Journal of Scientific Criminal Investigation
ISSN 2466-1422 (Print), ISSN 2466-1430 (Online)
J. Sci. Crim. Invest. Vol. 17, No. 4: 312-319, December 2023
http://dx.doi.org/10.20297/jsci.2023.17.4.312

SPME-GC 방법에 의한 프탈레이트류 화합물 분석에 따른 토양성분의 비교 및 출처 추정

정지원 · 성태명[1,*]
충남대학교 과학수사학과, [1]대전보건대학교 경찰과학수사학과

Article

Comparison of Soil Composition and Source Estimation according to the Phthalate Esters Analysis by SPME-GC Method

Ji Won Jeong and Tae-myung Sung[1,*]
Department of Scientific Criminal Investigation, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea
[1]*Department of Police Forensic Science, Daejeon Health Institute of Technology, Daejeon, 34504, Korea*
**E-mail: sungtm@hit.ac.kr*
(Received November 15, 2023; Revised November 15, 2023; Accepted December 8, 2023)

요 약: 사건·사고와 관련된 토양을 가해자의 의류 또는 자동차 타이어 등에서 발견된 토양과의 비교 분석으로 가해자와의 범죄 관련성을 입증할 수 있다. 그러나 토양은 다양한 종류의 광물들과 유기물로 조성되어 있기 때문에 광물의 비교만으로는 동일 출처 여부를 판단하기 어렵다. 따라서 인간의 활동과 함께 토양에 오염되어 분포되는 프탈레이트류 화합물은 토양 광물의 결과를 보완할 수 있는 좋은 지표물질이 될 수 있다. 주요 환경 오염물질인 프탈레이트성분으로 디이소프탈레이트(DIBP), 디사이클로헥실프탈레이트(DCHP) 및 디에틸헥실프탈레이트(DEHP)를 밭, 논, 등산로, 운동장 등에서 채취한 토양에서 고체상미량추출- 가스크로마토그래프(SPME-GC)로 분석하였다. 직선성(R^2)은 약 0.986~0.996, 검출한계는 약 0.003~0.030 μg/g이었고, 채취지역에 따라 검출된 프탈레이트류 화합물의 종류와 검출량이 상이하였다. 산속의 토양에서는 프탈레이트류 화합물이 검출되지 않는 것으로 보아 토양의 출처 추정에서 오염지역과 비오염지역의 토양 여부를 판단할 수 있을 것으로 추정된다.

Abstract: Soil from a crime scene can be analyzed for its association with a perpetrator's crime through a comparative analysis of soil found on the perpetrator's clothing or the tires of a vehicle. However, due to the diverse mineral and organic composition of soil, determining if soil comes from the same source based solely on mineral comparison can be challenging. Therefore, phthalate esters present in the soil along with human activities can serve as a useful indicator to complement soil mineral results. Solid-phase microextraction-gas chromatography (SPME-GC) was used to analyze diisobutyl phthalate (DIBP), diethylhexyl phthalate (DEHP), and diethylhexyl phthalate (DCHP) in soil from potential crime locations such as fields, paddies, hiking trails, and playgrounds. The linearity (R^2) ranged from approximately 0.986 to 0.996, and the detection limits were around 0.003 to 0.030 μg/g. Depending on the collection area, the kinds and amounts of detected phthalate esters varied. Phthalate esters were not detected in soils from deep mountain areas, which could potentially allow for distinguishing between contaminated and uncontaminated areas and estimating the origin of the soil for forensic purposes.

Key Words: Soil comparison & Origin, Phthalate esters analysis, SPME-GC method, Crime

서 론

토양 시료는 살인, 납치 및 농작물 절도 등의 사건·사고를 해결하는데 있어서 가해자와 피해자 또는 사건현장과의 연관성을 입증하는데 유용하게 활용된다.[1,2] 토양의 종류에는 질토, 양토, 사토, 질양토 및 사질양토가 있으나, 토양을 비교 분석함에는 토양의 색상,[3,4] 입자크기 분포,[5,6] density gradient distribution,[7] 무기물 성분,[8,9] 미생물의 DNA,[10,11] 및 유기물[7,12] 등을 비교하여 동일성 여부를 판단할 수 있다.

토양에는 인간의 활동에 의하여 중금속 및 유기물 등 다양한 물질들이 전이될 수 있고 지역에 따라 상이한 종류와 농도로 분포될 수 있으며,[13,14] 이러한 특성을 이용하여 토양의 동일성 여부 및 출처를 추정할 수 있다.[15]

특히, 토양에 전이될 수 있는 환경오염 물질 중 프탈레이트류(phthalate esters) 화합물은 산업화 이후, 광범위하게 사용되는 물질로서 법과학적으로 토양의 비교분석과 출처 추정에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 판단된다.[16,17] 프탈레이트류[18] 화합물들은 가소제(plasticizer)로서 플라스틱 제품에 유연성을 부여하는 물질로 PVC, 장난감, 가정용 바닥재, 화장품, 세제 및 향수의 용매 등에 이르기까지 광범위하게 사용되는 물질로서, 인간의 상이한 활동에 의해 지역에 따라 상이하게 오염되어 토양에 함유된 프탈레이트류 화합물의 종류 및 함량도 상이할 가능성이 매우 크다.[19,20] 이러한 환경오염 물질로서 프탈레이트류 화합물의 종류는 Fig. 1과 같이 프탈산의 수소 대신에 다양한 종류의 알킬기(R-)가 치환된 화합물로는 diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), diisobutyl phthalate (DIBP), dicyclohexyl phthalate (DCHP) 및 diethylhexyl phthalate (DEHP) 등 다양한 종류가 사용되고 있다.

이러한 프탈레이트류 화합물이 함유된 제품들은 외부에 노출될 경우, 특히 토양 환경에 전이될 가능성이 매우 높다.[21] 따라서 지역에 따라 특정 종류의 프탈레이트류 화합물이 잔존할 가능성이 높으며, 이러한 차별성을 이용하여 토양의 동일성을 판단할 수 있을 것이다.[16,20] 또한 인간의 활동이 제한적인 산야지대에는 프탈레이트류 화합물에 오염되지 않아 검출되지 않을 가능성이 높으므로 제한적이지만 토양의 출처를 추정하는데도 활용될 수 있을 것이다.

토양의 동일성을 비교하는데 있어 토양 자체의 색상,[3,22] 입자크기 분포[5,6] 및 광물의 조성[8,23] 등과 더불어 프탈레이트류 화합물들의 종류 및 함량을 부가적으로 활용하는 것도 매우 유용할 것으로 판단된다.[24]

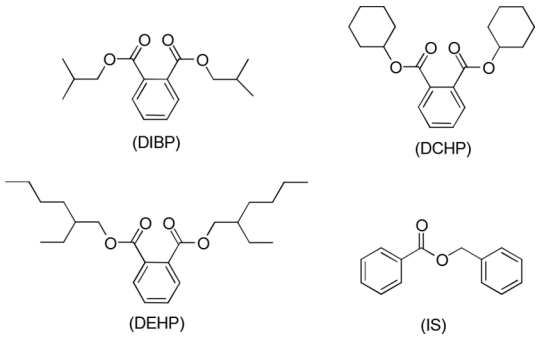

Fig. 1. Chemical structure of phthalate esters as environmental contaminants in Fig. 2.

식품, 술(vodkas, white rums), 지표 수(surface waters) 및 화장품 등에서 프탈레이트류 화합물을 분석하는 방법으로는 gas chromatography (GC-ECD),[25] GC-FID,[26] solid-phase extraction (SPE)-gas chromatography (GC)-mass spectrometry (MS),[27] solid-phase microextraction (SPME)-GCMS[28] 및 GCMS[29,30] 등이 널리 활용되고 있으나, 법과학적으로 토양의 동일성 여부를 판단하거나 출처를 추정하는데 있어서 프탈레이트류 화합물을 활용한 연구보고는 미흡한 실정이다.[24]

법과학적인 활용을 위하여 토양에서 프탈레이트류 화합물을 분석한 연구로는 SPME법을 이용하여 프탈레이트류를 토양으로부터 흡착한 후, GCMS의 Selected ion monitoring (SIM)에 의해 효율적으로 검출한 보고[24]가 있으나 추가적인 연구 및 실제 토양감정에 활용한 사례를 저자들은 확인하지 못하였다.

본 연구에서는 토양의 비교 및 출처 추정에서 프탈레이트류 마크물질을 보다 용이하게 활용할 수 있도록 장비의 활용성을 크게 확대하기 위하여 GC (FID)를 이용한 분석법을 확립하였다. 즉, 유기용매를 이용하여 토양으로부터 대부분의 프탈레이트류 화합물들을 추출한 후 농축과정을 거쳐 SPME법으로 흡착함으로써 GC (FID)를 이용함에도 프탈레이트류 화합물을 효율적으로 검출할 수 있었다.

또한, GC (FID)를 이용하여 토양의 다양한 종류 및 상이 지역에 따라 프탈레이트류 화합물의 종류 및 함량이 상이함을 확인하였고, 이러한 특성은 토양의 동일성 여부 판단과 인간의 활동에 오염되지 않은 지역 토양과 오염지역의 토양으로 구분하는 정도의 출처 추정에도 기여할 수 있을 것으로 판단되며, 특히, 실

종 사망사건에서 용의자의 차량, 의류 및 신발 등에 부착된 토양의 출처를 추정하는데 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

재료 및 방법

1. 시약 및 재료

1) 시 약

프탈레이트류 화합물의 추출용매로 사용된 *n*-hexane과 methyl *tert*-butyl ether는 시약급으로 Samchun pure chemical사 제품을, ethyl acetate는 Kanto Chemical사 제품을 사용하였다. 실리콘오일은 한국의 Shin-Etsu Silicone사 제품을, 표준물질로 사용된 DIBP와 DCHP는 Tokyo Chemical사 제품을, 그리고 DEHP는 Samchun pure chemical사 제품을 각각 사용하였다. 내부표준 물질은 benzyl benzoate로 Kanto Chemical사 제품을 사용하였다.

2) 프탈레이트류 표준용액 제조

DIBP, DCHP 및 DEHP를 각각 100 mL 용량의 플라스크에 일정량을 가한 후 *n*-hexane으로 희석시켜 10,000 ng/mL의 stock solution을 제조하고 4°C에서 냉장 보관하였으며, 사용 시 *n*-hexane으로 추가로 희석시켜 100 ng/mL 농도로 제조하여 사용하였다. 내부표준물질로 사용한 benzyl benzoate는 100 ng/mL의 농도로 제조하여 사용하였다.

3) 토양 표준시료 제조 및 SPME fiber

토양의 표준시료 제조를 위한 토양의 바탕 시료는 프탈레이트류 화합물이 오염되지 않은 지역으로 추정되는 토양을 채취하여 건조한 후, 분석조건에서 프탈레이트류 화합물이 검출되지 않는 것을 확인한 후에 사용하였다. 10 μg/mL 농도의 DIBP, DCHP 및 DEHP를 1 g의 토양에 10 μL를 가한 후 N_2 농축하여 *n*-hexane 용액을 제거하여 0.1 μg/g의 토양표준시료를 제조하였으며, 100 μg/mL 농도의 DIBP, DCHP 및 DEHP를 1 g의 토양에 10, 50, 100 및 200 μL를 각각 가한 후 N_2 농축을 통하여 *n*-hexane을 제거하여 1.0, 5, 10 및 20 μg/g의 표준토양 시료를 제조하여 검량선 작성에 활용하였다. 그리고 프탈레이트류 화합물의 흡착은 SUPELCO사의 polyacrylate fiber를 사용하였다.

2. 토양 시료 채취 및 전처리

프탈레이트류 화합물 분석을 위한 토양시료는 밭, 논, 운동장 및 등산로 등에서 Table 1과 같이 채취하였으며, 동일 지역의 토양을 비교하기 위해 동일한 밭, 논, 운동장에서 근접한 지역(1 m^2) 2곳에서 각각 채취하였다.

Table 1. Kinds and locations for collecting soil samples

No.	Kinds (collecting area)	No.	Kinds (collecting area)
1	Rice paddy I (Goegok-ri)	8	Jujube field (Pimi viliage)
2	Rice paddy II (Goegok-ri)	9	Playground I (Daejeon Health Univ.)
3	Rice paddy (Munuimyeon)	10	Playground II (Daejeon Health Univ.)
4	Rice paddy (Hyeondomyeon)	11	Hiking trail (Daedun mountain)
5	Cabbage field I (Pimi viliage)	12	Hiking trail (Top of Cheongnamdae)
6	Cabbage field II (Pimi viliage)	13	Hiking trail (midslop fo Cheongnamdae)
7	Eggplant field (Pimi viliage)	14	Deep mountain (Gyejoksan mountain)

Table 2. GC analytical conditions

GC	Conditions
Injection temp.	270°C
Injection mode	Splitless
Garrier gas, flow rate	N_2, 2.0 mL/min
Oven temp.	120°C (5min) → 20°C/min → 260°C
Column	DB-5 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
Detection temp.	290°C
Detector	FID (flame ionization detector)

토양시료의 전처리는 토양 1 g을 9 mL 시험관에 넣은 후 물 2 mL를 가하고 토양을 물에 혼합한 후, *n*-hexane 1 mL를 가한 다음 Vortex mixer로 1 분간 교반하였다. 3,000 rpm의 속도로 1분 간 원심분리하여 *n*-hexane 유기용액층과 수용액층으로 분리하였다. *n*-hexane 용액을 0.5 mL 채취하여 2 mL 바이알에 옮긴 후 N_2로 농축하였다. 바이알을 밀봉한 후, 150°C 실리콘오일에 반 정도 잠기게 하여 가열한 상태에서 SPME fiber를 바이알의 밑면에서 2 mm 정도 위치한 상태에서 프탈레이트류 화합물을 5분 간 흡착하였다. 프탈레이트류 화합물이 흡착된 SPME fiber를 GC 주입구에서 탈착시켰으며 분석조건은 Table 2와 같다.

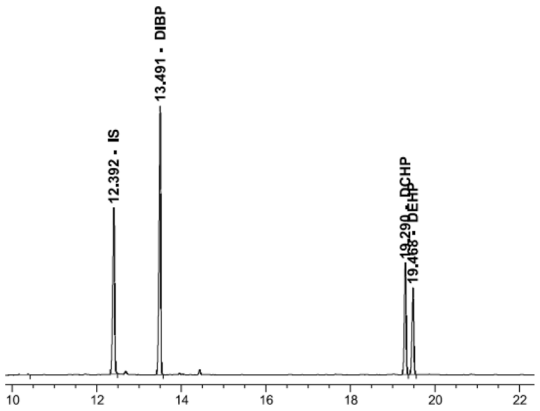

Fig. 2. Typical chromatogram of phthalate esters including internal standard (IS).

결과 및 고찰

1. 적합한 SPME fiber 검토

토양에 존재하는 프탈레이트류 화합물을 효율적으로 흡착할 수 있는 SPME fiber는 고정상이 polyacrylate, CW/DVB, PDMS, CAR/PDMS 고정상 중 프탈레이트류 화합물의 흡착능력은 polyacrylate가 가장 양호하다는 결과[24]를 토대로 polyacrylate fiber를 사용하여 Fig. 2와 같이 benzyl benzoate (IS)는 12.39 min, DIBP는 13.49 min, DCHP는 19.29 min 및 DEHP는 19.47 min에서 검출되었다.

2. 추출 용매 및 시간 검토

토양시료를 단순히 가열하면서 SPME fiber로 프탈레이트류를 흡착하거나 토양이 들어있는 수용액에 SPME fiber를 담근 상태에서 흡착한 후, GC (FID) 분석에서는 프탈레이트류 화합물이 검출되지 않았다. 이는 GC (FID)의 검출한계가 GC/MS보다 훨씬 높기 때문에 토양에 함유된 극미량의 프탈레이트류 화합물이 GC/MS의 분석조건에 적합한 분석방법으로는 검출되지 않는 것으로 추정되었다.[31] 따라서, 토양에 함유된 프탈레이트류 화합물을 유기용매로 추출한 후 용매를 제거한 다음 가온 상태에서 SPME fiber로 흡착함으로써 GC (FID)의 높은 검출한계의 단점을 극복할 수 있었다. 이때 토양에서 분석대상 프탈레이트류 화합물을 효율적으로 추출할 수 있는 유기용매를 선정하기 위하여 일반적으로 널리 활용되는 유기용매인 *n*-hexane, methyl *tert*-butylether (MTBE) 및 ethyl acetate를 이용하여 추출량 측면에서 효율성을 검토하였다. 5 μg/g 농도의 DIBP, DCHP 및 DEHP가 함유된 토양을 각각의 유기용매로 추출하였을 때 *n*-hexane이 가장 양호한 결과를 보였다.

n-hexane에 의한 적절한 추출시간 검토를 위하여 5 μg/g 농도의 프탈레이트류 화합물이 함유된 토양에 *n*-hexane을 가한 후, Vortex mixer로 0.5, 1.0 및 2.0 min 동안 교반하여 추출량을 DIBP, DCHP 및 DEHP의 검출량을 근거로 검토하였을 때 1.0 min 동안의 추출시간이 가장 적합한 것으로 판단되었다.

3. SPME fiber의 흡착시간 검토

프탈레이트류 화합물은 대부분 증기압이 매우 낮은 물질로서 기화를 통해 SPME fiber에 흡착되기 위해서는 비교적 높은 열로 기화시키는 것이 적합하므로,[32] 5 μg/g 농도의 프탈레이트류 화합물이 함유된 토양을 150°C에서 2.0, 5.0 및 10,0 min 동안 가열하면서 SPME fiber로 흡착하여 검출되는 프탈레이트류 화합물의 함량을 비교하였다. 2.0 min의 흡착에서는 DIBP가 가장 많이 검출되고 DEHP가 가장 적게 검출되었으나, 10.0 min의 흡착에서는 DIBP는 검출량이 크게 감소하고 DEHP가 크게 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 각 프탈레이트류 화합물의 검출한계를 고려하여 적절한 흡착시간을 고려할 때 5.0 min이 가장 적절한 것으로 판단되었다.

4. 프탈레이트류 화합물의 회수율 검토

프탈레이트류 화합물을 물(H_2O) 1 mL에 일정 농도로 용해시킨 후, 추출되는 프탈레이트류 화합물의 회수율을 Table 3과 같이 얻었다. DIBP가 1 μg/g의 농도로 함유된 물에서는 양호한 회수율을 보였으나, 5, 10 μg/mL 농도에서는 매우 낮은 회수율을 보였다.

Table 3. Recovery of phthalate esters from water samples (unit:%)

Div.	DIBP	DCHP	DEHP
1 μg/mL	117.4	59.3	80.3
5 μg/mL	53.3	39.3	34.7
10 μg/mL	47.3	47.8	54.1

Table 4. LOD and LOQ of phthalates from soil samples (unit: μg/g)

Div.	DIBP	DCHP	DEHP
LOD	0.003	0.004	0.003
LOQ	0.010	0.010	0.010

Abbreviations; DIBP; diisobutyl phthalate, DCHP; dicyclohexyl phthalate, DEHP; diethylhexyl phthalate.

DCHP와 DEHP의 경우에도 매우 낮은 회수율을 보여 물을 매트릭스로 한 표준용액 제조는 부적합한 것으로 나타났다. 따라서, 토양에 함유된 광물유 및 유기물이 다소 상이하더라도 분석대상 종류의 프탈레이트류 화합물이 함유되지 않은 토양을 매트릭스로 활용하여 표준품을 제조하는 것이 적절한 것으로 판단되었다.

5. 검출한계 및 정량한계

검출한계(limit of detection: LOD)는 피크 대 잡음비(signal-to-noise ratio)를 3:1로 판정하여 Table 4와 같이 0.003~0.030 μg/g의 농도로 추정되었으며, 정량한계(limit of quantitation: LOQ)는 피크 대 잡음비를 10:1로 판단하여 0.010~0.100 μg/g의 농도로 추정되었다. 이 농도는 GC/MS를 이용한 토양에서 프탈레이트류 화합물을 분석할 때 나타나는 0.020~0.500 ng/g의 검출한계 및 0.080~1.350 ng/g의 정량한계와 비교할 때 약 100배 정도 검출한계가 높게 나타났다.[24] 이는 GC/MS의 검출방법에서 SIM mode를 활용함으로써 바탕 피크를 크게 줄여 검출 및 정량한계를 낮출 수 있는 것으로 판단된다.[33]

6. 검량선 작성

분석대상 프탈레이트류 화합물의 정량한계, carryover 및 검출농도를 고려하여 검량선을 0.1~20.0 μg/g의 농도 범위에서 얻었고, 내부표준 물질은 5.0 μg/g의 benzyl benzoate를 사용하였으며, DIBP는 R^2 값이 0.986, DCHP는 0.996 및 DEHP는 0.993으로 각각 나타났다. DIBP는 충족 조건에서 요구하는 R^2 값 0.99 보다 약간 낮았으나 신뢰성 있는 분석결과를 얻기에 직선성이 충족되는 것으로 판단되었다.

Table 5. Comparison of kinds and levels of phthalate esters from the same regions (unit: μg/g)

Collecting area	DIBP	DCHP	DEHP
rice paddy I	0.8	ND	3.3
rice paddy II	0.8	ND	1.9
cabbage field I	0.8	ND	1.8
cabbage field II	0.7	ND	1.8
playground I	0.7	ND	2.2
playground II	0.7	ND	1.2

Abbreviations; ND, not detected.

7. 동일지역에서의 프탈레이트류 화합물의 함량비교

살인, 성폭행, 농작물 절도 및 교통사고 등과 관련된 토양시료의 비교에서 가해자, 피해자 또는 사건현장과의 관련성을 입증하기 위한 방법으로 토양에 함유된 프탈레이트류 화합물을 마크물질로 검토하였다. 동일 지역의 논, 밭 및 운동장에서 1 m 정도의 간격에서 채취한 토양시료 2점씩을 채취하여 프탈레이트류 화합물의 종류 및 함량을 Table 5와 같이 얻었다. 프탈레이트류 화합물의 함량은 선행연구 결과[31]보다 많은 양이 검출되었는데, 이는 유기용매로 토양으로부터 보다 많은 양의 프탈레이트류 화합물을 추출한 다음 농축 후 SPME fiber로 흡착했기 때문에 GC (FID)로도 충분히 검출할 수 있는 것으로 판단된다.

논, 밭 및 운동장 등의 동일지역에서 채취한 토양에서 공히 DIBP 및 DEHP의 2종류의 프탈레이트류 화합물이 검출되었다. 밭의 토양에서는 DIBP 및 DEHP의 검출량이 유사하였으나, 논과 운동장의 토양에서는 DIBP는 유사하였으나 DEHP는 상이하게 관찰되었다. 배추밭의 토양은 채취 당시 토양이 비교적 고정된 상태로서 오염 및 외적인 영향이 거의 없는 조건으로 DIBP 및 DEHP의 함량이 유사하게 검출되었을 것으로 추정되나, 논과 운동장의 토양은 채취지역의 논갈이로 인한 채취 깊이의 차이에 의한 변동성의 특성과 토양의 이동이 비교적 쉬운 운동장의 토양 특성이 프탈레이트류 화합물의 함량 차이에 영향을 준 것으로 판단된다.[34] 따라서, 현장이 변화된 지역의 토양은 프탈레이트의 종류 및 함량을 토대로 동일성을 판단하는 것은 적합하지 않을 수 있다는 것으로 판단된다. 농작물 절도 및 범죄현장의 훼손이 크지 않은 토양의 경우, 용의자의 의류에 부착된 토양, 농

Table 6. Comparison of phthalate esters detected in soils from different regions (unit: μg/g)

kinds (collecting area)	DIBP	DCHP	DEHP
Rice paddy (Goegok-ri)	0.8	ND	3.3
Rice paddy (Munuimyeon)	1.0	ND	3.1
Rice paddy (Hyeondomyeon)	0.7	ND	1.4
Cabbage field (Pimi viliage)	0.8	ND	1.8
Eggplant field (Pimi viliage)	0.8	ND	ND
Jujube field (Pimi viliage)	0.7	ND	0.9
Hiking trail (Daedun mountain)	0.8	ND	2.2
Hiking trail (Top of Cheongnamdae)	0.7	0.2	0.2
Hiking trail (midslop fo Cheongnamdae)	0.8	0.1	ND
Playground (Daejeon Health Univ.)	0.7	ND	1.2
Playground (Woosong Univ.)	0.6	ND	1.8
Deep mountain (Gyejoksan mountain)	ND	ND	ND

*ND: not detected.

작물에 잔류하는 토양에서 프탈레이트 화합물의 종류 및 함량을 토대로 가해자, 피해자 또는 사건현장과의 관련성을 입증하는데는 효율적으로 활용할 수 있을 것으로 판단되었다.

9. 상이지역에서의 프탈레이트류 비교

논, 밭, 등산로, 운동장 및 사람의 발길이 닿지 않았을 것으로 추정되는 산속 지역의 토양에서 프탈레이트류 화합물의 종류 및 함량이 Table 6과 같이 검출되었다. 대부분의 토양에서 DIBP 및 DEHP가 검출되었고 선행연구에서[24] 검출한 DEP는 모든 토양에서 검출되지 않았으며, 이는 GC (FID)의 검출 및 정량한계가 높아 검출되지 않은 것으로 판단되었다.[35] 등산로의 일부 토양에서는 미량이지만 DCHP가 검출되어 다른 토양과의 차별성을 나타냈으며, 모든 토양에서 DIBP 및 DEHP를 비교할 경우 유사한 농도의 토양은 관찰되지 않았다. 따라서, 토양은 출처에 따라 색상, 입자의 형상, 촉감 등이 유사할 가능성도 있기 때문에 프탈레이트류 화합물을 함께 비교할 경우, 토양의 출처를 보다 명확하게 판단하는 마크물질로 활용될 수 있을 것으로 판단되었다. 상이 지역의 유사한 토양에서는 프탈레이트류 화합물의 종류 및 함량이 유사하게 검출될 가능성이 매우 희박할 것으로 생각되며, 토양에 함유된 이러한 프탈레이트류 마크물질의 특성을 이용하여 사건·사고 해결에 적절히 활용할 경우 보다 신뢰성 있는 결과를 도출할 수 있을 것으로 판단된다.

결 론

토양에 함유된 프탈레이트류 화합물을 이용하여 토양의 동일성 여부 및 출처 추정의 가능성을 검토하기 위하여 살인, 강간, 농작물절도 및 사체유기 등과 같은 범죄현장으로 널리 활용될 수 있는 논, 밭, 등산로 및 운동장 등에서 토양을 채취하여 검출되는 프탈레이트류 화합물의 종류 및 함량을 분석한 결과로부터 아래와 같은 결론을 추정할 수 있었다.

1. 토양에서 프탈레이트류 화합물을 GC (FID)로 분석하기 위해서는 검출한계가 훨씬 낮은 GC/MS와는 상이한 방법으로 토양에 부착된 프탈레이트류 화합물을 최대한 많이 탈착시키는 과정으로 *n*-hexane 용액을 이용하여 추출한 다음 농축한 후, 프탈레이트류 화합물이 충분히 기화될 수 있는 고온의 150°C에서 SPME fiber로 흡착하는 방법이 검출한계가 비교적 높은 GC (FID)를 사용함에도 토양에서 주요 프탈레이트류 화합물을 검출할 수 있는 효율적인 방법으로 판단된다.

2. 동일지역의 논, 밭 및 운동장에서 채취한 토양의 경우라도 토양의 조성이 채취 지점에 따라 상이할 수 있는 논과 운동장의 토양에서는 프탈레이트류 화합물의 함량에 큰 차이를 보였으며, 토양이 비교적 고정되어 있는 밭 토양의 경우, 프탈레이트류 화합물의 함량이 유사하게 검출되었다. 이러한 토양의 편차는 토양 채취 시 사건과 관련있는 토양으로 접촉부위에

서 대조시료를 채취하는 것이 적합한 것으로 판단된다.

3. 상이지역의 논, 밭, 등산로 및 운동장에서 채취한 토양의 경우 검출되는 프탈레이트류 화합물의 종류는 대부분 유사하였으나 함량에는 뚜렷한 차이를 나타내었으며, 이는 토양에 함유된 프탈레이트류 화합물의 종류 및 함량이 동시에 상이할 경우, 상이 지역의 토양일 가능성이 매우 높을 것으로 판단된다.

4. 토양에 함유된 프탈레이트류 화합물을 토대로 출처를 추정할 경우, 인간의 활동에 의해 프탈레이트류 화합물이 전이될 수 있는 논, 밭, 등산로 및 운동장 등과 같은 지역과 전이되지 않을 것으로 추정되는 산속 등의 토양으로 분류하는 것이 가능할 것으로 추정되며, 특히, 살인 후 미지의 장소에 매장했을 경우 용의자의 차량 또는 의류에 묻은 토양을 분석하여 이동장소를 추정하는데 유용하게 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2022학년도 대전보건대학교 교내연구비 지원에 의한 논문임.

참고문헌

1. TJ Hopen (2003), The value of soil evidence. *Trace Evidence Analysis: More Cases in Forensic Microscopy and Mute Witnesses,* (MM Houck Ed.) 105-122, Elsevier Academic Press USA.
2. AM Bowen, and E Caven (2013,) Forensic provenance investigations of soil and sediment samples. *Geological Society, London, Special Publications* 384(1): 9-25.
3. CE Dong, JB Webb, MC Bottrell, I Saginor, BD Lee, and LA Stern (2020), Strengths, Limitations, and Recommendations for Instrumental Color Measurement in Forensic Soil Characterization. *J Forensic Sci* 65(2): 438-449.
4. N Petraco, TA Kubic, and NDK Petraco (2008), Case studies in forensic soil examinations. *Forensic Sci Int* 178(2-3): e23-e27.
5. K Pye, and SJ Blott (2004), Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. *Forensic Sci Int* 144 (1): 19-27.
6. T Kettler, JW Doran, and T Gilbert (2001), Simplified method for soil particle-size determination to accompany soil-quality analyses. *Soil Sci Soc Am J* 65 (3): 849-852.
7. RJ Cox, HL Peterson, J Young, C Cusik, and EO Espinoza (2000) ,The forensic analysis of soil organic by FTIR. *Forensic Sci Int* 108(2): 107-116.
8. B Woods, KP Kirkbride, C Lennard, andJ Robertson (2014), Soil examination for a forensic trace evidence laboratory-Part 2: Elemental analysis. *Forensic Sci Int* 245: 195-201.
9. K Pye, SJ Blott, and DS Wray (2006), Elemental analysis of soil samples for forensic purposes by inductively coupled plasma spectrometry-precision considerations. *Forensic Sci Int* 160 (2-3), 178-192.
10. S Giampaoli, A Berti, RMD Maggio, E Pilli, A Valentini, F Valeriani, G Gianfranceschi, F Barni, L Ripani, and VR Spica, (2014), The environmental biological signature: NGS profiling for forensic comparison of soils. *Forensic Sci Int* 240: 41-47.
11. LI Moreno, DK Mills, J Entry, RT Sautter, and K Mathee (2006), Microbial metagenome profiling using amplicon length heterogeneity-polymerase chain reaction proves more effective than elemental analysis in discriminating soil specimens. *J Forensic Sci* 51(6): 1315-1322.
12. A Chabbi, C Rumpel, and IK Knabner (2007), Stable carbon isotope signature and chemical composition of organic matter in lignite-containing mine soils and sediments are closely linked. *Org Geochem* 38(6): 835-844.
13. J Liu, H Kang, W Tao, H Li, D He, L Ma, H Tang, S Wu, K Yang, and X Li (2023), A spatial distribution - Principal component analysis (SD-PCA) model to assess pollution of heavy metals in soil. *Sci Total Environ* 859 (Pt 1): 160112.
14. VF Melo, JML Mazzetto, J Dieckow, and EJ Bonfleur (2018), Factor analysis of organic soils for site discrimination in a forensic setting. *Forensic Sci Int* 290: 244-250.
15. J Tekel, and S Hatrík (1996), Pesticide residue analyses in plant material by chromatographic methods: clean- up procedures and selective detectors. *J Chromatogr A* 754 (1-2): 397-410.
16. C Li, J Chen, J Wang, P Han, Y Luan, X Ma, and A Lu (2016), Phthalate esters in soil, plastic film, and

vegetable from greenhouse vegetable production bases in Beijing, China: Concentrations, sources, and risk assessment. *Sci Total Environ* 568: 1037-1043.
17. B Zhou, L Zhao, Y sun, X Li, L Weng, and Y Li (2021), Contamination and human health risks of phthalate esters in vegetable and crop soils from the Huang-Huai-Hai region of China. *Sci Total Environ* 778: 146281.
18. CA Staples (2003), *Phthalate esters.* 3-5, Springer Science & Business Media.
19. 백경민, 서영교, 백성옥 (2019), 여수·광양지역 대기 중 입자상 다환방향족탄화수소와 프탈레이트화합물의 오염특성. 한국대기환경학회지 35(6): 767-785.
20. R Daňková, A Jarošová, and Š Poláková (2016), Analysis of Phthalate Presence in Agricultural Soils in the Czech Republic. *Pol J Environ Stud* 25(1): 443-446.
21. FL Mayer, DL Stalling, and JL Johnson (1972), Phthalate esters as environmental contaminants. *Nature* 238(5364): 411-413.
22. R Sugita, Y Marumo (1996), Validity of color examination for forensic soil identification. *Forensic Sci Int* 83: 201-210.
23. K Pye, SJ Blott, DS Wray (2006) Elemental analysis of soil samples for forensic purposes by inductively coupled plasma spectrometry-precision consideration. *Forensi Sci Int* 160(2-3): 178-192.
23. A Hu, M Qiu, H Liu, Y Xu, Y Tae, G Yang, Y He, J Xu, and Z Lu (2020), Simultaneous determination of phthalate diesters and monoesters in soil using accelerated solvent extraction and ultra-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1626: 461347.
24. 김은호, 성태명 (2012), SPME-GCMS에 의한 토양 내 프탈레이트류 분석. 과학수사학회지 6(3): 190-197.
25. DJ Russell, and B McDuffie (1983), Analysis for phthalate esters in environmental samples: separation from PCB's and pesticides using dual column liquid chromatography. *Int J Environ Ana Chem* 15(3): 165-183.
26. H Yan, B Liu, J Du and KH Row (2010), Simultaneous determination of four phthalate esters in bottled water using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-FID detection. *Analyst* 135(10): 2585-2590.
27. MD Carlo, A Pepe, G Sacchetti, D Compagnone, D Mastrocola, and A Cichelli (2008), Determination of phthalate esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chem* 111(3): 771-777.
28. P Liu, T Tian, J Barreto and J Chou (2013), Assessment and analysis of phthalate esters, in Lake Pontchartrain, by SPME combining with GC-MS. *Environ technol* 34(4): 453-462.
29. MV Russo, P Avino, L Perugini, and I Notardonato (2015), Extraction and GC-MS analysis of phthalate esters in food matrices: a review. *Rsc Adv* 5(46): 37023-37043.
30. KC Ting, M Gill, and O Garbin (2009), GC/MS screening method for phthalate esters in children's toys. *J AOAC int* 92(3): 951-958.
31. R Aparicio-Ruiz, DL García-González, M Morales, A Lobo-Prieto, I Romero (2018) Comparison of two analytical methods validated for the determination of volatile compounds in virgin olive oil: GC-FID vs GC-MS. *Talanta* 87: 133-141.
32. AC Werner (1952), Vapor pressures of phthalate esters. *Ind Eng Chem* 44(11): 2736-2740.
33. AB Fialkov, U Steiner, L Jones, and A Amirav (2006), A new type of GC-MS with advanced capabilities. *Int J Mass Spectrom* 251(1): 47-58.
34. CN Huang, YH Chiou, HB Cho, and CW Lee (2019), Children's exposure to phthalates in dust and soil in Southern Taiwan: A study following the phthalate incident in 2011. *Sci Total Environ* 696:133685.
35. J Krupčík, P Májek, R Gorovenko, J Blaško, R Kubinec, and P Sandra (2015), Considerations on the determination of the limit of detection and the limit of quantification in one-dimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J Chromatogr A* 1396: 117-130.

<저자정보>

정지원(대학원생), 성태명(교수)