

3A3) 환경대기 중 프탈레이트류 측정의 문제점 평가(II) Evaluation of Barriers for Phthalates Measurement in Ambient Air(II)

박영화 · 황윤정 · 예진 · 한진석¹⁾ · 이민도¹⁾ · 백성욱
 영남대학교 대학원 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원

1. 서론

사람이나 생물체에서 성장, 생식 등에 관여하여 정상적인 작용을 방해하는 화학물질들을 내분비계 장애 물질(Endocrine Disruptor Compounds: EDCs)이라고 하며, 환경호르몬이라고도 불린다(환경부, 2000). 전 세계적으로 EDCs에 대한 관심도는 꾸준히 증가하고 있으며, 이러한 EDCs에는 프탈레이트류도 포함된다. 국내에서도 90년대 이후로 EDCs의 유해성에 대한 지속적인 언론보도가 이어지면서 국민적 관심 및 불안감이 증가되고 있다(환경부, 2007). 프탈레이트류의 인체유해성이나 공산품 혹은 음식물에서의 농도에 대한 연구는 국내외적으로 진행이 되고 있으나, 대기 중 농도 측정에 관한 연구는 국내의 경우 전무한 실정이다. 프탈레이트류의 위해도 평가, 대기질 관리나 모니터링을 위해서는 대기 중 농도에 대한 정확한 측정이 요구될 것이다.

대기 중 프탈레이트류 측정시 발생하는 실험상의 문제점에 대해 '환경대기 중 프탈레이트류 측정의 문제점 평가(I)'에서 언급하였다. 1편에서는 실험매체와 실험과정에서 발생하는 오염에 대해 언급을 하였다. 본 편에서는 시료채취매체에서 발생하는 오염을 줄여보고자 기체상 시료채취에 PUF와 XAD-2 대신에 XAD-2만을 사용하고 보다 저용량으로 시료채취하여 그 결과를 서로 비교해 보았다. 또한 측정 질의 향상을 위해 프탈레이트류가 아닌 타 물질의 배제를 위한 clean-up 실험의 결과를 나타내었다.

2. 재료 및 방법

본 연구의 초기 실험에서 대기 중 프탈레이트류의 농도가 충분히 높았으며, 고용량 샘플링의 기체상 시료채취매체인 PUF에서의 프탈레이트류 오염정도가 높았다. 따라서 XAD-2만을 사용하고 저용량으로 샘플링하는 방법을 고안하였다. 표 1에는 고용량방법과 저용량방법의 실험방법을 요약하여 나타내었다.

Table 1. Summary of high-vol method and low-vol method.

Method	High-vol method	Low-vol 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.	300~250m ³	50~30m ³
Solvent	hexane: acetone(90:10% V/V)	hexane: acetone(90:10% V/V)
Standard	phthalate esters 6 mixture	phthalate esters 6 mixture
Surrogate Std.	DBP-d4, DOP-d4	DBP-d4, DOP-d4
Internal Std.	1-Phenyldodecane	1-Phenyldodecane
Dehumidify	using anhydrous sodium sulfate 1.5g	using anhydrous sodium sulfate 1.5g
Extraction	particulate phase: soxhlet 24hr (4~6cycle/hr) vapour phase: soxhlet 24hr(2~3cycle/hr)	particulate phase: soxhlet 24hr (4~6cycle/hr) vapour phase: ultrasonic 3hr
Concentration	1mL	1mL
Analysis device	GC/MS	GC/MS
MDL	0.2~5.9ng/m ³	0.4~31.0ng/m ³

Clean-up 실험에는 5g silica gel packed glass column를 제작하여 사용하였다. 실험 전과정에서 column 내부 유속은 4~6mL/min를 유지하였다. 제작한 column의 전처리에는 초순수(18M Ω) 100mL를 흘려준 후, methanol 30mL를 흘려 세척을 하였다. 그 후 oven에서 450 $^{\circ}$ C로 12hr 동안 baking하였다.

Baking이 끝난 column은 20% acetone in hexane(V/V)용액 40mL를 흘려주고 다음으로 100% hexane용액 60mL로 세척하여 준비하였다. Clean-up 첫 번째 단계에서 20% acetone in hexane(V/V)용액 40mL를 주입하였다(Fraction 1). 두 번째 단계에서 100% hexane 100mL를 흘려주었다(Fraction 2). 다음으로 시료와 표준물질을 주입하고 20% acetone in hexane(V/V)용액 40mL를 흘려주었다(Fraction 3). 마지막으로 50% acetone in hexane(V/V)용액 30mL를 흘려주었다(Fraction 4).

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 동일한 장소와 시간에 측정된 고용량법과 저용량법의 측정 결과를 비교하여 나타내었다. 두 방법의 변동양상은 상당히 유사하게 나타남을 볼 수 있다. 하지만 대부분의 물질들이 고용량법에서 높게 나타나고, DBP의 경우는 고용량법이 낮게 측정되었다. DBP의 경우 서로 다른 방법의 재현성의 오차범위로 볼 수 있으며, 다른 물질들은 시료채취시 파과가 일어난 것으로 보인다. 저용량법의 경우 검출 한계도 높으며, 농도도 낮게 나타나 대기 시료에 적용하기에는 적절하지 않은 방법으로 판단된다.

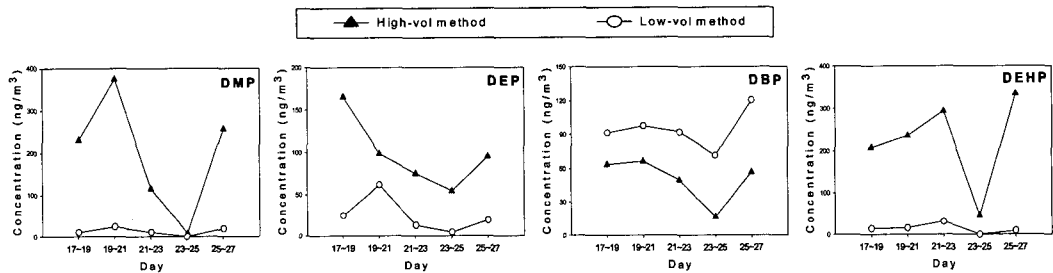


Fig. 1. Comparisons of phthalate concentration for differential method.

표 2에는 clean-up 실험 결과를 나타내었다. 표준물질과 시료의 경우 모두 3단계에서 프탈레이트류의 대부분(90.4~100%)이 용출되어 상당히 만족스러운 결과를 얻을 수 있었다. Clean-up 과정을 실제 대기 시료에 적용하면 좀 더 나은 수준의 분석결과를 얻을 수 있을 것이다.

Table 2. Estimation of capacity for each clean-up fraction.

unit: efficiency of fraction(%)

clean-up	Phthalate	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4
		20% acetone in hexane	100% hexane	20% acetone in hexane	50% acetone in hexane
Standard	DMP	0.0	0.0	100.0	0.0
	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
Sample	DOP	0.0	0.0	100.0	0.0
	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.	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.	

* N.D. : Not Detected.

참 고 문 헌

- 환경부 (2000) 내분비계장애물질이란, <http://me.go.kr/DEPTDATA/200007/19163443/내분비계장애물질이란.hwp>.
- 환경부 (2007) 환경부 보도자료, <http://me.go.kr/webdata/bodo070313p.hwp>.