (0.09) |
| BBP | N.D. | N.D. | N.D. | — | N.D. | N.D. | N.D. | — |
| DEHP | 1.60 | 1.72 | 2.68 | 2.00 (0.48) | 1.22 | 1.79 | 1.14 | 1.38 (0.35) |
| DOP | N.D. | N.D. | N.D. | — | N.D. | N.D. | N.D. | — |

* Volume of final solution is 1.1 mL; ¹⁾ N.D. : Not Detected

경우에는 DEHP만 검출되었으나 알루미늄 호일을 함께 사용한 경우는 DEHP 뿐만 아니라 DBP도 함께 검출되었다. 따라서 DBP는 유리광구병만 사용한 경우에는 검출되지 않았으므로 알루미늄 호일에서 나온 것으로 추정되며, 프탈레이트 화합물의 정확한 분석을 위해서는 플라스틱류가 아닌 타 종류의 실험도구에도 세심한 주의를 기울여야 함을 알 수 있다.

3.4. 시료 정제과정 평가 결과

본 연구에서는 실제시료와 표준용액을 이용하여 최적 정제과정을 찾기 위한 실험을 실시하였다. 결과는 검출된 프탈레이트 전량에 대한 각 단계별 검출량 (%)을 계산하여 Table 4에 나타내었다. 표준용액의 경우 fraction 3에서 항목에 따라 90.4~100.0%가 검출되어 만족스러운 결과를 나타내었

Table 4. Estimation of capacity for each clean-up fractions

[unit : %]

| Phthalate | Fraction | Fraction1 20% acetone in hexane | Fraction2 100% hexane | Fraction3 20% acetone in hexane | Fraction4 50% acetone in hexane |
|------------|------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | Standard | DMP | 0.0 | 0.0 | 100.0 |
| DEP | | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 0.0 |
| DBP-d4(SS) | | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 0.0 |
| DBP | | 0.0 | 0.0 | 98.4 | 1.6 |
| BBP | | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 0.0 |
| DEHP | | 6.8 | 0.0 | 90.4 | 2.9 |
| DOP-d4(SS) | | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 0.0 |
| DOP | | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 0.0 |
| Sample | DMP | 0.0 | 0.5 | 98.3 | 1.2 |
| | DEP | 0.0 | 0.9 | 99.1 | 0.0 |
| | DBP-d4(SS) | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 0.0 |
| | DBP | 0.9 | 1.2 | 95.8 | 2.1 |
| | BBP | N.D. ¹⁾ | N.D. | N.D. | N.D. |
| | DEHP | 2.8 | 1.5 | 91.4 | 4.3 |
| | DOP-d4(SS) | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 0.0 |
| | DOP | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |

¹⁾ N.D.: Not Detected

다. 또한 대리표준물질로 주입한 DBP-d4와 DOP-d4의 효율은 100%로 나타나 실제로 정량시 DBP-d4와 DOP-d4를 이용하여 전처리 과정에서의 손실량을 보정해도 큰 무리가 없을 것으로 판단된다.

일부 고농도로 검출된 실제시료를 이용하여 평가한 경우에도 fraction 3에서의 효율은 91.4~100%로 높게 나타났으며, 표준용액에 대한 결과와 유사하였다. 또한 정제과정 전후의 크로마토그램 (Fig. 1)에 나타난 바와 같이 정제과정 후에는 불순물이 많이 제거되어 본 연구에서 제시한 정제 방법을 통해 보다 정확한 정성·정량분석이 가능하며, 기기 감도와 유지관리 측면에서 도움이 될 것으로 판단된다.

4. 요약 및 결론

프탈레이트 화합물은 어느 환경에서나 존재하며, 일반 실험실도 예외는 아니다. 특히 프탈레이트 화합물과 같은 미량의 오염물질을 복잡한 전처리 과정을 거쳐 분석할 경우 측정에 사용되는 실험도구에 의한 오염정도는 분석의 불확도를 낮추고 정확한 측정을 어렵게 하는 요인으로 작용하게 된다. 따라서 본 연구에서는 시료채취 및 분석과정에서 야기될 수 있는 공시료의 오염여부를 평가하고 시료의 정제과정 (clean-up)과 같은 적절한 개선 방안을 제시하였으며, 도출된 결과는 다음과 같다.

첫째, 실험에 사용된 도구 가운데 추출 용매, silicon tube, teflon tape, sodium sulfate cartridge, vial에 대한 blank 시료를 평가한 결과 silicon tube와 teflon tape을 용매에 노출시켰을 때 DBP와 DEHP의 오염이 관측되었다. 따라서 이들 재료들은 사전에 오염 여부를 검토 후 사용하여야 한다.

둘째, 시료채취 매체인 filter, PUF, XAD-2는 soxhlet 장치를 이용하여 이중 전처리를 했을 때 불순물이 많이 제거되었으나 여전히 미량의 DBP와 DEHP가 존재하는 것으로 나타났다. 따라서 이들 매체들은 반드시 사전에 추출용매로 불순물을 추출하는 등 전처리하여 사용해야 하며, 이후 blank 시료에 의한 보정과정은 반드시 필요한 것으로 시료된다.

셋째, 시료채취 매체를 보관운반하는 유리광구병에 대한 blank 실험 결과 유리광구병만 사용했을 때는 DEHP만 검출되었으나 알루미늄 호일을 함께 사용했을 때는 DBP도 함께 검출되었다. 따라서 플라스틱류 이외의 실험도구에 대해서도 세심한 주의가 필요한 것으로 나타났다.

넷째, 농축된 시료를 clean-up하기 위해 실리카겔을 충전한 유리칼럼을 자체 제작하였으며, 본 연구에서 적용한 방법

을 통해 불순물이 많이 제거되었을 뿐만 아니라 분석대상물질의 분획 분리능도 90% 이상으로 높게 나타났다. 따라서 본 연구에서 제안하는 정제과정은 시료의 전처리 과정으로 적절한 것으로 판단된다. 이와 같은 전처리 과정을 거친 시료는 향후 GC분석에서 칼럼의 선택성과 분리효율을 개선하여 측정 정도 향상에 도움을 줄 수 있다.

최종적으로 환경대기 중에서 미량으로 존재하는 프탈레이트 화합물의 정확한 측정과 분석을 위해서는 실험도구의 선정, 실험재료의 선택 및 청결한 실험실 환경 조성과 더불어 실험실 내에서의 인위적 오염을 줄이기 위한 분석자의 세심한 관심과 연구가 반드시 수반되어야 한다.

KSEE

사 사

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

참고문헌

1. 환경부, 제2차 유해화학물질관리 기본계획(2006~2010) (2006).
2. 환경부, 환경부 보도자료 (2007), <http://me.go.kr/webdata/bodo070313p.hwp>.
3. Latini, G., "Monitoring phthalate exposure in humans," *Clinica Chimica Acta*, **361**(1-2), 20-29 (2005).
4. 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).
5. 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).
6. 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," *Analytica Chimica Acta*, **565**(2), 198-207 (2006).
7. Kuch, H. M., and Ballschmiter, K., "Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(15), 3201-3206 (2001).