

흡입챔버 내 Didecyldimethyl Ammonium Chloride 및 Ethylene Glycol 혼합물질 분석법 연구

이두희¹ · 이진선¹ · 권정택² · 권도영² · 김은지² · 박상아¹ · 이혜리¹ · 김현미² · 이원석^{1,†}

¹국립환경과학원 환경분석측정센터, ²국립환경과학원 위해성평가연구과

Analytical Methods for the Mixture of Didecyldimethyl Ammonium Chloride and Ethylene Glycol in Inhalation Chambers

Doo-Hee Lee¹, Jin Seon Lee¹, Jung-Taek Kwon², Doyoung kwon², Eun-Ji Kim², Sang-Ah Park¹, Hyeri Lee¹, Hyun-Mi Kim², and Wonseok Lee^{1,†}

¹Environmental Measurement and Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Incheon, 404-708, Korea

²Risk Assessment Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, 404-708, Korea

Received March 19, 2015/Revised March 22, 2015/Accepted April 8, 2015

This study evaluated analytical methods for the mixture of ethylene glycol (EG) and didecyldimethyl ammonium chloride (DDAC), which are used as the main components of deodorants and biocides. EG and DDAC were nebulized in aerosol into inhalation chambers. For absorbents of EG and DDAC, XAD-7 OVS resin and glass fiber (GF) filters were used, respectively. Instrumental analysis was conducted with gas chromatography/flame ionization detector (GC/FID) for EG and high performance liquid chromatography with triple-quadrupole mass spectrometer (LC/MS/MS) for DDAC. The method detection limit (MDL) and the limit of quantitation (LOQ) were 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for EG, and 13 ng/m^3 and 41 ng/m^3 for DDAC. The recovery rates ranged from 100.7% to 105.5% for EG, and 97.4% to 98.9% for DDAC. The relative standard deviation (RSD) of EG and DDAC ranged less than 5.72%. Daily monitoring was also conducted at the concentration of 0.2% for 7 days. The results showed that the mean values ranged from 0.728 mg/m^3 to 0.739 mg/m^3 and the overall accuracy was 11.9% to 16.2%.

Key words: EG, DDAC, GC/FID, LC/MS/MS, Inhalation chamber

1. 서 론

생활화학용품은 일반 소비자들이 생활공간 내 냄새 제거 및 관리 등 다양한 목적으로 일상 생활에서 사용되는 화학제품을 말한다.¹⁾ 생활화학용품의 종류는 세정제, 방향제, 탈취제, 및 소독제 등 다양하게 존재하며 생활 편의성을 위해 점차 사용이 증가하고 있다.²⁾ 생활화학용품의 증가는 사용자의 편의를 제공하는 장점을 가지지만 유해물질의 증가와 함께 사용자의 안전을 위협하는 요인을 가지기 때문에 제품 사용시 화학물질의 독성 정보의 확인이 필요하다.

생활화학용품을 구성하고 있는 화학물질들은 단일물질이 아닌 2종 이상의 혼합물질로 존재한다.³⁾ 대표적으로 제품 보존을 위한 살생물제(biocide) 등은 제품내에서 균일한 분포를 위하여 계면활성제 성분 등이 사용된다.⁴⁾ 이러한 생활화학용품에 대한 독성평가를 하기 위하여는 혼합물질로 이루어진 제품의 특성을 반영하여 실시해야 하지만 현재까지 독성평가의 대부분은 생활화학용품내 함유된 단일물질에 대한 연구만이 진행되고 있는 실정이다. 따라서 생활화학용품의 독성 평가는 단일물질이 아닌 혼합물질에 대한 평가를 통하여 화학물질간의 상호작용에 의한 독성의 상가, 상승 혹은

[†]To whom correspondence should be addressed.

길항 작용에 대한 연구가 필요하다.⁵⁾

생활화학용품 중 살균제 및 탈취제 등과 같이 스프레이 방식으로 내용물을 분사하는 제품은 사용시 발생되는 입자상 물질이 폐내 깊숙이 흡입 가능할 정도로 작은 크기를 가진다.^{6,7)} 그 결과 실내 환경에서 방향제 및 탈취제의 사용은 주요 실내공기 오염원 및 인체 독성에 영향을 미칠 수 있기 때문에 이에 대한 독성 평가가 필요하다. 하지만 방향제 및 탈취제에 사용되는 화학물질의 독성정보는 대부분 함유성분의 단일물질에 대한 경구 및 경피 독성으로 한정되어 있으며 혼합물질에 대한 흡입독성에 대한 정보는 매우 부족한 실정이다. 이에 따라 혼합물질에 대한 흡입독성 평가가 필요하며 이를 위하여 전신흡입 노출챔버에서 목적 성분의 채취 및 분석 방법에 대한 평가가 필요하다.

그러므로 본 연구의 목적은 혼합물질 흡입독성 평가를 위한 전신흡입 노출챔버내 농도 모니터링을 위한 화학물질의 성분 포집 및 분석방법 확립이며 이를 위하여 탈취제 주요 성분인 ethylene glycol (EG)와 didecyldimethyl ammonium chloride (DDAC) 에어로졸의 최적의 채취 조건 및 채취 시료에 대한 분석 조건을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

Ethylene glycol (EG, 99.8%) 및 didecyldimethyl ammonium chloride (DDAC, 99.9%)의 표준물질은 각각 Sigma Aldrich (USA) 및 Shin Won Chemtrade (China)를 구입하여 사용하였다. 흡입노출챔버에 포집된 시료를 추출하기 위한 용매 및 고성능액체크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography: HPLC)의 이동상으로 methanol(Wako, Japan)을 사용하였으며, 이동상의 완충용액으로 사용한 ammonium acetate (Junsei, Japan)는 특급시약을 사용하였다. 포집시 사용된 포집제는 XAD-7 OVS (SKC, USA) 및 GF (Glass fiber) 필터(2 µm, 37 mm, Whatman, USA) 시료 추출을 위해 사용된 bath 형태의 초음파추출기는 Branson 8510 (USA)를 사용하였다.

2.2. 흡입노출챔버

시험에 사용된 흡입노출 실험장치는 노출환경통제장치가 결합된 1 m³의 크기의 전신흡입노출챔버(SIBATA, Model VT3-X15, Japan)를 사용하였다. 시험기간 동안

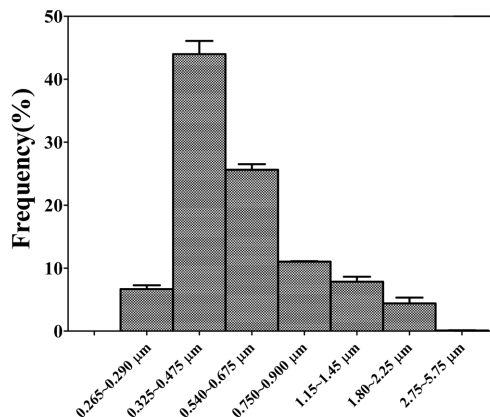


Fig. 1. Particle size distribution of EG and DDAC aerosol in inhalation chambers.

흡입노출챔버 내 실험환경(온도, 습도, 공기유속 및 압력)은 연속적으로 측정하였다. 시험물질의 에어로졸 발생은 시험직전 EG 및 DDAC 단일물질과 혼합물질(1:1 혼합비율)을 3차 증류수와 함께 미스트 발생장치(Six-Jet Collision Nebulizer, Dongsung, Korea)를 이용하였다. 시험물질 입자크기는 Portable aerosol spectrometer (Model 1.109, Grimm aerosol technik, GMBH, German)를 사용하여 측정하였으며 0325~0.475 µm에서 44.0%로 가장 높은 분포를 보였다(Fig. 1).

2.3. 시료포집 및 탈착

EG의 포집제는 XAD-7 OVS 튜브를 사용하였다. 포집된 시료의 탈착은 XAD-7 OVS 튜브의 충진물을 분리하여 15 mL의 원심관에 넣고 10 mL의 methanol을 가한 후 30분간 초음파 추출을 하여 탈착하였다. 탈착된 시료는 0.45 µm PTFE 필터로 거른 후 GC/FID (Gas chromatography/flame ionization detector)로 분석하였다. DDAC 분석을 위해 사용된 포집제는 GF 필터를 사용하였다. 탈착시험은 시료가 포집된 GF 필터를 원심관에 넣고 10 mL의 methanol을 가한 후 30분간 초음파 추출을 하여 탈착하였다. 그 후 0.20 µm PTFE 실린지 필터로 여과 후 10~50 µg/L의 범위로 10~50배 희석하여 내부표준물질인 didodecyldimethyl ammonium bromide (DDDAB) 20 µg/L를 첨가하였다. 희석된 시료는 1.5 mL 분석용 바이알(Waters, USA)에 담아 LC/MS/MS (liquid chromatography/tandem mass spectrometry)로 분석하였다.

Table 1. Chemical and physical structure of EG and DDAC

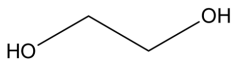
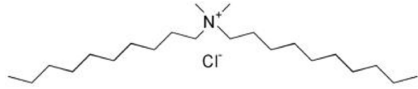
	Ethylene glycol	Didecyl dimethyl ammonium chloride
Molecular structure		
Molecular formula	C ₂ H ₄ (OH) ₂	C ₂₂ H ₄₈ ClN
Molecular weight	62.07 g/mol	362.08 g/mol
Density	1.113 g/cm ³ (at 20°C)	0.95 g/cm ³
Melting point	-13°C	228.81°C
Boiling point	197.4°C	534.7°C
Vapor pressure	0.07 (mmHg at 20°C)	2.33×10 ⁻¹¹ (mmHg at 25°C)
Solubility	miscible with lower aliphatic alcohol	0.55 mg/L (at 25°C)

Table 2. MRM conditions of DDAC and DDDAB

Compounds	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Retention time (min)	Cone voltage (V)	Collision Energy (eV)
Didecyl dimethyl ammonium chloride	326.6	186.3	2.14	50.0	30.0
Didodecyl dimethyl ammonium bromide	382.7	214.4	4.66	50.0	30.0

2.4. 기기분석 조건

EG 분석은 GC/FID를 사용하였으며, DDAC 분석은 LC/MS/MS를 사용하였다. GC/FID는 Agilent사의 7890N GC가 사용되었으며, 분석을 위해 설치된 GC 컬럼은 J&W Scientific사의 DB-WAX (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)이었다. 측정시 주입구 온도는 230°C로 하였으며 10:1의 split 모드에서 1 μL로 시료를 주입하였다. 운반 가스는 He (99.995%)를 사용하였으며, 오븐의 승온 조건은 초기 100°C에서 분당 10°C로 200°C까지 증가시킨 후 1분간 유지하였다. FID 검출기의 온도는 300°C로 설정하였으며 불꽃을 유지하기 위하여 수소가스 및 공기 유속은 각각 30 및 400 mL/min으로 유지하였다.

DDAC 분석을 위해 사용된 HPLC는 Alliance 2695 (Waters, USA)이었으며, 질량분석기는 Quattro micro API (Micromass, USA)를 사용하였다. 주입한 시료의 양은 10 μL로 하였으며, 컬럼은 12.5×2.1 mm (3.5 μm) Thermo Betasil@C₁₈ 보호 컬럼이 연결된 100×2.1 mm (3.5 μm) Thermo Betasil@C₁₈을 사용하였다. 분석시 이동상은 10 mM ammonium acetate와 methanol을 사용하였으며 10:90 비율의 등용리 모드로 측정하였다. 이동상의 유속은 300 μL/min의 속도로 흘러주었고 컬럼오븐의 온도는 35°C로 고정하였다. 질량 분석기 조건은 source 온도와 desolvation 온도를 각각 120°C 및 420°C로 하였으며 capillary voltage는 3.5

kv로 설정하였다. 분석은 Electrospray positive (ESI+) 모드에서 다중반응모니터링방법(multiple reaction monitoring, MRM)으로 측정하였다.

2.5. 정성분석 및 검정곡선 작성

EG의 정성분석은 표준물질의 머무름 시간을 비교하여 산출하였으며, DDAC는 MRM의 질량조건(Table 2, Fig. 2)을 바탕으로 표준물질의 머무름 시간을 비교하여 산출하였다. 검정곡선은 EG의 경우 표준물질의 농도와 피크의 면적을 비교하는 검정곡선법(external standard method)을 이용하였으며 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L 및 100 mg/L의 농도로 제조된 표준용액에 대한 1차 직선식을 이용하여 작성하였다. DDAC는 표준물질의 농도와 피크면적을 내부표준물질의 면적비를 이용한 내부표준법(internal standard method)을 이용하였으며 20 μg/L 농도의 내부표준용액이 첨가된 0.5 μg/L, 1 μg/L, 2 μg/L, 5 μg/L, 10 μg/L, 20 μg/L, 50 μg/L 및 100 μg/L의 농도의 표준용액에 대한 1차 직선식을 이용하여 작성하였다.

2.6. 검출한계 및 정량한계

방법검출한계(method detection limit, MDL) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 EG의 경우 5 mg/L를 XAD-7 OVS에, DDAC는 5 μg/L를 GF 필터에 첨가하여 전처리 방법과 동일하게 실시하였으며 이

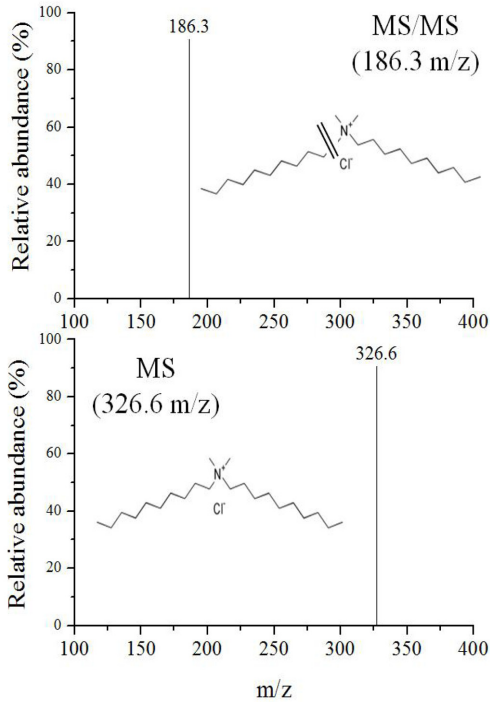


Fig. 2. MS/MS fragmentation for DDAC.

를 7반복을 수행하였다. 방법검출한계의 계산은 환경오염공정시험기준 총칙⁸⁾에 제시된 방법에 따라 7반복된 표준편차에 3.14를 곱하여 산정하였으며, 정량한계는 표준편차에 10을 곱하여 산출하였다.

2.7. 회수율 및 정밀도

EG의 회수율 분석은 XAD-7 OVS에 5 mg/L, 10 mg/L 및 20 mg/L의 농도를 첨가하였으며, DDAC는 5 µg/L, 10 µg/L 및 20 µg/L 첨가한 후 전처리법과 동일한 방법으로 실시하였으며 이를 3반복하였다. 회수율의 계산은 3반복된 평균과 원농도의 비율에 100을 곱하여 산출하였으며 정밀도는 3반복된 값의 표준편차와 평균의 비율에 100을 곱하여 산출하였다.

2.8. 분석법 검증

분석법 검증은 일간 발생농도에 대한 재현성을 확인하기 위하여 7일 동안 0.2% 농도의 EG, DDAC 및 혼합물질을 흡입노출챔버에 발생시켜 분석한 결과를 평균(mean), 정밀도(coefficient of variation: C.V, %) 및 전체정확도(Overall accuracy, %)를 평가하였다. 아래식은 정밀도 및 전체정확도에 대하여 나타낸 것이다.

$$C.V = \frac{S.D}{\bar{X}_i}$$

$$\text{Overall accuracy} = [B + 2 \times \overline{C.V}] \times 100$$

$$|B| = \frac{[\sum N_i (\bar{X}_i - X_i)]}{\sum N_i}$$

$$\overline{C.V} = \sqrt{\frac{(\sum N_i - 1)(C.V)^2}{\sum (N_i - 1)}}$$

여기서 \bar{X}_i 는 측정된 시료의 평균농도, X_i 는 i 수준에서의 시료농도, N_i 는 i 수준에서의 시료농도를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정성분석 및 검정곡선 작성

본 연구에서는 정성분석을 위해 사용된 장비는 앞서 제시한 바와 같이 분자구조의 물리·화학적 특성에 따라 EG는 GC/FID, DDAC는 LC/MS/MS를 사용하였다. 분석기기 선정이유는 EG의 경우 GC/MS, LC/MS 등 질량분석법과 GC/FID 분석법이 존재하지만 질량분석기의 경우 저농도에 대하여 측정이 가능하나 낮은 분자량에 인하여 유도체화 반응이 요구된다. Porter 등⁹⁾은 EG와 GA(glycolic acid)를 GC/MS로 분석하기 위해서는 tert-butyl dimethylsilyl-으로 유도체화 반응이 필요함을 제시하였으며, Holcapek¹⁰⁾등도 benzoyl chloride로 유도체화 반응을 하여 HPLC로 분석하였다. 이에 반하여 GC/FID 분석법은 NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)에 제시되어 있는 공인 분석법으로써 유도체화가 필요 없으며 전처리가 간편하다는 장점을 가지고 있다. 이에 본 연구에서는 EG 분석을 위하여 GC/FID를 선정하였다. DDAC는 끓는점(boiling point)이 534.7°C이기 때문에 GC로 분석하기 어려우며 지방족탄소체인을 가진 4급 암모늄으로 구조상 발색단이 포함되지 않기 때문에¹¹⁾ HPLC 검출기 중 자외선-가시광선검출기(UV/visible detector)나 형광검출기(fluorescence detector) 등과 같은 분광학적 검출기로는 분석이 어렵다. 이에 측정이 가능한 장비로는 전도도검출기가 연결된 이온크로마토그래피(Ion chromatography, IC)와 LC/MS/MS 등이 제시되고 있지만, IC는 LC/MS/MS에 비하여 분석시간은 유사하나 기기감도가 수백배 차이를 보이기 때문에 실제 분석에서는 LC/MS/MS가 장점을 가진다. 양정선 등¹²⁾은 IC

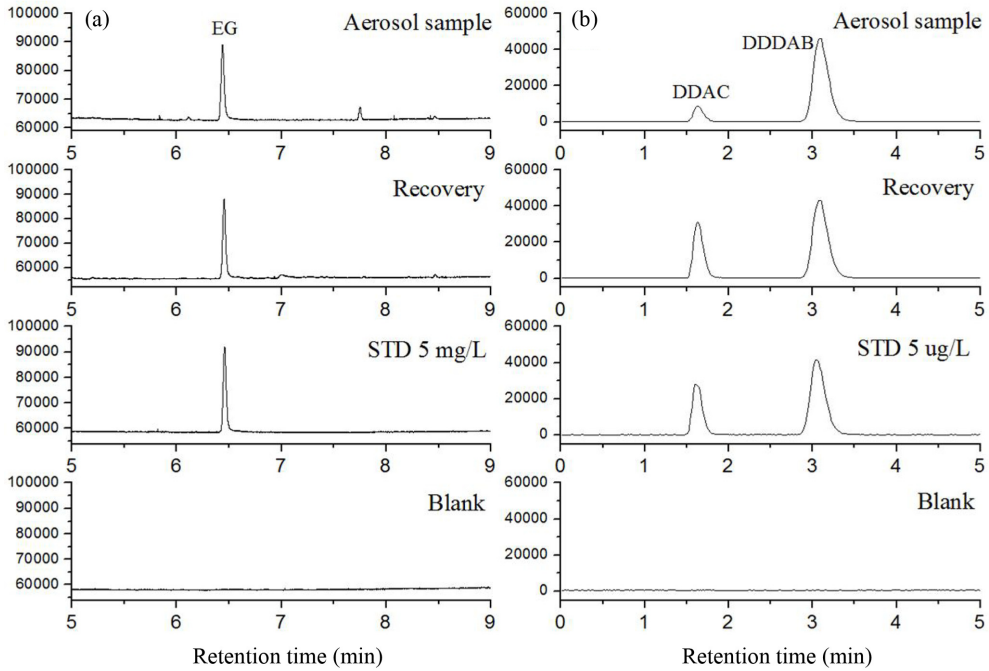


Fig. 3. Chromatogram of (a) EG and (b) DDAC.

분석을 통하여 흡입노출챔버에서의 검출한계는 0.18 mg/L로 나타났으며 그 결과가 챔버내에서 DDAC 분석에 적합하다고 제시하였다. 반면, Vincent 등¹³⁾은 실내 공기질 대상으로 IC로 분석한 결과 검출한계가 0.56 mg/L로 나타났으며 이는 실내공기질 분석에 적합한 감도를 보이지 않기 때문에 LC/MS/MS를 통한 분석이 보다 효과적임을 제시하였다. 또한, Nunez 등¹⁴⁾은 LC/MS/MS를 이용하여 DDAC를 분석한 결과 0.1 μ g/L의 검출한계를 보였으며 이를 IC와 비교하여 수백배 높

음을 제시한 바 있다. 이에 본 연구에서는 이러한 선행 연구 결과를 바탕으로 EG 및 DDAC의 정성분석을 실시하였다. 분석 결과, EG는 표준물질의 머무름시간이 6.4분에서 피크를 확인하였으며 방해피크의 영향은 없었다. DDAC는 MRM 방법으로 MS/MS 조건을 설정한 후 표준물질의 머무름 시간을 비교한 결과 1.6분에 피크를 확인하였으며 내부표준물질인 DDDAB는 3.1분에 나타났다(Fig. 3).

EG 및 DDAC의 검정곡선의 직선성은 정성분석 결과

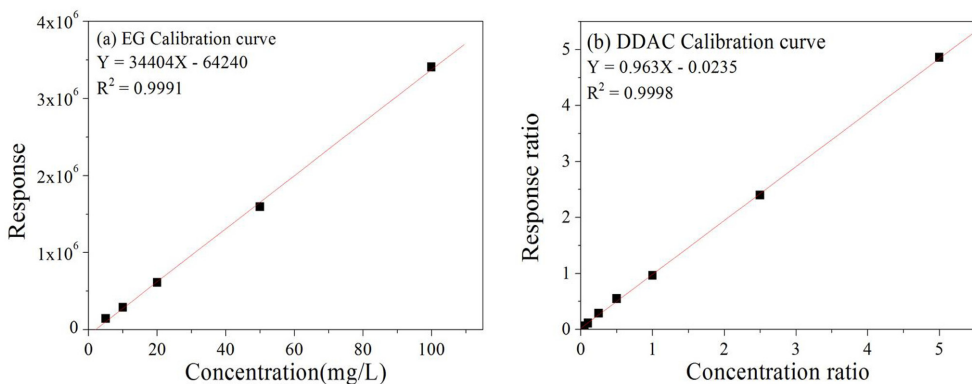


Fig. 4. Calibration curve of (a) EG and (b) DDAC.

를 바탕으로 실시하였으며 그 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 분석 결과, EG의 검정곡선식은 $Y = 34404X - 64240$ 으로써 0.9991의 결정계수(R^2)를 보였으며, DDAC는 $Y=0.963X-0.0235$ 로 나타났으며 결정계수(R^2)는 0.9997로 우수한 직선성을 보였다.

3.2. 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계 및 정량한계를 도출하기 위하여 EG 및 DDAC에 사용된 포집제는 XAD-7 OVS 튜브 및 GF 필터를 사용하였다. 포집제 선정은 EG의 경우 NIOSH 측정 및 분석 매뉴얼 5523¹⁵⁾에 따라 선정하였으며, DDAC는 한국산업안전보건공단 연구결과¹⁶⁾를 참고하여 GF 필터로 선정하였다. 한국산업안전보건공단 연구에서는 포집제 선정을 위하여 흡입노출챔버에서 DDAC를 분사하여 PTFE 필터, GF 필터, 실리카겔 및 XAD-2 여지에 대한 회수율 시험을 실시하였으며 그 결과 GF 필터가 가장 최적임을 제시하였다. 이를 바탕으로 본 연구에서는 EG 및 DDAC에 대한 방법검출한계 및 정량한계를 실시하였으며 그 결과를 Table 3에 제시하였다. 분석 결과, EG는 방법검출한계는 0.58 mg/L이며 정량한계는 1.84 mg/L로 확인되었다. 이는 NIOSH 측정 및 분석 매뉴얼 5523¹⁵⁾에 제시된 값인 0.7 mg/L 및 2.2 mg/L보다 낮은 값으로써 XAD-7 OVS 튜브가 흡입노출챔버에서 적합한 포집제임을 제시한다. 또한, 도출한 방법검출한계 및 정량한계를 이용하여 공기 포집량 0.24 m³를 기준으로 흡입노출챔버 내 공기 중 농도로 환산하여 검출한계 24 µg/m³, 정량한계 77 µg/m³로 확인하였다. DDAC의 방법검출한계와 정량한계는 각각 0.31 µg/L 및 0.99 µg/L로써, 이를 실제로 이를 공기 포집량

0.24 m³를 기준으로 흡입노출챔버 내 공기 중 농도로 환산하면 검출한계는 각각 13 ng/m³, 정량한계는 41 ng/m³로 나타났다. 본 결과는 IC 분석보다 수백배 이상 높은 결과¹²⁾로써 흡입노출챔버에서 발생하는 극미량의 농도도 측정 가능할 것으로 판단된다.

3.3. 회수율 및 정밀도

회수율 및 RSD는 흡입노출챔버에서 포집제로 사용되 는 XAD-7 OVS 및 GF 여지에 대한 효율을 평가하기 위하여 표준물질을 첨가하여 실시하였다. EG의 회수율은 XAD-7 OVS에 5 mg/L, 10 mg/L 및 20 mg/L의 표준물질 첨가하여 실시하였으며 이를 3회 반복하였다. 회수율 측정시 분석된 머무름 시간에는 어떠한 방해피크는 보이지 않았으며 이를 통해 적절한 전처리가 실시됨을 확인하였다(Fig 1). 각 농도대별 평균 회수율과 RSD를 도출한 결과, 회수율은 100.7~105.5% 범위에 있으며 RSD는 5.72% 이하로 확인되었다. DDAC의 회수율은 GF 여지에 5 µg/L, 10 µg/L 및 20 µg/L에서의 표준물질 첨가 회수 실험을 각각 3반복 진행하여 도출하였다. 실험 결과, 97.4~98.9%의 회수율을 보였으며 RSD는 1.00~2.13%로 나타났다.

3.4. 분석법 검증

Table 5는 앞선 정도관리 결과를 바탕으로 흡입노출 챔버에서 농도를 확인하기 위하여 DDAC 및 EG 단일 시료와 DDAC+EG 혼합시료를 0.2%로 제조하여 챔버 내에서 유량은 약 2.0 L/min으로 120분간 포집하여 7일 동안 모니터링을 실시한 결과를 나타낸 것이다. 분석결과, EG의 단일물질은 (0.728±0.143) mg/m³, 혼합물질

Table 3. Method detection limit (MDL) and limit of quantitation (LOQ) of EG and DDAC

Compounds	Sampler	MDL ¹⁾	LOQ ²⁾
Ethylene glycol	XAD-7	0.58 mg/L	1.84 mg/L
Didecyldimethyl ammonium chloride	GF Filter	0.31 ug/L	0.99 ug/L

¹⁾MDL: method detection limit, ²⁾LOQ: Limit of quantitation.

Table 4. Recovery and relative standard deviation (RSD) of (a) EG and (b) DDAC

Compounds	Low ¹⁾		Medium ²⁾		High ³⁾	
	Recovery (%)	RSD ⁴⁾ (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
Ethylene glycol	105.2	1.1	105.5	5.72	100.7	1.06
Didecyldimethyl ammonium chloride	98.9	1.03	98.5	1.00	97.4	2.13

¹⁾Low concentration: EG 5 mg/L, DDAC 5 µg/L, ²⁾Medium concentration: EG 10 mg/L, DDAC 10 µg/L, ³⁾High concentration: EG 20 mg/L, DDAC 20 µg/L, ⁴⁾RSD: relative standard deviation.

Table 5. Mean (mg/m³), coefficient of variation (%) and Overall accuracy (%) of EG, DDAC and its mix compounds in inhalation chambers during 7 days

	EG	EG (Mix)	DDAC	DDAC (Mix)
Mean (mg/m ³)	0.728±0.143	0.732±0.108	0.739±0.110	0.728±0.059
C.V (%) ¹⁾	19.6	14.8	14.9	8.1
Overall Accuracy (%)	16.2	14.8	16.2	11.9

¹⁾C.V: coefficient of variation.

은 (0.732±0.108) mg/m³, DDAC의 단일물질 (0.739±0.110) mg/m³, 혼합물질은 (0.728±0.059) mg/m³로써 유사한 농도를 보였다. 정밀도는 EG에서 단일물질 19.6%, 혼합물질은 14.8%, DDAC의 단일물질은 14.9%, 혼합물질은 8.1%로 나타났다(Table 5). 이를 NIOSH 기준¹⁷⁾에서 제시한 전체정확도 값으로 나타내면 각각 16.2%, 14.8%, 16.2% 및 11.9%로써 모든 값이 NIOSH 권고치인 25% 이하로 나타났다. 이상의 결과로 종합해볼 때 본 연구에서 제시한 EG 및 DDAC 혼합물질 분석방법은 실험동물을 사용한 흡입노출 챔버 내의 EG 및 DDAC 모니터링에 적용이 가능할 것으로 판단되며, 향후 EG 및 DDAC의 혼합물질에 대한 독성자료 생산을 위하여 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 탈취제로 사용되는 Ethylene glycol (EG)와 살균제로 사용되는 Didecylidimethyl ammonium chloride (DDAC)를 대상으로 혼합흡입독성시험을 실시하기 위하여 흡입노출챔버 내에 에어로졸 형태로 분무된 EG 및 DDAC의 포집 및 분석방법을 검토하였다.

EG 및 DDAC의 포집제는 XAD-7 OVS tube와 GF 필터를 사용하였으며, 기기분석은 EG는 GC/FID, DDAC는 LC/MS/MS를 사용하였다. 검출한계 및 정량한계는 EG는 24 µg/m³와 77 µg/m³을 보였으며, DDAC는 13 ng/m³과 41 ng/m³로 나타났다. 회수율 및 RSD는 EG에서 100.7~105.5% 범위의 회수율을 보였으며 RSD는 5.72% 이하로 확인되었다. DDAC는 97.4~98.9%의 회수율을 보였으며 RSD는 1.00~2.13%로 나타났다. 흡입노출챔버에서 일간모니터링은 0.2%의 농도로 7일간 모니터링을 하였으며 평균 0.728~0.739 mg/m³으로 나타났으며, 11.9~16.2%의 전체정확도를 보였다.

본 연구 결과에서 제시한 EG 및 DDAC 혼합물질 분석방법은 실험동물을 사용한 흡입노출 챔버 내의 EG 및 DDAC의 신속·정확한 분석 및 모니터링이 가능할 것으로 판단되며 향후 EG 및 DDAC의 혼합물질에 대한

독성자료 생산을 위하여 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 국가표준인증종합정보센터, “자율안전확인 안전기준 부속서 7: 생활화학가정용품”, 2008, 1-43
2. P. Jenkins, T. Phillips, E. Mulberg and S. Hui, “Activity patterns of Californians: use of and proximity to indoor pollutant sources”, *Atmospheric Environment Part A*, **1992**, 26, 2141-2148.
3. A. Steinemann, “Fragranced consumer products and undisclosed ingredients”, *Environmental Impact Assessment Review*, **2009**, 29, 32-38.
4. S. Hahn, K. Schneider and S. Gartiser, W. Heger and I. Mangelsdorf, “Consumer exposure to biocides-identification of relevant sources and evaluation of possible health effects”, *Environ Health*, **2008**, 72, 479-484.
5. H. Sütterlin, R. Alexy and K. Kümmerer, “Mixtures of quaternary ammonium compounds and anionic organic compounds in the aquatic environment: Elimination and biodegradability in the closed bottle test monitored by LC/MS/MS”, *Chemosphere*, **2008**, 72, 479-484.
6. M. Owen, D. Ensor and L. Sparks, “Airborne particle sizes and sources found in indoor air”, *Atmospheric Environment Part A*, **1992**, 26, 2149-2162.
7. A. Afshari, U. Matson and L. Ekberg, “Characterization of indoor sources of fine and ultrafine particles: a study conducted in a full-scale chamber”, *Indoor air*, **2005**, 15, 141-150.
8. 환경부, “유해화학물질공정시험기준”, **2012**, 개정판, 7-12.
9. W. H. Porter, P. W. Rutter and H. H. Yao, “Simultaneous determination of ethylene glycol and glycolic acid in serum by gas chromatography-mass spectrometry”, *Journal of Analytical Toxicology*, **1999**, 23, 591-597.
10. M. Holcapek, H. Virelizier, J. C-Rooke, P. Jandera and C. Moulin, “Trace determination of glycols by HPLC

with UV and electrospray ionization mass spectrometric detections”, *Analytical chemistry*, **1999**, 71, 2288-2293.

11. M. Shibukawa, R. Reiko, A. Kira, F. Miura, K. Oguma, H. Tatsumoto, H. Oqura and A. Uchiumi, “Separation and determination of quaternary ammonium compounds by high-performance liquid chromatography with a hydrophilic polymer column and conductometric detection”, *J. Chromatogr. A*, **1999**, 830, 321-328.
12. 양정선, 최성봉, 박상용, 이성배, “흡입챔버 내 didecylmethylammonium chloride(DDAC) 에어로졸의 분석”, *한국분석과학회지*, **2012**, 25, 307-312.
13. G. Vincent, M. Kopferschmitt-kubler, P. Mirabel, G. Pauli and M. Millet, “Sampling and analysis of quaternary ammonium compounds(QACs) traces in indoor atmosphere”, *Environ Monit Assess*, **2007**, 133, 25-30.
14. O. Nunez, E. Moyano and M. T. Galceran, “Determination of quaternary ammonium biocides by liquid chromatography-mass spectrometry”, *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1058, 89-95.
15. National Institute for Occupational Safety and Health, “NIOSH manual of analytical methods: 5523, Issue 1”, **1996**, 4th edition.
16. 한국산업안전보건연구원, “살균제 에어로졸의 유해성 및 작업장 사용실태 조사연구”, **2012**, 142-150.
17. National Institute for Occupational Safety and Health, “Criteria for a recommended standard occupational exposure to metalworking fluid”, **1998**, 98-102.