

## 한강지류 하천 주변 토양의 Phthalate ester 오염 분석

안승현 · 이종훈<sup>1</sup> · 홍연표<sup>2</sup> · 김민균\*

서울대학교 농생명공학부, <sup>1</sup>경기대학교 식품생물공학과, <sup>2</sup>중앙대학교 예방의학교실

(2002년 4월 26일 접수, 2002년 5월 15일 수리)

Phthalate ester는 플라스틱의 물리적 성질, 특히 유연성을 향상시키기 위하여 플라스틱 제품에 첨가하는 가소제이며 내분비계 장애를 일으키는 것으로 추정되는 물질이다. 본 연구에서는 우리나라 한강지류 하천 주변 토양의 phthalate esters의 오염 정도를 gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) 방법으로 분석하였다. 그 결과 예상 오염 지역인 안양천과 서호천, 그리고 예상 청정 지역인 가평천과 남한강 지역에서 채취한 토양시료 모두에서 bis(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)가 일정 수준 검출되었다. 그 오염 수준은 안양천 주변 토양이 113 ppb로 가장 높았으며, 서호천 주변 토양이 64 ppb, 그리고 가평천과 남한강 주변 토양이 약 50 ppb이었다. 따라서 한강 지류 하천 토양의 DEHP 오염은 국내 하천 저질의 DEHP 오염 수준이 최고 2.04 ppm임을 감안할 때 상대적으로 낮은 수준임을 알 수 있었다.

**Key words:** phthalate esters, 한강지류 하천 토양, GC-MS, DEHP

### 서 론

Phthalate ester는 플라스틱의 기계적 성질, 특히 유연성을 향상시키기 위하여 플라스틱 제품에 첨가하는 가소제이다.<sup>1,2)</sup> 이들 화합물들은 합성수지 제품의 증가로 그 수요가 날로 증가하고 있으며, 가소제의 용도 외에도 포장재료, 방충제, 화장품, 살충제의 용기 등에 사용되고 있다.<sup>3)</sup> Phthalate 가소제는 합성수지에 공유결합되어 있지 않기 때문에 환경 중으로 쉽게 이동할 수 있다. Phthalate 화합물들은 공업적 사용 후, 환경 중에 다량 방출되고 폐기된 플라스틱 제품으로부터도 상당량 토양과 하천에 유입되어 환경오염의 주 원인이 되고 있다.<sup>4,7)</sup> 인체에 심각한 독성을 나타내지는 않는 것으로 보고되었으나, 최근 내분비계 장애물질로 알려지면서 관심의 대상이 되고 있다.<sup>3)</sup> 그 중 일부는 발암물질로 의심받고 있다. 현재 사용되고 있는 phthalate ester는 대략 20종에 이른다.<sup>8,9)</sup>

Phthalate의 기본 구조는 두 개의 alkyl chain을 가지는 benzenedicarboxylic acid의 ester 형태로 되어 있다. 환경 중 phthalate의 분해는 미생물에 의해 매개되는 과정에 국한되어 있는데, 그 과정은 모든 phthalate에 공통되는 일련의 단계를 따르는 것으로 보고되었다.<sup>1,4)</sup>

현재까지 국내에서 phthalate의 잔류 농도를 수질과 대기에서 검출한 적은 있었으나 토양에서 검출한 보고는 없었다. 따라서 본 연구에서는 한강의 지류들 중 예상 오염지역 두 군데와 청정지역 두 군데 하천 주변 토양에 존재하는 phthalate ester의 종류 및 그것에 의한 오염 정도를 gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)를 통해 분석하였다.

### 재료 및 방법

**시료 채취.** 토양 시료는 오염지역인 안양천(경기도 안양)과 서호천(경기도 수원), 청정지역인 가평천(경기도 가평)과 남한강(충북 단양) 주변에서 깊이 10 cm의 토양을 각각 네 군데씩 유리병에 채취하였다. 모든 시료는 2001년에 채취하였고, 4월에 안양천 토양을, 같은 해 11월에 나머지 토양을 채취하였다.

**실험 기구.** 모든 실험 기구는 phthalate의 오염을 방지하기 위해 유리로 된 제품을 사용하였다.

**Florisil.<sup>10)</sup>** Florisil 100 g을 500 ml beaker에 담고 약 16시간 동안 140°C로 가열하였다. 이것을 500 ml 시약병으로 옮기고 봉한 후 실온까지 냉각시킨 후 증류수 3 ml를 첨가하고 10분 동안 완전히 섞어 2시간 이상 정지하였다.

**시료 전처리 및 Florisil 정제.<sup>10)</sup>** 채취한 시료를 음지에서 풍건한 후 2 mm 체를 통과시킴으로써 토양 입자의 크기를 고르게 하였다. 이 시료 25 g씩을 Accelerated Solvent Extractor (ASE, Dionex, USA)를 사용하여 phthalate를 추출하였다. 용매 조건은 hexane : acetone = 1 : 1(v/v)이었고, 온도는 100°C, 압력은 1500 psi의 고온 고압 조건이었다. 그 추출액을 evaporator를 사용하여 각각 2 ml로 농축하였다. 정제를 위해 준비된 florisil 10 g을 chromatographic column에 넣고 florisil을 고르게 가라앉혔다. 그 위에 시료의 수분을 제거하기 위해 anhydrous sodium sulfate를 약 1 cm 첨가하였다. 이후 hexane (HPLC 등급) 40 ml로 column을 미리 용출시켰다. 용출 속도는 2 ml/min 이었다. 용출액을 제거하고, sodium sulfate층이 공기에 노출되기 직전에 농축된 시료를 column으로 옮겨 용출을 계속하였다. Sodium sulfate층이 공기에 노출되기 직전에 hexane 40 ml를 넣고 용출을 계속한 후 용출액을 제거하였다. Diethyl ether/hexane(20/80, v/v) 혼합액 100 ml로 column을 용출하고 이 분획물을 evaporator용 둥근 바닥 flask에 모았다. 이 추출액을 evaporator를 사용하여 각각 2 ml로 농축하여 GC용 vial로 옮겼다.

\*연락처

Phone: 82-31-290-2405; Fax: 82-31-293-8608

E-mail: mkkim3@plaza.snu.ac.kr

**GC-MS 분석.** 토양 시료의 phthalate 잔류량을 Varian사의 Saturn 2000 GC-MS를 사용하여 분석하였다. 분리용 column으로 Hewlett-Packard HP-5MS fused-silica capillary column (30 m×0.25 mm id, 두께 0.25 μm)을 사용하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C 및 280°C이었고 column의 온도는 60°C에서 5분간 유지한 후 분당 20°C씩 280°C까지 증가시켰다. 한 시료의 분석시간은 16분이었다. Carrier gas로는 helium을 사용하였고 유속은 1.2 ml/min이었다. Syringe를 사용해 주입한 시료의 부피는 2 μl이었다.

**DEHP의 GC-MS calibration 및 회수율 측정.** Acetone에 용해된 bis(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP) 50, 100, 150 ppb 용액으로 calibration curve를 작성하였다. 한편 토양 시료로부터 DEHP의 회수율을 조사하기 위하여 동일한 농도의 DEHP를 오염되지 않은 발토양 50 g에 각각 처리한 후 230 rpm에서 2시간 동안 현탁하고 fume hood에서 토양을 건조하여 GC-MS로 측정하였다. 위 실험은 3반복으로 행하였다.

**결과 및 고찰**

DEHP는 phthalate ester 중 가장 긴 alkyl chain을 가지고

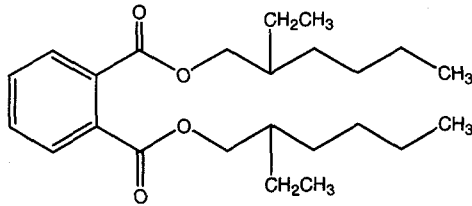


Fig. 1. Chemical structure of bis(2-ethylhexyl) phthalate.

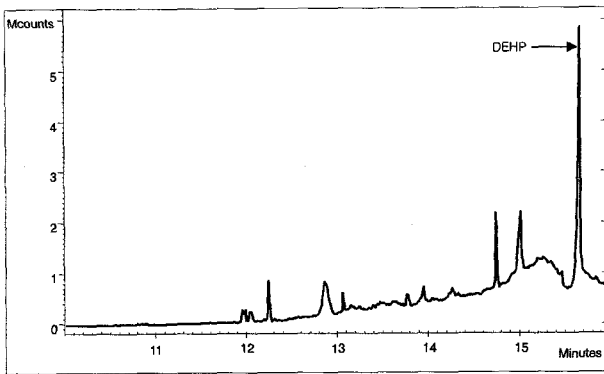


Fig. 2. GC chromatogram of Anyangcheon sample. The retention time for the highest peak was 15.6 min.

있어서(Fig. 1) 소수성이 매우 크기 때문에 물에 대한 용해도가 낮다. 따라서 토양에 50~200 ppb의 phthalate를 처리한 후 hexane과 acetone(1:1; v/v) 유기용매 혼합액을 이용하여 ASE 기기를 사용하여 추출하고 그 회수율을 알아본 결과, 그 값은 90~105%로 상당히 양호한 회수율을 보였다. 이후 토양 시료의 DEHP 함량을 측정하기 위하여 DEHP 표준용액에 대한 GC-MS 검량선을 농도와 peak 크기의 상관관계를 이용하여 작성하였다. 검량선의 직선식은  $y = 5183.7x$ 이었고,  $r^2 = 0.979$ 이었다.

토양 시료에 존재하는 phthalate ester를 정량하기 위하여 ASE를 통한 유기용매 추출물을 gas chromatography로 분석한 결과는 Fig. 2와 같았다. 한편 모든 토양 시료로부터 얻은 GC chromatogram들은 Fig. 2에서 보여주는 retention time이 15.6분인 peak가 추출물질의 대부분을 차지하였다. 이 peak에 해당하는 물질은 순수한 DEHP가 GC chromatogram 상에서 같은 retention time을 보인다는 사실과 아울러 MS spectrum간의 비교를 통하여 DEHP임을 확인하였다(Fig. 3). 따라서 시료채취 지역의 토양이 phthalate의 경우 주로 DEHP에 의해 오염되어 있는 것을 알 수 있었다.

토양 시료를 안양천, 서호천, 가평천, 남한강 주변에서 각각 네 지점씩 채취하여 전처리를 하고 GC-MS로 DEHP 함량을 측정된 결과는 Table 1 및 Fig. 4와 같다. 각 하천의 DEHP

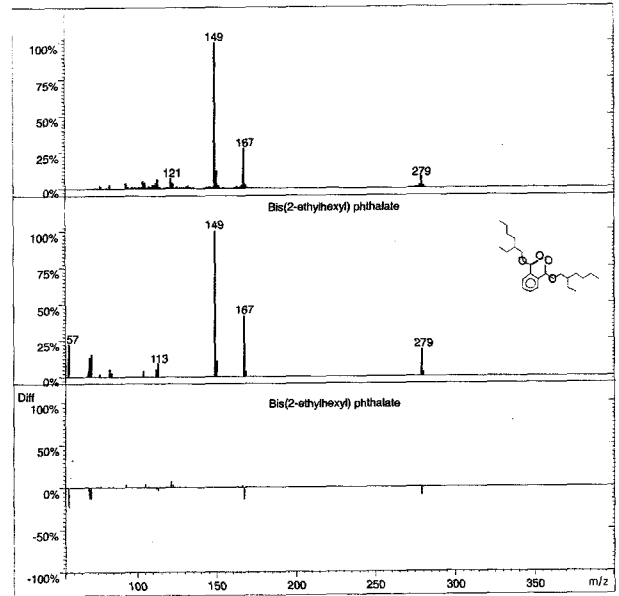


Fig. 3. MS spectra of Anyangcheon sample (top) and DEHP from library search (middle). The peaks at the bottom show the difference between the two, expressed by percentage.

Table 1. Results of DEHP analysis in the soil samples

(Unit: ppb)

Sampling point	Anyangcheon	Seohocheon	Gapyeongcheon	Namhan river
upstream side I	131.7	63.7	62.9	50.0
upstream side II	123.1	60.1	45.9	49.5
downstream side I	95.2	62.5	41.8	45.2
downstream side II	103.2	69.5	47.9	49.7
Mean ± S.D.	113.3 ± 17.0	64.0 ± 4.0	49.6 ± 9.2	48.6 ± 2.3

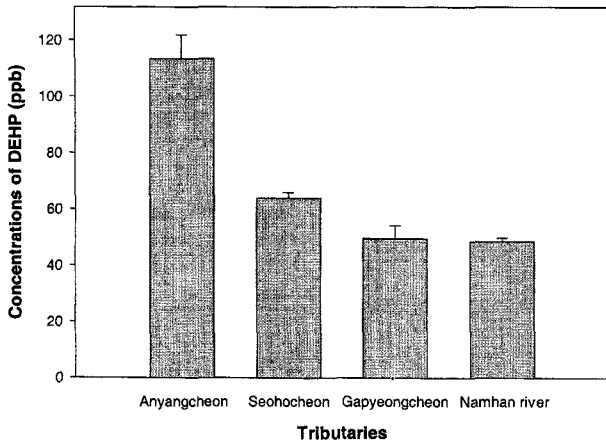


Fig. 4. Amounts of DEHP in soil samples collected around the four tributaries to the Han river.

평균 농도를 비교한 결과 안양천이 약 113 ppb로 가장 높았고, 서호천은 약 64 ppb로 다소 높았으며, 가평천과 남한강은 약 50 ppb의 수준을 나타냈다.

이상의 결과로 최대 예상 오염지역인 안양천 주변이 서호천이나 청정지역으로 예상한 가평천과 남한강 주변보다 DEHP에 의해 더 많이 오염되어 있다는 것을 알 수 있다. 안양천 주변의 DEHP 검출이 가장 높은 이유는 이 일대에 산재해 있는 공단에서 유출되는 DEHP에 의한 오염 때문인 것으로 생각된다. 한편 청정지역으로 예상했던 가평천과 남한강 주변에서도 DEHP가 안양천 지역의 거의 절반 수준으로 검출되었다는 사실은 시사하는 바가 크다고 할 수 있다. 즉, 전국 어느 환경에서든지 DEHP가 검출될 가능성이 상당히 높다고 우려된다. 한편 국내 연구 조사에 의하면 저질에서의 검출된 phthalate는 DEHP가 주종을 차지하며 그 검출량은 최고 2.04 ppm까지 이르는 것으로 알려져 있다.<sup>15)</sup> 그러나 하천 주변 토양의 phthalate의 오염 조사는 현재까지 보고된 바 없으며 본 연구가 그 첫 사례이다.

오늘날 어느 지구 환경도 phthalate를 비롯한 내분비계 장애 물질로부터 안전하다고 확신할 수 없게 되었다. DEHP는 가장 흔히 사용되는 phthalate ester이며 phthalate ester의 세계 연간 생산량의 40-50%를 차지하며 매년 약 10<sup>6</sup> ton씩 생산되나,<sup>4,11-14)</sup> 국내의 생산, 소비량은 정확히 밝혀져 있지 않다. 한편, phthalate가 환경과 생태계를 오염시킬 위험성은 그 물질의 분해 정도와 밀접한 연관이 있다. DEHP는 aromatic ring과 두 개의 긴 alkyl chain을 가지고 있어 용해도가 매우 낮고 안정성이 높은 화합물이기 때문에 미생물이 분해하는 데 긴 시간이 소요된다. 연구된 보고에 따르면 diethyl phthalate(DEP)는 20°C의 토양에서 50%가 분해되는데 0.75일이 걸리는 반면, DEHP는 같은 온도 조건의 토양에서 10%가 분해되는데 70일이 걸린다.<sup>4)</sup>

아직까지 국내에는 환경 중 허용되는 phthalate 제한 함량에 대한 기준이나 규제가 없는 실정이다. 따라서 phthalate의 환경 중 잔류량 분석에 대한 연구가 지속되어야 할 것이다. 또한 phthalate를 생분해하는 미생물을 순수 분리하여 분해 과정, 분해 효율에 대한 연구가 수반되어야 할 것으로 생각된다.

## 참고문헌

1. Cartwright, C. D., Owen, S. A., Thompson, I. P. and Burns, R. G. (2000) Biodegradation of diethyl phthalate in soil by a novel pathway. *FEMS Microbiol.* **186**, 27-34.
2. Penalver, A., Pocurull, E., Borrull, F. and Marce, R. M. (2000) Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* **872**, 191-201.
3. Lee, Y. J. and Lee, J. H. (2001) Degradation of phthalic acid isomers by terephthalic acid degrading bacteria isolated from Kyonggi Area. *Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* **29**, 1-5.
4. Cartwright, C. D., Thompson, I. P. and Burns, R. G. (2000) Degradation and impact of phthalate plasticizers on soil microbial communities. *Environ. Toxicol. Chem.* **19**, 1253-1261.
5. Nilsson, C. (1994) In *Phthalic Acid Esters Used as Plastic Additives-Comparisons of Toxicological Effects* Swedish National Chemicals Inspectorate, Solna.
6. Balafas, D., Shaw, K. J. and Whitfield, F. B. (1999) Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials. *Food Chem.* **65**, 279-287.
7. Giam, C. S., Atlas, E., Powers Jr., M. A. and Leonard, J. E. (1984) In *Anthropogenic Chemicals* Springer-Verlag, Berlin, pp. 67-142.
8. Aignasse, M. F., Prognon, P., Stachowicz, M., Gheyouche, R. and Pradeau, D. (1995) A new simple and rapid HPLC method for determination of DEHP in PVC packaging and releasing studies. *Int. J. Pharm.* **113**, 241-246.
9. Wang, J., Chen, L., Shi, H. and Qian, Y. (2000) Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge. *Chemosphere* **41**, 1245-1248.
10. Environmental Protection Agency (2000) Florisil cleanup. Method 3620C, EPA, USA.
11. Ejlertsson, J. and Svensson, B. H. (1996) Degradation of bis(2-ethylhexyl) phthalate constituents under methanogenic conditions. *Biodegradation* **7**, 501-506.
12. Roslev, P., Madsen, P. L., Thyme, J. B. and Henriksen, K. (1998) Degradation of phthalate and di-(2-ethylhexyl)phthalate by indigenous and inoculated microorganisms in sludge-amended soil. *Appl. Environ. Microbiol.* **64**, 4711-4719.
13. Nielsen, E. and Larsen, P. B. (1996) Toxicological evaluation and limit values for DEHP and phthalates other than DEHP. Environmental Review Report 6/1996, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark.
14. Schmitzer, J. L., Scheunert, I. and Korte, F. (1988) Fate of bis(2-ethylhexyl) [<sup>14</sup>C]phthalate in laboratory and outdoor soil-plant systems. *J. Agric. Food. Chem.* **36**, 210-215.
15. Choi, K. H., Lee, K. C., Rhu, H. I., Kim, S. J., Kang, D. I., Park, S. J., Na, J. K., Suh, M. H., Koh, K. S., Jang, S. K. and Chung, Y. H. (2000) Environmental Monitoring of Endocrine Disrupting Chemicals and Attitude of the Public (I). *Report of NIER, Korea* **22**, 135-145.

---

**Analysis of Soil Contamination by Phthalate Ester around Tributaries to the Han River**

Seung-Hyun Ahn, Jong-Hoon Lee<sup>1</sup>, Yeon-Pyo Hong<sup>2</sup> and Min-Kyun Kim\* (*School of Agricultural Biotechnology, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea; <sup>1</sup>Department of Food Science and Biotechnology, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea; <sup>2</sup>Department of Preventive Medicine and Community Health, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea*)

**Abstract:** Phthalate esters are used as additives in plastics to improve mechanical properties, particularly flexibility. The contamination of soil samples by phthalate esters around four tributaries to the Han river was analyzed based on gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). All soil samples collected from the four tributaries, which include Anyangcheon and Seohocheon (expected polluted areas), and Gapyeongcheon and Namhan river (expected clean areas), were found to be contaminated by bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). Soil around Anyangcheon was the most contaminated (113 ppb), about twofold higher than the ones around Seohocheon (64 ppb), Gapyeongcheon and Namhan river (50 ppb). Based on the fact that DEHP contamination in sediments of the river tributaries around the country is as high as 2.04 ppm, it was concluded that DEHP contamination of the soils around the tributaries to the Han river is relatively low.

---

Key words: phthalate esters, tributaries to the Han river, GC-MS, DEHP

\*Corresponding author