

PC11) 울산지역 폐수 중 프탈레이트 에스테르 및 비스페놀 A(환경호르몬)의 GC/MS 분석

한영주*, 박진도¹, 이학성

울산대학교 생명화학공학과, ¹울산과학대학 환경생활화학과

1. 서 론

내분비계(Endocrine System)란 생체의 항상성, 생식, 행동 등에 관여하는 각종 호르몬을 생산, 방출하는 기관으로서 선(gland), 호르몬(hormones), 표적세포(target cell) 등 3가지 부분으로 나뉘어 진다. 그 중에서 호르몬은 신체에서 분비되는 화학물질로서 신체의 여러 부분에 정보를 전달하고 자극함으로써 육체와 정신활동이 가능하도록 하는 역할을 한다. 일명 환경 호르몬으로 잘 알려진 내분비계 교란물질(Endocrine disruptors)은 “생체의 항상성, 생식 또는 행동에 관여하는 여러 가지 생체 호르몬의 합성, 분비, 체내수송, 결합, 배설, 또는 호르몬 작용 그 자체를 저해하는 성질을 갖는 외인성 물질”로 폭넓게 정의하고 있다. 즉, 환경 중 배출된 화학물질이 체내에 유입되어 마치 호르몬처럼 작용하여 체내의 항상성을 파괴시키는 화학물질을 일컫는다. 내분비계장애물질은 생태계 및 인간간의 생식기능저하, 기형, 성장장애, 암 등을 유발하는 물질로 추정되고 있으며, 환경 및 생체 내에서 잔존율이 높고 생물체의 지방 및 조직에 농축되는 성질이 있다.

이러한 내분비계 장애물질로는 세계생태보전기금(World Wildlife Fund, WWF)에서 다 이옥신 및 농약류 등의 67종, 일본후생성에서는 산업용화합물, 의약품, 식품첨가물 등 142종을, 미국 일리노이 환경청에서는 73종이 등재되어 있다. 그 중, WWF 분류 67종에는 DDT 등 농약류 41종, PCBs 등 잔류성 유기할로젠 화합물, 알킬페놀, 비스페놀 A 등 산업용 화학물질 17종, 다이옥신 등의 부산물 및 대사물 9종으로 분류되어 있다. 이번 연구에서는 현재 많이 규제되고 있는 프탈레이트 화합물과 페놀류에 대해 검토하였다. 본 연구에서는 인체 내로 유입될 우려가 큰 프탈레이트 5종(Dimethyl phthalate : DMP, Diethyl phthalate : DEP, Di-n-butyl phthalate : DBP, Benzyl butyl phthalate : BBP, Di-2-ethylhexyl phthalate : DEHP)과 페놀류 4종(Phenol, 4-t-Butyl phenol, Bisphenol A, 4-t-nonylphenol)에 대해서 GC/MS를 이용한 동시분석방법을 확립하여, 울산지역 폐수에서의 잔류 정도를 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

본 연구에서는 울산 석유화학단지 및 온산공업단지 내에서 8군데에서 채취한 시료를 GC/MS를 이용하여 프탈레이트 7종과 페놀류 4종을 동시 분석하였다. 시료 전처리에 SPE (Solid Phase Extraction) sorbent(Silica-based C₁₈ cartridge : 500mg, 6mL, polymeric cartridge Oasis HLB : 500mg, 20mL)를 사용하여 Diethyl Ether/MeOH(9:1, 6ml)

으로 용출한 것을 농축하고 여기에 ethyl acetate : BSTFA/TMCS = 1:1로 혼합한 유도체 시약 30 μ l를 첨가하여 60 $^{\circ}$ C, 30분간 silyation시킨 후 이를 검액으로 한다. Phthalate ester(DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP)와 Phenol, 4-t-BP, Bisphenol A, 4-nonyl phenol 등의 시험에 사용된 표준품들은 Sigma Chemical Corp.(USA)에서 구입하였고 추출 및 이동상으로 사용된 유기용제들은 HPLC급 Merck Corp.(Germany)에서 구입하였다.

분석에 사용한 컬럼은 HP사의 DB-1 MS column(30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m)이고 분석 장비로는 Agilent 5976N series를 사용하였다. 각각의 표준품들은 100mg을 메탄올 100mL에 녹여 갈색병에 담아 이를 Stock solution으로 하여 4 $^{\circ}$ C 이하 냉장보관한 후 시험 전에 일정량 메탄올에 희석하여 working solution으로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전처리 및 분석방법

전처리에 사용된 SPE (Solid Phase Extraction) sorbent는 현재 범용적으로 사용되고 있는 Silica-based C₁₈ cartridge(500mg, 6mL)와 polymeric cartridge Oasis HLB(500mg, 20mL)를 사용하였는데 상대적으로 많은 시료수를 loading할 수 있는 polymeric cartridge Oasis HLB를 본 시험에 사용하였다. 그리고 eluent로 사용된 용매는 각각 분석항목의 극성의 차이 때문에 여러 혼합액으로 시험해 본 결과 diethyl ether/methanol(9:1)이 가장 추출효율이 높아 이를 용리용매로 하였다. 분석에 사용된 컬럼은 DB-1 MS column (30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m)를 이용하여 Agilent사의 GC 6890이 장착된 5976N MSD (Quadruple mass)SIM 으로 splitless mode로 분석하였다. SIM으로 선택된 이온은 Table 1.에 나타내었다. phthalate esters는 유도체화와 관련이 없고 bisphenol A만 Trimethylsilyan 형태의 유도체화된 질량을 선택이온으로 삼았다.

Table 1. Analytical Condition of GC/MS

Injector	1 μ l(splitless), 250 $^{\circ}$ C
Column	DB-5 MS (30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m)
Oven	Initial 70 $^{\circ}$ C, 5min \Rightarrow 240 $^{\circ}$ C(15 $^{\circ}$ C/min, 3min holding) \Rightarrow 260 $^{\circ}$ C(4 $^{\circ}$ C/min, 3min holding) \Rightarrow 280 $^{\circ}$ C(15 $^{\circ}$ C/min, 2min holding)
Transfer line	270 $^{\circ}$ C
Mass	Quadruple mass(70eV, MSD, SIM)

3.2. 시험결과

본 실험에서 총 11종의 phthalate esters와 phenols을 분석한 결과, DBP와 DEHP의 프탈레이트류가 주로 검출되었는데 석유화학단지 내 배수로 및 하수종말처리장의 경우에는 비교적 양호한 0.0006~0.0032 mg/L가 검출되었다. 그러나 온산공업단지 내 의 배수로에는 DEHP가 2.86 mg/L로 많은 양이 검출된 곳도 있었다. 전체적으로 BPA를 포함한 4종의 phenol류는 이번 시료에서는 검출되지 않아 전체적으로 0.05-0.5 μ g/L 이하로 분포함을

알 수 있다. 아래 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 30분 이내에 11가지 내분비계장애물질의 동시 분석 시, 분리도가 양호함을 알 수 있다. Fig. 3에는 프탈레이트류 중, 대표적인 DEHP의 mass spectra로 149의 특징적인 fragment를 볼 수 있으며, Fig. 4는 BPA-TMS의 mass spectra로 원래 BPA의 분자이온과 base peak인 228, 213이 372, 357로 변형된 fragment로 된 것을 확인할 수 있다.

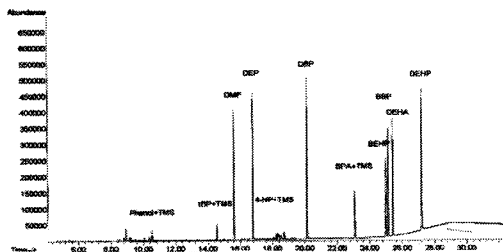


Fig. 1. Chromatogram of the standard mixture.

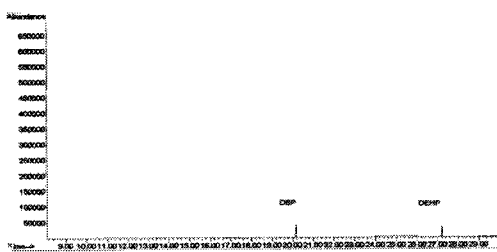


Fig. 2. Chromatogram of the sample.

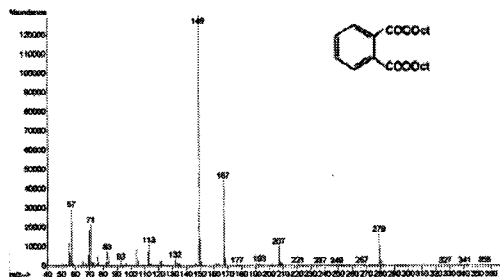


Fig. 3. Mass spectra of the DEHP.

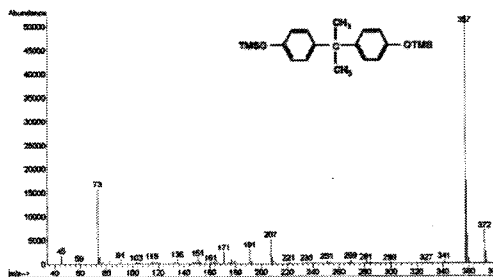


Fig. 4. Mass spectra of the BPA-TMS.

4. 요약

일반적으로 phthalate esters의 전처리방법에는 액액추출법(liquid-liquid extraction), 고상추출법(Solid-phase Extraction, SPE), 고상미세추출법(Solid-phase micro extraction, SPME) 등의 분석방법이 있다. 그 중에서 본 연구에서는 SPE를 이용하여 간편하고 정확성이 높으며, 적은 양의 유기용제를 사용하여 전처리함으로써 2차적인 환경오염을 줄일 수 있다는 점에서 다른 전처리 방법보다 유용하다고 할 수 있다. 검출감도 측면에서 phthalate esters의 경우는 구조적으로 안정적인 편이나 페놀류의 경우 hydroxy group 때문에 GC/MS 분석시 유도체화 과정이 필수적인데 이번 연구에서 사용한 BSTFA/TMCS는 비교적 쉽고 빠르게 유도체화할 수 있다는 이점이 있다. 더 많은 연구가 필요하겠지만 앞서서의 결과에서도 알 수 있듯이 전반적으로 검출한계가 0.05~0.5 $\mu\text{g/L}$ 정도로 높고, 4-nonyl phenol을 제외하고 80% 이상의 양호한 회수율을 나타낸 것으로 미루어 보아 phthalate esters, phenols의 효율적인 동시분석이 가능함을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- Takahashi O and Oishi S. 2003. Testicular toxicity of dietarily or parenterally administered bisphenol A in rats and mice, *Food and Chemical Toxicology*. 41. 1035-1044.
- Hao-Yu Shen, Hai-Liang Jiang, Hong-Lei Mao, Gang Pan, Lu Zhou, Yun-Feng Cao, 2007. Simultaneous determination of seven phthalates and four parabens in cosmetic products using HPLC-DAD and GC-MS methods. *J. Sep. Sci.* 30. 48-54
- Suzuki T, K Yaguchi and S Suzuki, 2001, Monitoring of phthalic acid monoesters in river water by solid-phase extraction and GC-MS determination, *Environ. Sci. Technol.* 35, 3757-3763.
- Oscar Ballesteros, Alberto Zafra, Alberto Navalon, Jose Luis Vilchez, 2006, Sensitive gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination of phthalate esters, alkylphenols, bisphenol A and their chlorinated derivatives in wastewater samples, *J. Chromatography A*, 1121, 154-162.
- W.I. Kim, J.H. Yoon, S.D. Kim, H.M. Kim, J.C. Cho, E.J. Kim, K.M. Bae, Y.H. Chung, K.H. Choi, 2006, Environmental Monitoring of Endocrine Disrupting Chemicals, 18-28, 68-70.