

PA48) 환경대기 중 프탈레이트류 측정의 문제점 평가

Evaluation of Barriers for Phthalates Measurement in Ambient Air

박영화 · 황윤정 · 손은성 · 한진석¹⁾ · 백성욱

영남대학교 대학원 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원

1. 서 론

최근 들어 환경오염에 대한 사람들의 관심과 지식수준이 높아짐에 따라 화학물질의 위해성에 대한 국민적 관심도 증대되고 있다. 대기 중에는 많은 화학물질들이 존재하며 여기에는 프탈레이트 화합물도 포함된다. 매우 다양한 용도로 사용되는 프탈레이트 화합물은 증발작용을 통해 모체로부터 떨어져 나와 공기 중으로 방출될 수 있으며, 프탈레이트의 배출계수는 온도에 따라 증가하는 것으로 나타났다(Wang et al., 2007; Fujii et al., 2003). 대기 중으로 유입된 프탈레이트는 가스상 또는 입자상으로 존재하게 된다.

세계 각국은 그 동안 di(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)등의 프탈레이트계 가소제가 인체 유해성이 큰 물질로 잠정결론을 내리고 내분비계 장애 추정물질로 관리해 오고 있다. 쥐, 토끼와 같은 설치류를 이용한 동물실험에서 프탈레이트계 화합물은 항에스트로젠 작용을 하여 내분비계장애 및 돌연변이를 유발하는 물질로 의심되었으며(Teil et al., 2006; Sidhu et al., 2005) 산하의 IARC에서는 Group 3으로 분류하였다.

이러한 프탈레이트 화합물의 호흡에 의한 위해성평가나 관리를 위해서는 실제 대기 중 존재여부와 농도 수준을 밝히기 위한 측정이 먼저 이루어져야 될 것이다. 현재 국내에서는 대기 중 프탈레이트 화합물의 분석사례가 전무한 실정이다. 본 연구에서는 대기 중의 프탈레이트류를 입자상과 기체상으로 나누어 시료 채취하여 용매 추출을 이용한 GC/MS로 분석 가능 여부와 문제점들에 대한 평가를 시행하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서는 입자상 시료채취에 quartz fiber filter, 기체상 시료채취에 PUF와 XAD-2를 2단으로 충전한 glass cartridge를 사용하였다. 시료채취매체는 알루미늄호일로 감싸 유리병에 보관, 이동하였다. 실제 시료채취는 국내 모산단지역에서 실행하였으며, PS-1 PUF sampler를 사용하여 약 200L/min으로 약 72시간 시료채취 하였다. 최종적으로 GC/MS 분석을 위해 시료의 추출과 농축에는 HPLC급 hexane:acetone(90:10 V/V%)용액을 용매로 사용하였다. 시료채취매체의 전처리와 실제시료의 추출은 soxhlet장치를 사용하여 필터의 경우 4~6cycle/hr, PUF&XAD의 경우 2~3cycle/hr로 24시간 용매 추출하였다. 농축은 고순도 질소를 이용하여 0.6mL로 농축하였다. 실제 시료의 경우 0.6mL로 농축해서 분석 해본 결과 분석용액의 농도가 정량이 불가능한 수준의 매우 고농도여서 불가피하게 희석을 하여 다시 분석하였다.

프탈레이트 화합물의 정성, 정량에 사용된 표준물질은 SUPELCO사에서 제공하는 SS EPA Phthalate Esters 6 Mixture를 사용하였다. 대리표준물질은 ChemService사에서 제공하는 dibutyl phthalate-d4, dioctyl phthalate-d4를 사용하였고, 내부 표준물질은 1-Phenyldodecane(Sigma ALDRICH)을 사용하였다. 최종 분석은 GC/MS(Agilent Technologies 6890N/5973 inert)를 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1에는 실험에 사용된 filter와 PUF&XAD의 전처리 성능평가 결과, 시료보관용 유리병의 blank값, 실제시료의 blank값, 실제대기 중 농도와 IDL, MDL값을 나타내었다. 전처리 하기전의 PUF&XAD에서는 정확한 정량이 불가능한 수준으로 높은 peak가 나타나 peak의 상단부분이 잘리는 현상이 일어났다. 결과적으로 상당히 많은 량의 프탈레이트가 함유되어 있음을 알 수 있었고, 따로 희석하여 재분석하지는 않았기 때문에 표에 농도값으로는 제시하지 못하였다.

Table 1. Comparison of Phthalates concentration by several media.

unit(ng/m³)^{a)}

Phthalate	Dibutyl phthalate		Di(2-ethylhexyl)phthalate	
	Mean	SD	Mean	SD
Quartz filter 4 hr pre-extraction(n=3)	24.49	4.19	42.13	16.12
Quartz filter 12 hr post-extraction(n=3)	0.59	0.13	2.29	0.82
PUF&XAD 24 hr pre-extraction(n=3)	N.A ^{b)}		N.A	
PUF&XAD 24 hr post-extraction(n=3)	0.27	0.18	8.68	0.24
Glass vessel blank(n=3)	N.D ^{c)}		1.43	0.34
Glass vessel & Aluminum foil blank(n=3)	0.28	0.06	0.99	0.25
Quartz filter sample blank(n=2)	0.96	0.77	5.38	0.62
PUF&XAD sample blank(n=2)	0.76	0.22	16.74	1.72
Quartz filter sample(n=6)	6.75	3.72	336.78	353.40
PUF&XAD sample(n=6)	17.93	3.22	N.D	
IDL ^{d)}	0.17		0.30	
MDL ^{e)} (n=7)	1.31		1.13	

a) Concentration is calculated with air sampling vol. = 837m³

b) N.A = not available

c) N.D = not detected

d) IDL(instrumental detection limit) : S/N ratio = 2.5 area

e) MDL(method detection limit) = SD × t(n-1, 0.01).

실제 시료의 분석 결과 비교적 분자량이 작고 끓는점이 낮은 DBP는 기체상에 주로 존재하며, 비교적 분자량이 크고 끓는점이 높은 DEHP는 입자상에 주로 존재하는 것으로 밝혀졌다. 본 연구에서 분석 방법의 정도관리결과는 방법적검출한계가 DBP는 1.31ng/m³, DEHP는 1.13ng/m³ 수준으로 평가되었다.

시료채취매체의 오염도 점검 결과, 전처리하기전의 시료채취매체에서 이미 프탈레이트가 상당한 농도 수준으로 검출되었다. Soxhlet을 이용한 시료채취매체의 전처리로는 프탈레이트 화합물을 완전히 제거할 수는 없었으나, 상당량 제거할 수는 있었다. 대기 중 프탈레이트 시료채취 시에 매체의 전처리는 반드시 필요하다고 판단된다. 시료보관용으로 사용한 유리병과 알루미늄호일에서도 프탈레이트가 검출되었다. 이와 같이 실험 전반에 걸쳐 발생하는 blank값은 system error를 증폭시켜 분석의 불확도를 증가시키는 요인으로 작용하게 될 것이다.

결과적으로 본 연구에서 적용한 분석방법으로 대기 중 프탈레이트 화합물의 분석은 가능하지만, 좀더 정확한 분석을 위해서는 세심한 실험 관리와 적절한 시료채취매체의 선택과 전처리과정이 필요할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Fujii, M., N. Shinohara, A. Lim, T. Otake, K. Kumagai, and Y. Yanagisawa (2003) A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler, Atmospheric Environment, 37, 5495-5504.
- Sidhu, S., B. Gullett, R. Striebich, J. Klosterman, J. Contreras, and M. De Viro (2005) Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions, Atmospheric Environment, 39, 801-811.
- Teil, M.J., M. Blanchard, and M. Chevreuil (2006) Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area(Paris-France), Science of the Total Environment, 354, 212-223.
- Wang, G., K. Kawamura, X. Zhao, Q. Li, Z. Dai, and H. Niu (2007) Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China, Atmospheric Environment, 41, 407-416.