

Study on analysis of PAHs in consumer products

Moon Hwan Song, Young Dal Cho and Eun Kyung Choe[★]

*Product Eco-testing and Chemical Analysis Laboratory, Korea Institute of Industrial Technology,
Ansan, Gyeonggi 426-910, Korea*

(Received May 20, 2014; Revised July 16, 2014; Accepted July 16, 2014)

공산품 함유 PAHs 분석법에 관한 연구

송문환, 조영달, 최은경[★]

한국생산기술연구원 국제환경규제대응기술지원센터 유해물질분석실
(2014. 5. 20. 접수, 2014. 7. 16. 수정, 2014. 7. 16. 승인)

Abstracts: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) that are carcinogenic and persistent will be restricted in consumer products from December 27, 2015 by EU REACH regulation. Pretreatment using Soxhlet extraction and quantitative analysis by GC-MS were studied to develop the method for analyzing 18 PAHs in consumer products as well as to detect the amounts and the kinds of PAHs in consumer products such as grips of a bag and a hammer, a cable and a plastic sandal. Linearity and precisions were evaluated by analyses of the standard PAH solutions ranging from 0.3125 mg/L to 5.00 mg of each of 18 PAHs. Linearity of resulting standard curves for all 18 PAHs were obtained with R^2 above 0.999. Precisions of the retention times and the peak areas were found to be 0.00%~0.05% and 1.16%~3.69% of relative standard deviations, respectively. The recoveries for spiked samples were all around 95%~105% after Soxhlet extraction using three different solvents such as dichloromethane, hexane and toluene. The limits of quantitation for 18 PAHs in solutions and polymer samples by GC-MS were evaluated to be 0.327 mg/L (Benzo[ghi]perylene)~0.464 mg/L (Acenaphthylene) and 1.635 mg/kg (Benzo[ghi]perylene)~2.32 mg/kg (Acenaphthylene) based upon dilution factor of 5, respectively. Under the developed analytical method, only trace amounts of phenanthrene were detected in three samples while 15 kinds of PAHs including phenanthrene were detected in a grip of hammer with concentrations of maximum 83.4 mg/kg of Phenanthrene and minimum 8.5 mg/kg of Acenaphthylene. Further studies are needed to decrease the quantitation limit and to check the feasibility of decreasing Soxhlet time as well as to demonstrate cases that the clean up is required.

요 약: 발암성 및 잔류성을 갖는 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, 이하 PAHs)의 법적인 규제가 공산품 함유에로 확장된 현황에서, 본 연구에서는 속슬렛 추출에 의한 전처리 및 GC-MS 분석에 의한 공산품에 함유된 18 종 PAHs의 정량 분석법을 확립하고 공산품 4 종에서의 18 종 PAHs 함 유 여부를 분석하였다. GC-MS SIM 크로마토그램의 머무름 시간 및 피크 면적의 정밀도는 각 0.00%~0.05% 및 1.16%~3.69%의 RSD로 측정되었고 각 PAH의 농도 범위 0.3125 mg/L~5.00 mg/L에서 얻은 검정곡선

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)31-8040-6211 Fax : +82-(0)31-8040-6210

E-mail : ekchoe@kitech.re.kr

은 상관계수 R^2 값이 18 종 모두 0.999 이상으로 산출되었다. 본 검정곡선을 이용한 18 종 PAHs의 GC-MS 기기분석의 정량 한계는 0.327 mg/L (Benzo[ghi]perylene)~0.464 mg/L (Acenaphthylene)로 산출되었다. 스파이킹에 의한 18 종 PAHs의 속슬랫 추출에 의한 회수율은 DCM, 헥세인, 혹은 톨루엔 사용 시 모두 95%~105%로 측정되었고, 이상의 조건에서 국내에서 유통되는 공산품 4 종에서 18 종 PAHs를 분석한 결과, 3 개 시료에서는 Phenanthrene이 정량한계 근방의 소량으로 검출되었고, 망치(손잡이 부분) 시료에서는 Phenanthrene을 비롯한 15 종 PAHs가 최대 83.4 mg/kg~최소 8.5 mg/kg 범위로 검출되었다.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, GC-MS analysis, plastics, grip, consumer products

1. 서 론

다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, 이하 PAHs)는 석유 및 석탄에서 유래하는 2 개~7 개의 방향족 고리로 축합 구성된 (fused aromatic ring system) 화학물질 그룹이다. PAHs는 가정 난방, 산업 공정, 자동차, 음식물의 요리, 소각, 발전, 담배 연기 등에서 불완전 연소로 발생하여 대기 및 수질 오염물질로서 단독 물질보다는 혼합 상태로 존재하며, 보통 벤조피렌이 PAHs의 마커가 되는데, 이들 PAHs는 발암성 물질이다.^{1,2} PAHs는 음식 조리 과정 혹은 환경 오염에 의한 조리 가공하지 않은 식품에도 존재하여 식품에서의 PAHs 분석이나,³⁻⁶ 토양, 수질 및 대기 중 PAHs 분포 및 발생원 등에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다.⁷⁻¹²

국제암연구소(IARC:International Agency for Research on Cancer)에서는 PAHs 화합물 중 Benzo[a]pyrene을 발암물질로, Dibenzo[a,h]anthracene을 Group 2A의 유력한 인체발암물질(Probably carcinogenic to humans)로 분류하였고(Table 1),¹³ 이에 더하여 유럽신화학물질관리제도(이하 REACH)에서는 안트라센에 대한 충분한 생태독성 자료도 추가로 확보하여 PBT (Persistent, Bioaccumulation and Toxic (잔류성, 생물 농축성 및 독성) 물질로 분류를 하였고,^{14,15} 이로 인해 안트라센보다 벤젠고리 수가 많은 다른 PAHs에 대해서도 PBT 물질로의 분류가 확실히 되고 있다. 이러한 PAHs에 대해 미국 EPA에서는 PAHs 16 종을 우선순위대상을 선정하여 관리하고 있으며,¹² 국내에서도 PAHs를 환경보건법의 위해성평가실시 대상 환경유해인자에 포함시키고 있다.¹⁶ REACH에서 신전유(extender oils) 및 이를 사용한 타이어에 대해 8 종 PAHs의 함유가 제한되어 온 이래(Table 1), 공산품 내에 PAHs 함유는 독일 GS 마크(18 종 PAHs 규제), 섬유제품에 코라벨인 Oeko-Tex Standard 100(24 종 PAHs 규제),

Nordic Ecolabelling (장난감 및 자동차 타이어)에서 규제되어 왔으나¹⁷⁻²⁰ 강제적인 법령은 아닌 반면, 독일의 주도로,¹⁸ 유럽화학물질청에서 2013년 12월 REACH 부속서17(제한물질)의 PAHs(목록 No.50)를 개정하여 신전유(extender oils) 및 이를 사용한 타이어에서의 PAHs 제한이 완제품, 즉 공산품으로 확장됨으로서, PAHs의 공산품 내 함유량 제한이 강제성을 갖는 유럽의 법령이 되어 2015년 12월 27일부터 시행 예정에 있다(Table 2).²¹ 따라서, 전기전자제품, 부엌 도구, 장난감, 핸들, 자전거/가방/연장 손잡이, 신발, 비치샌달, 스포츠용품, 장갑, 의류 등 관련 제품¹⁸⁻²¹의 원활한 유럽수출을 위해서는 이들 완제품의 고무나 플라스틱 부품에 대한 PAHs 검출 동향에 대한 광범위한 조사와 함께, PAHs-free 혹은 PAHs-reduced 제품 생산을 위한 대응이 적시에 이루어져야하는 시점이다.

토양, 대기, 물시료, 폐수 내에서의 PAHs 정량분석에 비해,^{4,12,22-26} 공산품에 함유된 PAHs 분석법에 대한 자료가 많지 않고 상세 자료가 부족한 현황에서(Table 3),^{26,27} 이 연구에서는 18 종 PAHs에 대한 GC-MS 분석의 유효화 자료를 확보하고, PAHs 함유 가능성이 있는 시중 공산품 4 종에서 속슬랫을 이용한 최적 전처리 방법을 확립해보면서 공산품에서의 PAHs 분석법 개발의 향후 방향을 제안해보고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

Dichloromethane (이하 DCM), n-hexane, toluene은 시약급(J.T. Baker)을 사용하였고, 헬륨은 순도 99.999%을 사용하였다. Table 1의 18 종 PAHs는 o2si smart solution사에서 시약급(표준시약)으로 구입하여 정제 없이 사용하였다(18 종 PAHs 혼합표준용액, 각 2,000 mg/L, DCM).

Table 1. Summary of the listed PAHs in REACH, US EPA, and German GS mark

Substance name	CAS No	Chemical structure	Classification ^{a)}	REACH	US EPA	German GS Mark
1 Acenaphthene	83-32-9		3		○	○
2 Acenaphthylene	208-96-8		-		○	○
3 Anthracene	120-12-7		3 (2010)		○	○
4 Benzo[a]anthracene (BaA)	56-55-3		2B (2010)	○	○	○
5 Benzo[b]fluoranthene (BbFA)	205-99-2		2B (2010)	○	○	○
6 Benzo[j]fluoranthene (BjFA)	205-82-3		2B (2010)	○		○
7 Benzo[k]fluoranthene (BkFA)	207-08-9		2B (2010)	○	○	○
8 Benzo[ghi]perylene (BgP)	191-24-2		3 (2010)		○	○
9 Benzo[a]pyrene (BaP)	50-32-8		1 (2012)	○	○	○
10 Benzo[e]pyrene (BeP)	192-97-2		3 (2010)	○		○
11 Chrysen (CHR)	218-01-9		2B (2010)	○	○	○
12 Dibenzo[a,h]anthracene (DBAhA)	53-70-3		2A (2010)	○	○	○
13 Fluoranthene	206-44-0		3 (2010)		○	○
14 Fluorene	86-73-7		3 (2010)		○	○
15 Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5		2B (2010)		○	○
16 Naphthalene	91-20-3		2B (2002)		○	○
17 Phenanthrene	85-01-8		3 (2010)		○	○
18 Pyrene	129-00-0		3 (2010)		○	○

^{a)}Group 1 : Carcinogenic to humans, Group 2A (2B) : Probably (Possibly) carcinogenic to humans
Group 3 : Not classifiable as to its carcinogenicity to humans

Table 2. Current prohibitions on use of PAHs in consumer products

Regulation or Certification	PAHs	Limits for PAH content (mg/kg)			Updated date
		Mouthable materials or materials of toys for children under 36 months	Materials with long-term skin contact ^{e)}	Materials with short-term skin contact ^{e)}	
1 German GS mark ^{a)}	Voluntary	Benzo[a]pyrene	not detectable (< 0.2)	1	Nov. 2011
		Sum of 18 PAHs	not detectable (< 0.2)	10	
2 Oeko-Tex Standard 100 mark ^{b)}	Voluntary	Textile products for baby		Other textile products	
		Benzo[a]pyrene	0.5	1	
		Sum of 24 PAHs ^{d)}	5	10	
3 REACH regulation (Annex XVII, No.50)	Compulsory (Jan. 1. 2010)	Extender oils		Tyres and treads for retreading	
		Benzo[a]pyrene	1	do not contain extended oils exceeding the limits in left column	
		Sum of 8 PAHs	10		
	Compulsory (Dec. 27, 2015)	Rubber or plastic components ^{e)} in articles ^{f)}			
		General	toys or childcare articles		
		Any of 8 PAHs	1	0.5	

^{a)}GS : Safety Tested

^{b)}World-recognized textile ecolabel

^{c)}Longer than 30 sec / up to 30 sec

^{d)}Cyclopenta[c,d]pyrene, Dibenzo[a,e]pyrene, Dibenzo[a,h]pyrene, Dibenzo[a,i]pyrene, Dibenzo[a,l]pyrene, 1-Methylpyrene in addition to 18 PAHs in Table 1

^{e)}Direct as well as prolonged or short-term repetitive contact with the human skin or the oral cavity

^{f)}Sport equipment such as bicycles, golf clubs, racquets/household utensils, trolleys, walking frames/tools for domestic use/clothing, footwear, gloves and sportswear/watch-straps, wrist-bands, masks, head-bands

2.2. 장비 및 기기

시료 분쇄에는 centrifugal mill (Pulverisette 14, Germany)을 사용하였고, 시료 매질로부터 PAHs 추출에는 100~150 mL의 속슬렛 추출기와 250 mL 등근 플라스크를 사용하였다. PAHs의 정량분석에는 GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry) (HP 6890, 검출기 MS (5973N), Agilent)를 사용하였고 반복성(repeatability)을 위하여 자동시료 채취 장치를 사용하였다(Agilent, GC-MS 7683 series injector). 시료 매질의 성분 분석에는 Diamond ATR (Attenuated Total Reflectance) 악세서리(MIRacle, PIKE)를 이용하여 FT-IR (NEXUS, Thermo Nicolet)을 측정하였다.

2.3. 표준용액의 제조

GC-MS 검량곡선 작성을 위하여 구입한 18종 PAHs 혼합표준용액(각 2,000 mg/L, DCM)을 이용하여 5.00, 2.50, 1.25, 0.625, 0.3125 mg/L 농도의 PAHs 18종 표준용액을 제조 한 후 검량곡선 및 정밀도 측정에 사용하였다.

2.4. 시료 및 시료 샘플링

시료는 PAHs 함유 가능성이 높은 공산품 4종을 시료에서 구매하였고 각 공산품의 해당 부품의 주요 매질 성분은 ATR FT-IR을 측정하여 확인하였다(Table 6). 시료를 대략 5 mm × 5 mm로 자르고 잘 섞은 후 centrifugal mill을 이용하여 입자의 크기를 500 μm로 균일하도록 분쇄하였다.

2.5. 3 가지 추출 용매를 사용한 속슬렛 전처리

분쇄한 시료를 전자저울을 이용하여 2 g 측정 후 속슬렛용 필터(thimble filter) 안에 넣고 100 mL의 추출 용매를 이용하여 60~80 °C에서 16 시간 동안 속슬렛 장치로 추출한 후 실온에서 식혔다. 이어 회전증발농축기를 이용하여 증발 농축시킨 후 추출에 사용된 용매를 이용하여 녹여 내어 최종 부피를 정해진 부피(10 mL)로 맞추었다. 이와 같은 과정을 각각 DCM, hexane, toluene을 이용하여 수행하였고, toluene의 경우 2 시간 이상 소요에도 불구하고 약 80% 이상 부피가 남아 있어 최종 부피를 다시 100 mL로 맞추었다.

Table 3. Comparison of existing standards on testing of PAHs in rubber and plastic materials

Standard (Latest Rev.)	ZEK 01.4-08 ^{a)} (2011)	KS M 6956 (2010)
Title of standard	Harmonized method for determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in polymer	Test method for estimating the toxicity of recycled rubber powder
Scope	Polymers (e.g. plastic or rubber material)	recycled rubber powder
PAHs tested	18 PAHs ^{b)}	18 PAHs
Size of sample	Particles of max 2-3 mm	As recycled powder without further grinding
Sample weight	0.5 g	1.0 g
Extraction method	Ultrasonic extraction with toluene (20 mL), 1 h, 60 °C	Soxhlet extraction with hexane or dichloromethane (100 mL), 16 h
Clean-up	Clean-up column (ca. 220 × 15 mm) with 4 g silica gel and 1 cm sodium sulphate / elution with 50 mL petroleum ether	Cartridge column with min. 0.5 g silica/elution with 3 mL of mixed solvent (DCM:hexane=1:1)
Final volume	Concentrated to @ 1 mL / to a defined volumn with toluene	1 mL using a rotary evaporator --> further to 200~250 µL using flow of nitrogen --> to a defined volumn with acetonitrile, for ex.
Calibration solutions	Calibration solutions of 2.5 to 250 µg/L to cover the range of the samples from 0.1 to 10 mg/kg	Not mentioned (Standard solution : 10 mg/L using acetonitrile, for ex.)
Remarks	Internal standards : Standard 1: naphthalene-d8 Standard 2: pyrene-d10 or anthracene-d10 or phenanthrene-d10 Standard 3: benzo(a)pyrene-d12 or perylene-d12 or triphenylbenzene	ESTD
Analytical equipment	GC-MS with SIM	GC-MS with scan mode
Column	HT8 25 m	30 m, not specified

^{a)}German method for certification of GS mark / ^{b)}Still contain the chromatogram of 16 PAHs in ZEK 01.1-08(2008)

각 시료 당 3 가지 추출 용매별로 각 3 회씩 전처리를 반복하여 용매별로 추출효율을 산정하였다

2.6. GC-MS 분석

2.6.1. GC-MS 분석 조건

검량곡선 작성을 위해 마련된 2.3의 표준용액 및 2.5의 전처리로 마련된 시료용액을 기체크로마토그래피와 질량분석법으로 분석할 때 사용된 GC 컬럼, 온도 프로그래밍, acquisition mode 등의 주요 GC-MS 분석 조건을 Table 4에 정리하였다. Table 4에 정리된 각 PAH의 m/z을 이용하여 선택이온 검출법(SIM, selected ion monitoring)으로 분석하였고, PAHs 외의 간섭물질을 확인하기 위해 총 이온전류 질량분석방법(전 주사법)을 병행하였다.

2.6.2. GC-MS 분석의 직선성, 정밀도, 검출한계 및 정량한계 산출²⁸⁾

PAHs의 GC-MS 정량분석의 직선성은 2.3에 마련된 5 개 농도의 18 종 PAHs표준용액을 각 농도별로 3 회

측정하여 얻은 선형회기식($Y = aX + b$)의 상관계수 R^2 값으로 가름하였다. 또한 5 개 농도의 표준용액을 GC-MS로 7 회 반복 측정하여 피크 면적(peak area) 및 머무름 시간(retention time)에 대한 상대표준편차(relative standard deviation, 이하 RSD)를 구해 18 종 PAHs의 GC-MS 분석의 정밀도를 산출하였다. 직선성 및 정밀도를 위한 매 측정 사이에 바탕용액(blank solution)을 1 회 분석하여 QC 관리를 하였다. GC-MS 분석법의 검출한계(LOD, limit of detection) 및 정량한계(LOQ, limit of quantitation)는 검량곡선의 선형회기식($Y = aX + b$)을 이용하여 아래 식과 같이 계산하였고, 회석배수를 곱하여 고체 시료에 대한 정량한계를 산출하였다.²⁸⁾

$$\text{LOD} = 3.3 \times s/S \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = 3 \times \text{LOD} \quad (2)$$

σ : 선형회기식의 y 절편(b)의 표준편차

S : 선형회기식의 기울기(a)

Table 4. GC-MS chromatographic conditions for 18 PAHs

Parameters		Conditions			
Column	DB-EUPAH (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)				
Carrier gas	Helium with flow rate of 1.0 mL/min				
Injection mode	Splitless				
Injector temperature	280 °C				
Injection volume	1 μL				
Oven temp. program	- Initial : 100 °C for 2 min - 10 °C/min up to 200 °C for 0 min - 7 °C/min up to 250 °C for 2 min - 3 °C/min up to 300 °C for 15 min				
Aquisition mode	Scan	50-550 amu			
	SIM	Selected ions, m/z			
1	Naphthalene	128	10	Chrysen	228
2	Acenaphthylene	152	11	Benzo[b]fluoranthene	252
3	Acenaphthene	154	12	Benzo[j]fluoranthene	252
4	Fluorene	166	13	Benzo[k]fluoranthene	252
5	Phenanthrene	178	14	Benzo[a]pyrene	252
6	Anthracene	178	15	Benzo[e]pyrene	252
7	Fluoranthene	202	16	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276
8	Pyrene	202	17	Dibenzo[a,h]anthracene	278
9	Benzo[a]anthracene	228	18	Benzo[ghi]perylene	276

2.6.3. 시료에 함유된 PAHs 함유량 계산

시료 중의 PAHs 18 종 함유량은, 18 종 PAHs의 각 검정곡선에 의하여 시험 용액을 측정된 결과에 희석배수(dilution factor)를 곱한 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\text{시료 내 각 PAH 함유량 (mg/kg)} = \frac{C \times V}{W} \quad (3)$$

C : 검정곡선에 의해 측정된 시료 용액 중의 각 PAH 농도(mg/L)

V : 시료 용액의 최종 부피(mL)

W : 시료의 무게(g)

각 시료별로 전처리부터 기기분석까지 3 회 반복 분석하여 함유량 평균과 표준편차를 산출하였다.

2.7. 소량첨가(spiking)에 의한 PAHs 회수율 산출^{28,29}

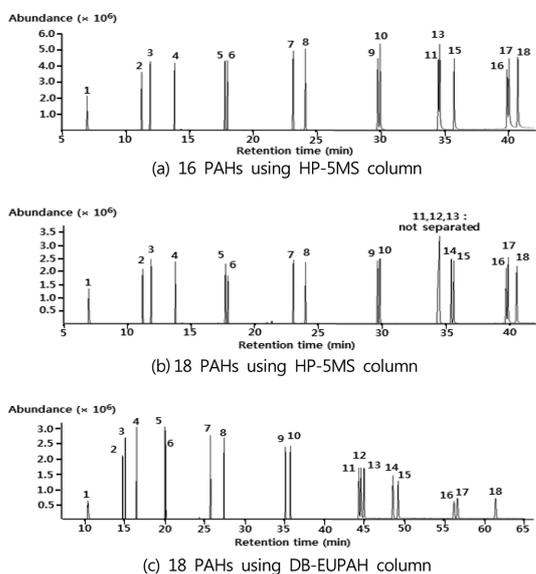
2.4.의 4 종 시료 중 고무망치(손잡이 부분) 시료를 분쇄하여 1 g 무게를 정확히 측정하여 원통형 여과지(thimble filter)에 넣고, 분석대상 물질인 PAHs 18 종 표준용액(500 mg/L)을 1 mL 첨가하여 spiking에 의한 시료의 각 PAH 함유량이 500 mg/kg이 되도록 하였다. 추출용매 DCM, hexane, toluene 각 3 종류를 이용하

여 2.5에 따라 전처리하여 GC-MS로 정량 분석한 후, 소량첨가 후 분석 농도를 이온농도로 나누어 각 PAH의 회수율을 계산하였다. 이론 농도는 spiking된 각 PAH의 양에, 소량첨가 전의 시료를 동일하게 전처리하여 분석한 각 PAH의 양을 더한 값으로 하였으며, 1 개의 시료에 대하여 전처리부터 기기분석까지 3 회 반복 분석하여 회수율 평균과 표준편차를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. GC-MS에 의한 18 종 PAHs 분리

공산품에서 규제되고 있는 18 종 PAHs는 Table 1의 구조식에서 볼 수 있듯이 벤젠 고리 2 개가 축합된 나프탈렌부터 최대 6 개가 축합된 Benzo[ghi]perylene로 구성되어 있고 이 들 18 종 PAHs가 상용 DB-EUPAH 컬럼을 사용하여 Table 4의 GC-MS 분석 조건에서 모두 분리되었다(Fig. 1(b)). 각 PAH의 머무름 시간(retention time)은 축합된 벤젠 고리가 증가할수록 증가하였는데, 이는 벤젠 고리가 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6으로 증가할수록 컬럼과의 상호작용 및 끓는점의 증가와 연관이 있다(축합된 고리가 다시 결합된 구조를 편의상 0.5로 표시함).



- | | |
|--------------------------|---------------------------------|
| 1 Naphthalene (2)* | 10 Chrysen (4) |
| 2 Acenaphthylene (2.5) | 11 Benzo[b]fluoranthene (4.5) |
| 3 Acenaphthene (2.5) | 12 Benzo[j]fluoranthene (4.5) |
| 4 Fluorene (2.5) | 13 Benzo[k]fluoranthene (4.5) |
| 5 Phenanthrene (3) | 14 Benzo[a]pyrene (5) |
| 6 Anthracene (3) | 15 Benzo[e]pyrene (5) |
| 7 Fluoranthene (3.5) | 16 Indeno[1,2,3-cd]pyrene (5.5) |
| 8 Pyrene (4) | 17 Dibenzo[a,h]anthracene (5) |
| 9 Benzo[a]anthracene (4) | 18 Benzo[ghi]perylene (6) |
- * : numbers of aromatic rings

Fig. 1. GC-MS total ion chromatograms of standard solution of 18 PAHs with different columns.

18 종 PAHs는 EPA에서 규제하는 16 종 PAHs(EPA-PAHs)와 비교할 때 Benzo[j]fluoranthene과 Benzo[e]pyrene이 더 포함되는데, 이 두 개 물질의 머무름 시간은 연이어 분리되어 나오는 Benzo[b]fluoranthene (4.5), Benzo[j]fluoranthene (4.5), Benzo[k]fluoranthene (4.5), Benzo[a]pyrene (5), Benzo[e]pyrene(5) 5 개 물질 중 2 번째 5 번째에 위치한다. EPA-16 PAHs 분리에서 사용되던 컬럼을 사용할 경우, 벤젠 고리수가 같은 Benzo[b]fluoranthene(4.5), Benzo[j]fluoranthene(4.5), Benzo[k]fluoranthene(4.5)의 3 개 물질이 분리가 되지 않았고 (Fig. 1(b)) 따라서 DB-EUPAH 컬럼을 이용하여 18 종 PAHs가 모두 분리되는 분석 조건을 확립하였다. 독일 공산품 인증인 GS-Mark에 사용되는 시험법의 최근 개정판인 ZEK 01.4-08(Table 3)에는 분석 대상 물질은 18종 PAHs인데, PAH 16 종의 GC 크로마토그램이 실려 있는 현황이다.²⁶

3.2. 18 종 PAHs GC-MS 분석의 직선성 및 정밀도
본 연구의 GC-MS 시스템을 이용하여 각 PAH의

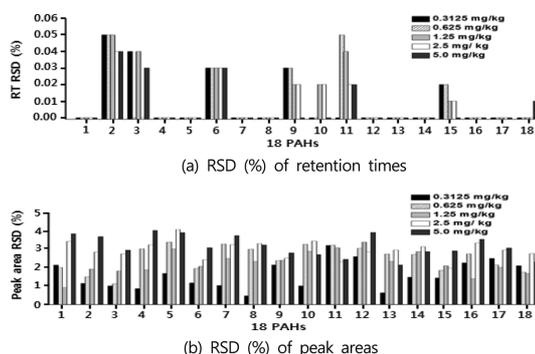


Fig. 2. Precision of retention times and peak areas (n = 7) of each PAH in the concentration range of 0.3125 to 5.00 mg/L using the GC-MS system in this study.

농도 범위 0.3125 mg/L~5.00 mg/L에서 얻은 검정곡선은 상관계수 R²값이 18종 PAHs 모두 0.999 이상이 되어 method validation의 허용기준(R² > 0.99)³⁰을 만족하였다.

검정곡선 상의 5 개 농도에서 각 7 번의 GC-MS 분석을 반복하여 얻은 머무름 시간 및 피크 면적의 정밀도는 각 RSD로 산출한 결과, 18 종 PAHs의 머무름 시간의 RSD는 0.00%(10종 PAHs)~0.05%로 측정되어 머무름 시간에 대한 반복성이 매우 정밀함을 알 수 있었다(Fig. 2(a)). 18 종 PAHs의 각 물질별 및 각 농도별 피크면적의 RSD는 최소 1.16%에서 최대 3.69%로 측정되어(Fig. 2(b)) method validation의 허용기준(RSD < 15%)³⁰을 만족하였고 농도에 비례하여 커지는 경향을 보여주었다.

3.3. 18 종 PAHs 정량 분석의 검출 한계 및 정량 한계

18 종 PAHs 용액의 GC-MS 기기분석의 검출 한계는 검정곡선 자료로부터 식 (1)에 의해 산출한 결과, 0.108 mg/L (Benzo[ghi]perylene)~0.153 mg/L (Acenaphthylene) 범위였고 정량 한계는 3 배를 곱한 0.327 mg/L~0.464 mg/L 이다. 고체 샘플에서의 정량 한계는 100% 회수율을 가정할 경우, 본 실험 조건의 회석 배수 5 (시료 2 g, 최종부피 10 mL)를 곱하면, 18 종 PAHs별로 1.64 mg/kg~2.32 mg/kg가 된다(Table 5). 유럽 REACH 법령에 의한 일반 공산품의 PAH 규제치(Table 2)인 1 mg/kg를 정량하기에는 적합하지만, 장난감이나 어린이용품 규제치(0.5 mg/kg)는 검출 정도만 가능하다. 이의 해결책으로는 시료량을 늘리고 최종부피를 줄여야 함이 제안되는 한편, 저농도 정량용 검정 곡선을

Table 5. LOD and LOQ in GC-MS analysis of 18 PAHs in consumer products

Substance	Conc. range (mg/L)	Y = aX + b		R ²	Measurement in solution		Measurement in solid material
		a, slope	Standard deviation of b		LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	LOQ ^{a)} (mg/kg)
1 Acenaphthene	0.3125 ~ 5.0	1,718,601	73,106	0.999	0.140	0.425	2.125
2 Acenaphthylene		2,796,323	129,640	0.999	0.153	0.464	2.320
3 Anthracene		2,350,326	101,332	0.999	0.142	0.431	2.155
4 Benzo[a]anthracene		2,415,367	91,758	0.999	0.125	0.380	1.900
5 Benzo[b]fluoranthene		2,562,022	99,279	0.999	0.128	0.388	1.940
6 Benzo[j]fluoranthene		2,842,522	110,221	0.999	0.126	0.337	1.685
7 Benzo[k]fluoranthene		2,997,125	100,436	0.999	0.111	0.335	1.675
8 Benzo[ghi]perylene		2,910,086	95,037	0.999	0.108	0.327	1.635
9 Benzo[a]pyrene		2,472,437	89,864	0.999	0.122	0.365	1.825
10 Benzo[e]pyrene		2,512,332	90,998	0.999	0.120	0.363	1.815
11 Chrysen		2,508,058	90,151	0.999	0.121	0.398	1.990
12 Dibenzo[a,h]anthracene		2,371,181	90,828	0.999	0.126	0.383	1.915
13 Fluoranthene		2,735,589	115,247	0.999	0.139	0.421	2.105
14 Fluorene		1,812,223	79,118	0.999	0.144	0.437	2.185
15 Indeno[1,2,3-cd]pyrene		2,354,462	99,469	0.999	0.139	0.422	2.110
16 Naphthalene		3,290,212	130,800	0.999	0.131	0.398	1.990
17 Phenanthrene		2,449,372	113,979	0.999	0.154	0.465	2.325
18 Pyrene		2,740,969	105,134	0.999	0.127	0.384	1.920

^{a)}In case of dilution factor = 5 (sample : 2 g, final volume 10 mL (DCM, hexane))

별로도 작성하여 정량한계를 얼마만큼 낮게 확보할 수 있는 지에 대한 추가 연구가 필요하다.

3.4. 스파이킹한 샘플의 추출용매별 PAHs 회수율

PAHs 18 종에 대한 국내외 인증표준물질(CRM, certified reference material) 혹은 표준물질(RM, reference material) 확보가 어려워 표준에서 제시하는 소량 첨가(spiking)방법을 이용하여^{28-29,31} 속슬렛 추출용매별(DCM, n-hexane, Toluene)로 회수율을 산출하였다.

공산품 4 종 시료 중 함유된 PAHs 종류 및 함유량이 많았던 망치 시료(No.4)를 선택하여 이 시료에 18 종 PAHs를 각 500 mg/kg이 되도록 스파이킹하였다. 독일에서 PAHs 함유 가능성이 큰 공산품 5,300 종에서 6 종 PAH를 분석할 결과, 함유량의 범위가 미검출, 혹은 1 mg/kg 이하에서부터 Benzo[a]pyrene 1,200 mg/kg, 6 종 총량은 25,400 mg/kg이 최대 PAH 함유량으로 측정되었고¹⁸ 이를 참조로, 스파이킹하는 양을 500 mg/kg으로 하였다. 속슬렛 추출한 결과 18 종 각 PAH별로 DCM의 경우 95.2%~104.9%, 헥세인의 경우 95.2%~104.2%, 톨루엔의 경우 95.6%~102.8% 회수율을 보여 3 종 용매가 모두 분석법 유효화(method

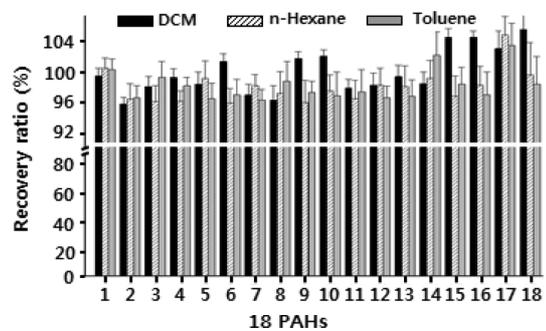


Fig. 3. Recovery ratios of 18 PAHs from the spiked sample according to different Soxhlet-extraction solvents (The sample is hammer grip made of polyethylene with the spiked amount 500 mg/kg of each PAH).

validation)의 회수율 허용기준(95%~105%)³¹을 만족하였다(Fig. 3).

3.5. 공산품 4 종의 PAHs 함유량 분석

3.5.1. PAHs 함유량 분석

본 연구에서는 PAHs를 함유할 가능성이 있는 공산품인 가방(손잡이 부분), 케이블, 슬리퍼, 망치(손잡이

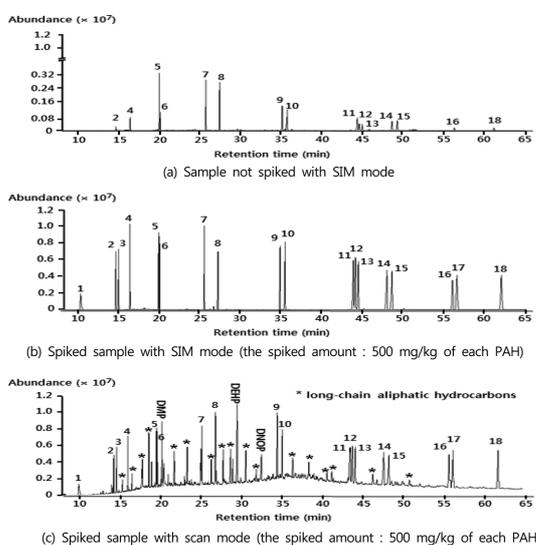


Fig. 4. GC-MS chromatograms of toluene extract from the sample No. 4 (hammer grip) with different acquisition mode.

부분)를 국내 시장에서 수집하여 18 종 프탈레이트 함유 여부를 분석한 결과 3 개 시료에서는 Phenanthrene 이 소량 혹은 정량한계 이하로 검출되었고, Naphthalene 이 슬리퍼 시료에서 정량한계 이하로 검출되었다. 망치(손잡이 부분) 시료에서는 수십 mg/kg 범위의 15 종 PAHs가 함유되어 있었고 검출된 15 종 PAHs의 GC-MS SIM 크로마토그램은 Fig. 4(a)와 같다. 15 종 PAHs는 최대 83.4 mg/kg(Phenanthrene)-최소 8.5 mg/kg (Acenaphthylene) 범위로 검출되었다(Table 6).

PAHs는 석유계 신전유(extender oils)에 불순물로 자연적으로 존재하여, 신전유가 고무 및 플라스틱 가공에 첨가됨으로 인해 타이어는 물론, 고무 및 플라스틱로 만들어지는 다양한 완제품, 즉 전기전자제품, 부엌 도구, 장난감, 핸들, 카트/보행 보조기/가방 손잡이, 연장의 자루, 자전거, 골프채, 라켓 등의 스포츠용품, 의류, 신발, 비치 샌달, 장갑, 시계줄, 손목밴드, 헤어밴드 등에 검출될 수 있다.¹⁷⁻²¹ 따라서, 국내 생산되는 완제품(피부와 구강에 직접적 접촉뿐만 아니라 장기

Table 6. Samples and their contents of PAHs as measured in this study

Sample No.	Samples	Major component of matrix ^{a)}	PAHs detected	Amount measured ^{b)} (mg/kg)		
				Extraction with DCM (DF = 5)	Extraction with hexane (DF = 5)	Extraction with toluene (DF = 50)
1	Bag grip 	Polyamide	Phenanthrene	3.9±0.12	3.2±0.11	ND
2	Cable 	Polyhexyl methacrylate	Phenanthrene	0.9 ^{c)} ±0.14	0.8 ^{c)} ±0.03	ND
3	Sandal 	Polyvinyl chloride	Phenanthrene	2.4 ^{c)} ±0.09	2.2 ^{c)} ±0.05	ND
			Naphthalene	0.6 ^{c)} ±0.03	0.8 ^{c)} ±0.03	ND
			Acenaphthylene	10.0±0.72	8.5±0.56	9.9±0.69
			Fluorene	15.0±1.06	14.5±1.04	14.4±0.89
			Phenanthrene	82.5±1.08	80.9±1.93	74.6±1.69
			Anthracene	27.5±0.96	25.5±1.08	25.4±1.12
			Fluoranthene	83.5±1.59	83.4±2.09	71.1±1.88
			Pyrene	72.0±2.09	71.4±2.33	60.7±1.74
			Benzo[a]anthracene	37.0±1.68	38.9±1.72	40.3±1.96
			Chrysene	38.5±1.06	39.9±1.53	38.3±1.09
			Benzo[b]fluoranthene	59.5±1.53	64.4±1.92	65.2±2.26
			Benzo[j]fluoranthene	61.7±1.84	60.6±2.32	63.8±2.01
			Benzo[k]fluoranthene	56.5±2.07	61.4±2.11	62.2±1.84
			Benzo[a]pyrene	33.0±1.17	37.4±1.48	39.8±1.49
Benzo[e]pyrene	35.9±2.03	38.7±1.38	34.2±1.71			
4	Hammer grip 	Polyethylene	Indeno [1,2,3-cd]pyrene	31.5±1.36	33.5±1.51	28.9±1.73
			Benzo[ghi]perylene	29.0±1.09	31.0±1.66	29.3±1.85

^{a)}Confirmed by FT-IR library match (sample No.1, 2, 3, 4 : 78, 86, 82, 81 % library match, respectively) / ^{b)}Standard deviation (n=3)

^{c)}Detected as trace with LOQ (Phenanthrene) = 2.325 mg/kg and LOQ (Naphthalene) = 1.990 mg/kg in case of dilution factor=5

간 혹은 단기간의 반복적인 접촉을 하는 완제품²¹에서의 PAHs 검출 현황에 대한 체계적인 연구를 시작으로 관련된 산업계의 대응이 필요한 시점이다.

3.5.2. 최적 전처리 조건

3.4.에서 논의된 바와 같이 시료를 속슬렛 추출 시에 DCM, 헥세인, 톨루엔 중 어느 용매를 사용하던지 18 종 PAHs의 회수율이 95%~105% 사이에서 거의 동일하였다. 그러나, 톨루엔을 사용할 경우 비등점이 높아 속슬렛 추출 후 용매 증발이 매우 비효율적이다. 구체 적으로, 진공 하에 회전증발을 2 시간 이상 하여도 용매가 전체부피의 20% 정도만 증발되어 시간이 많이 소용될 뿐만 아니라 회석 배수가 커져 검출 및 정량 한계값이 역시 크게 증가하게 된다. 추출에 사용했던 용매의 증발에 30 분 이하로 소요되었던 DCM 및 헥세인과 비교하면 톨루엔은 회석배수가 10 배 커졌고, 따라서 검출 및 정량 한계값도 10 배 증가한다. 공산품 시료 분석 결과, 가방손잡이(시료 No. 1), 케이블(시료 No. 2), 샌달(시료 No. 3)에서 Phenanthrene이 검출 혹은 정량 한계값 범위의 극소량(trace) 검출되었는데(DCM 혹은 헥세인 사용 결과), 톨루엔을 사용하여 전처리한 시료에서는 미검출로 측정되었다(Table 6의 음영 부분). 이는 톨루엔 사용 시 DCM 혹은 헥세인 사용 시 보다 회석배수가 10 배 증가하여 극소량 검출 범위에 있는 Phenanthrene이 측정되지 않음을 보여주는 좋은 실례라 사료된다. 따라서, 속슬렛 추출 용매로는 톨루엔을 배제한 DCM 혹은 헥세인이 최적임을 검증하였고, 최적 속슬렛 추출시간에 대한 향후 연구가 필요하다.

정량한계를 1 mg/kg(유럽 일반 공산품 규제치), 0.5 mg/kg(유럽 장난감이나 어린이용품 규제치) 그리고 현재 가장 엄격히 운영되는 독일의 규제치인 0.2 mg/kg를 맞추기 위해서는 현재의 전처리 방법에 사용했던 회석 배수의 감소, 즉 시료량을 늘리고 최종부피를 줄여야 함이 제안된다. 시료량을 2 g에서 5 g으로 늘리고 최종부피를 10 mL에서 2 mL로 맞추는 것이 조작 가능함을 확인하였고 더 이상의 농축은 조작이 불가능하였으며, 이 조건에서는 고체 시료에 함유된 PAHs를 0.13 mg/kg(Benzo[ghi]perylene)-0.18 mg/kg(Acenaphthylene)까지 정량할 수 있다.

18 종 PAHs를 스파이킹한 망치 시료(No.4)를 톨루엔으로 추출한 용액을 SIM 모드 및 스캔 모드로 분석한 결과(Fig. 4(b) 및 4(c))를 비교해보면, 공산품 시료에 DMP, DEHP, DNOP 및 지방족 탄화수소 등이 준

재함을 알 수 있으나, baseline에 영향 없이 SIM mode로 PAHs의 정량 분석이 가능함을 확인할 수 있다. 스캔모드(총 이온) 분석으로부터 이들 물질들과 18 종 PAHs의 피크가 겹치는 부분이 있는 지를 살펴보면, Fluoranthene, Pyrene의 두 물질이 간섭물질인 지방족 탄화수소와 약간 겹치지만, SIM 모드 분석 시에 영향을 받지 않았다. Table 3에 의하면 필요 시 실리콘 컬럼을 이용하여 추출된 시료용액을 정제하게 되어 있는데, 본 실험에서 시도한 바에 의하면 Fig. 4(c)에 측정된 방해물질 들이 정제되는 것은 아닌 것으로 확인하였다. PAHs가 함유된 매질인 고분자 물질이 같이 용출될 경우 이의 정제에는 효율적이라 사료되며, 본 실험에서 시도된 4 개 공산품 시료는 정제가 필요하지 않은 경우였다.

속슬렛 추출에 비해 초음파 추출은 시간이 단축되는 전처리 방법으로^{26,27} 이의 효율 및 장단점을 비교해 보는 향후 연구가 필요하다.

4. 결 론

수십년 전부터 발암성 및 잔류성을 갖는 PAHs의 대기, 수질, 토양, 음식물에 대한 오염에 우려가 집중되어 온 이래, 유럽 신화학물질관리제도(REACH)에 의해 타이어 함유 규제를 시작으로 최근 공산품 함유에 대한 법적인 규제로 확장된 현황이다. 이에 본 연구에서는 공산품에 함유된 18 종 PAHs의 정량 분석법을 개발하여 공산품 4 종을 분석한 결과로부터 다음과 같이 결론 및 향후 추가 연구 방향을 제안해 보았다:

1. 18 종 PAHs를 DB-EUPAH 컬럼으로 분리하여 GC-MS SIM 모드로 정량하는 분석 조건을 확립하였고, 머무름 시간의 정밀도는 0.00%~0.05% 그리고 피크 정밀도는 1.16%~3.69%의 RSD 측정되었다. 18 종 각 PAH의 농도 범위 0.3125 mg/L~5.00 mg/L에서 얻은 18 개 검정곡선은 상관계수 R²값이 모두 0.999 이상으로 산출되었다.

2. 스파이킹에 의한 18 종 PAHs의 속슬렛 추출 결과 DCM, 헥세인, 혹은 톨루엔 사용 시 각 95.2%~104.9%, 95.2%~104.2%, 95.6%~102.8% 회수율이 측정되었고, 톨루엔의 경우 높은 비등점으로 농축이 어려워 DCM 및 헥세인이 최적 추출 용매임을 확인하였다.

3. 18 종 PAHs 용액의 GC-MS 기기분석의 정량 한계는 검정곡선 자료로부터 0.327 mg/L (Benzo[ghi]

perylene)~0.464 mg/L(Acenaphthylene)로 산출되었다. 본 연구 전처리에서 사용한 희석배수 5를 기준으로 고체 시료에서의 정량한계는 1.635 mg/kg(Benzo[ghi]perylene)~2.32 mg/kg(Acenaphthylene)이며, 정량한계를 감소하기 위한 시도로, 시료량을 2.5 배인 5 mg으로 증가하고 최종부피를 10 mL에서 2 mL로 감소하는 것이 조작 가능한 최대 농축입을 확인하였고, 이 조건에서 0.13 mg/kg(Benzo[ghi]perylene)~0.18 mg/kg(Acenaphthylene)까지 정량할 수 있다.

4. PAHs 함유 가능성이 있는 국내에서 유통되는 공산품 4종에서 18종 PAHs를 분석한 결과, 3개 시료에서는 Phenanthrene이 정량한계 근방의 소량으로 검출되었고, 땅치(손잡이 부분) 시료에서는 Phenanthrene을 비롯한 15종 PAHs가 최대 83.4 mg/kg~최소 8.5 mg/kg 범위로 검출되었다.

5. 향후, 1) 농축과 관련한 분석용액 조작에 무리가 없이 0.2 mg/kg~1 mg/kg의 규제치를 정확히 정량하는 조건의 확립이 필요한데, 0.1 mg/L 농도 이하의 표준용액으로 작성된 저 농도 검정곡선의 사용에 의해 정량한계를 감소할 수 있는 지 여부의 확인과 2) 속출렛 추출 시간의 단축 가능 여부 및 3) 초음파 추출 시의 정제 필요성에 대한 여부를 검토해야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 “글로벌전문기술개발(청정생산기반)”으로 수행된 결과이며 연구비 지원에 감사드립니다.

Reference

1. UBA Background Paper, ‘Polycyclic Aromatic Hydrocarbons’, UBA(German Federal Environment Agency, Dessau-Roßlau, 2012).
2. Annex XV restriction report, http://www.bfr.bund.de/cm/230/pak_annex_XV_restriction_report_proposal_for_a_restriction.pdf, Assessed 8 April 2014.
3. J. Ha, D. Shin, J.-B. Hwang, H.-Y. Seo, M. Ito and H. Nakagawa, *Anal. Sci. Technol.*, **24**(4), 266-274 (2011).
4. S. Hu, S. Jin, K. Lee and D. Choi, *Anal. Sci. Technol.*, **23**(2), 196-204 (2010).
5. S. Hu, S. Park, S. Jin and D. Choi, *Anal. Sci. Technol.*, **22**(1), 109-117 (2009).
6. S. Hu, N. S. Oh, S. Y. Kim and H. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **19**(5), 415-421 (2006).
7. H.-S. Pyo, J.-E. Hong, K.-J. Lee, S.-J. Park and W. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **13**(4), 453-465 (2000).
8. J. S. Park, S. K. Yoon and W. K. Bae, *Anal. Sci. Technol.*, **23**(3), 269-277 (2010).
9. M. S. Callin, J. M. Lopez, A. Iturmendi and A. M. Mastral, *Environ. Pollut.*, **183**(12), 166-174 (2013).
10. S. Dai, L. Zhang and T. Zhu, *Anal. Sci. Technol.*, **8**(4), 753-758 (1995).
11. W. Lee, J.-E. Hong, S.-J. Park, H.-S. Pyo and I.-W. Kim, *Anal. Sci. Technol.*, **11**(5), 321-331 (1998).
12. H. K. Bojes and P. G. Pope, *Regul. Toxicol. Pharm.*, **47**(3), 288-295 (2007).
13. Agents classified by the IARC monographs, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>, Assessed 8 April 2014.
14. Candidate list of substances of very high concern for authorisation, <http://echa.europa.eu/candidate-list-table>, Assessed 8 April 2014.
15. Member State Committee Document, ‘Anthracene as a Substrate of Very High Concern’, European Chemicals Agency, Helsinki, 2008.
16. Ministry of Environment Notification No. 2012-93(2012.05.23), Republic of Korea.
17. Regulation (EC) No 1907/2006(2006.12.18), the European Parliament and the Council of the European Union.
18. ‘German Proposal for the Restriction of PAHs in Consumer Products’, baua(Federal Institute for Occupational Safety and Health), Dortmund, 2010.
19. BfR Opinion Nr. 032/2010, ‘Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Consumer Products to Be Regulated by the EU’, BfR(Federal Institute for Risk Assessment), Berlin, 2010.
20. ‘Oeko-Tex Standard 100’, 4th Ed, Oeko-Tex International, Zrich, 2013.
21. Commission Regulation (EU) No 1272/2013 (2013. 12. 06), the European Parliament and the Council of the European Union.
22. ISO 18287, Soil Quality-Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Gas Chromatographic Method with Mass Spectrometric Detection(GC-MS), 2006.
23. ISO 17993, Water Quality-Determination of 15 Polycy-

- clic Aromatic Hydrocarbons in Water HPLC with Fluorescence Detection after Liquid-Liquid Extraction, 2008.
24. ISO 13877, Soil Quality-Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons-Method using High-Performance Liquid Chromatography, 2009.
 25. EPA method 610, Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater, 1986.
 26. ZEK 01.4-08, Harmonized Method for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Polymer, 2011.
 27. KS M 6956, Test Method for Estimating the Toxicity of Recycled Rubber Powder, 2010.
 28. ICH Harmonized Tripartite Guideline, 'Validation of Analytical Procedures:Text and Methodology Q2(R1)', Current step 4 version, International Conference on Harmonization, 2005.
 29. Korea Agency for Technology and Standards Notification No. 2012-0084(2012.02.17), Republic of Korea.
 30. UN Document ID Number ST/NAR/41, 'Guidance for the Validation of Analytical Methodology and Calibration of Equipment used for Testing of Illicit Drugs in Seized Materials and Biological Specimens', United Nations, New York, 2009.
 31. I. Taverniers, M. De Loose and E. Van Bockstaele, *Trends Anal. Chem.*, **23**(8), 535-552 (2004).