

LC-MS/MS을 이용한 수돗물 중 PFOS와 PFOA 분석

Direct Analysis of PFOS and PFOA in Tap Water Using Triple Quadrupole LC-MS/MS

사용자 활용 포인트

- ◆ 농축 과정 없이 PFOS(Perfluorooctane sulfonic acid) 및 PFOA(Perfluorooctanoic acid)를 분석할 수 있다.
- ◆ 수질관리 목표 설정 보완항목에 명시된 목표 값(50 ng/L)의 1/10 미만 수준의 농도 분석이 가능하다.
- ◆ 수돗물의 PFOS 및 PFOA는 우수한 회수율로 분석이 가능하다.

■ 서론

PFOS(Perfluorooctane sulfonic acid)와 PFOA(Perfluorooctanoic acid)은 화학적으로 안정한 유기플루오린 화합물로 장기간 체내 잔류가 가능해 건강상의 위험이 우려되는 물질이다. 이러한 이유로, 이와 관련된 물질의 생산은 스톡홀름 협약에 의해 국제적으로 제한되고 있다.^{[1],[2]}

일본 내 상수도의 경우, PFOS와 PFOA 양의 합이 수질관리 목표 설정 보완항목의 목표 값(잠정)에 따라 0.00005 mg/L(50 ng/L)로 설정되어 있다.^[3] Application News C224는 1000 배 농축과정을 포함한 고체상 추출법을 전처리 과정으로 사용한 반면, 이 뉴스레터에서는 LCMS-8060NX 액체 크로마토그래피 질량분석기를 이용하여 농축없이 수돗물을 직접 주입하여 얻은 분석 결과를 소개한다. 그 결과 두 성분 모두 목표 값의 1/10 농도에서 우수한 첨가 회수율을 얻어 정확한 분석이 가능함을 확인하였다.

■ 분석조건

표 1에 분석조건을 나타내었다. 믹서와 오토샘플러 사이에 Delay column을 설치하여 HPLC 시스템으로부터 기인한 PFOA와 시료에 함유된 PFOA를 분리하였다.

표 1. 분석조건

[HPLC 조건(Nexera™ X3)]	
Column	: Shim-pack™ Velox SP-C18 (150 mm L x 2.1 mm I.D., 2.7 μm) P/N: 227-32003-04
Delay Column	: Shim-pack XR-ODS II (75 mm x 2.0 mm I.D. 2.2 μm) P/N: 228-41623-91
Mobile phases	: A) 20 mmol/L Ammonium Acetate in H ₂ O : B) Methanol
Gradient Program	: B 55%(0.00 min) - 85% (25.00 min) - 95% (25.10 - 30.00 min) - 55%(30.01 - 34.50 min)
Flow rate	: 0.25 mL/min
Column Temp.	: 40 °C
Injection volume	: 50 μL
[MS conditions] (LCMS™-8060NX)	
Ionization	: ESI (Negative mode)
Probe Voltage	: -1 kV
Focus Voltage	: -3 kV
Nebulizing gas flow	: 3 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
DL temp.	: 200 °C
Heat Block Temp.	: 300 °C
Interface Temp.	: 200 °C
MRM transition (m/z)	: PFOS 498.90>79.95 PFOA 412.90 > 169.10 ¹³ C ₈ -PFOS (internal standard) 506.90>80.00 ¹³ C ₈ -PFOA (internal standard) 420.90>375.85

■ 검정곡선 및 MRM 크로마토그램

표준 혼합 용액을 1, 2, 5, 10, 20, 50 ng/L 농도로 물/메탄올=90:10을 이용하여 희석하여 준비하고 내부표준물질 (¹³C₈-PFOS, ¹³C₈-PFOA)를 각각의 시료에 10 ng/L 농도가 되도록 첨가한다. 위 용액을 사용하여 내부표준법을 이용해 PFOS와 PFOA의 검정곡선을 작성하였다. 그림 1에 얻어진 검정곡선을 나타내었다. 두 물질에 대해 R² > 0.999 으로 우수한 검정곡선을 얻었으며 각 검정곡선 포인트의 정확도는 80-120% 범위로 확인되었다.

그림 2의 MRM 크로마토그램에서 Delay column로 HPLC 시스템으로부터 기인한 PFOA와 시료 중의 PFOA가 분리되는 것을 확인할 수 있다. 그림 3에 표준혼합용액으로 얻은 각각의 MRM 크로마토그램을 나타내었고, 표 2는 재현성 시험의 반복 분석(n=5)에 대한 결과를 보여준다. 각 성분에서 우수한 크로마토그램을 얻었으며, 반복성(%RSD)은 5% 이내임을 확인하였다. 이러한 결과로부터 직접 주입법으로 목표 값인 50 ng/L의 1/10 미만 농도를 정확하게 분석할 수 있음을 확인하였다.

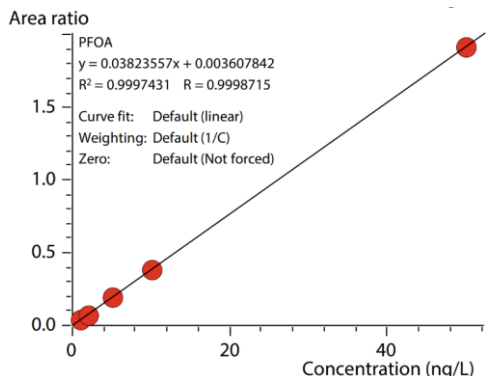
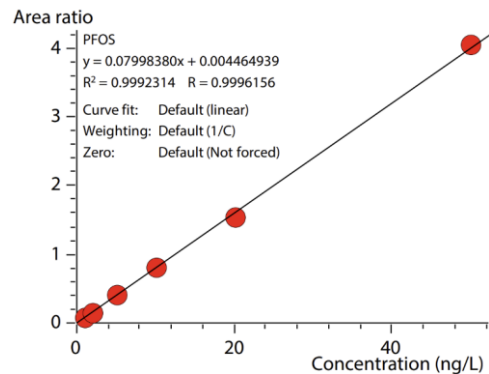


그림 1. PFOS와 PFOA의 검정곡선 (1-50 ng/L)

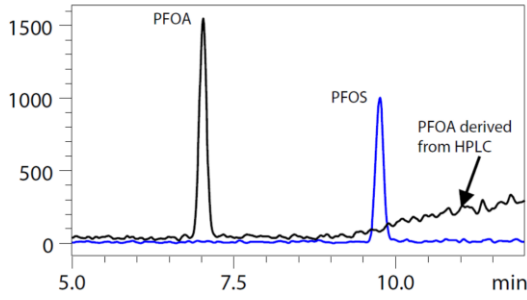


그림 2. MRM 크로마토그램 (1 ng/L 표준혼합용액)

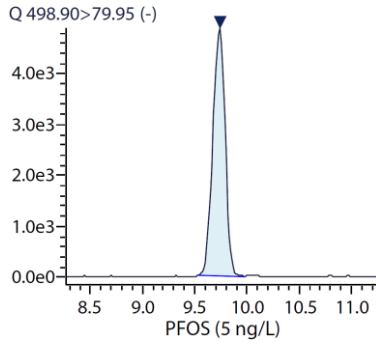


그림 3. PFOS와 PFOA의 MRM 크로마토그램

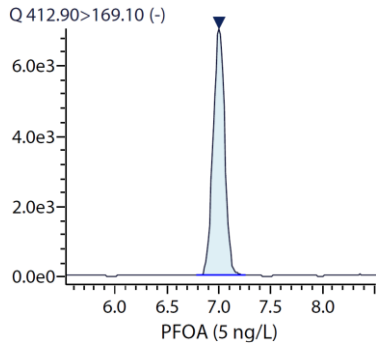


표 2. 표준혼합용액의 반복분석 결과 (n=5)

분석성분	1 ng/L		5 ng/L	
	정확도 (%)	재현성 (%RSD)	정확도 (%)	재현성 (%RSD)
PFOS	106.8	3.3	106.2	1.9
PFOA	101.8	2.4	100.9	2.5

■ 수돗물에 대한 첨가 회수율 시험

수돗물(가나가와현 산)을 수돗물/메탄올=90:10의 비율이 되도록 준비하여 수돗물 시료로 사용하였다. 또한 수돗물에 표준혼합용액을 성분별로 5 ng/L 농도로 첨가하여 분석하였다. 분기사슬을 갖는 이성질체가 검출된 경우, 이성질체의 피크 면적을 선형사슬의 피크 면적에 더하여 정량하였다. 그림 4는 각 성분의 MRM 크로마토그램을 나타내었고, 표 3은 5 ng/L에 대한 첨가 회수율 결과를 보여준다. 이러한 결과로부터 실제 시료도 높은 정확도로 분석이 가능한 것을 확인하였다.

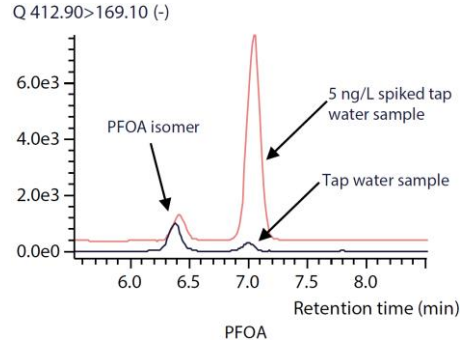
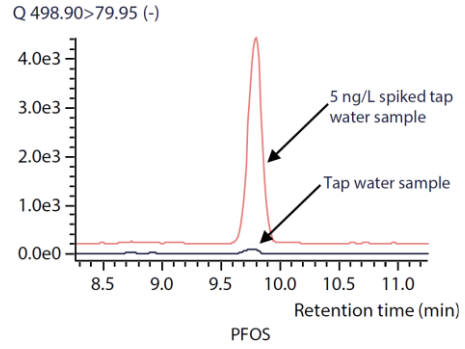


그림 4. 수돗물과 첨가시료의 MRM 크로마토그램

표 3. 첨가 수돗물 시료의 반복분석 결과 (n=5)

분석성분	첨가 회수율 (%)	재현성 (%RSD)
PFOS	109.9	1.4
PFOA	109.5	3.9

■ 결론

- LCMS-8060NX를 이용한 분석에서는 수질관리 목표 설정을 위한 보완항목에서 제시한 목표 값의 1/10 미만의 농도에서도 충분한 감도를 확인하였다.
- 수돗물 시료에 대한 첨가 회수 테스트에서 얻은 우수한 회수율 및 재현성은 이 분석법이 수돗물 중 PFOS 및 PFOA를 정확하게 분석 가능한 것을 확인하였다.

■ 참고문헌

- [1] The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) Annex A (Elimination) as of May, 2019
- [2] The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) Annex B (Restriction) as of May, 2019
- [3] Notice from the Director of the Health Service Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare
"Enactment of the Ministerial Ordinance on Water Quality Standards and Partial Amendment to the Enforcement Regulations of the Water Supply Act, etc."
(October 10, 2003, No. 1010004, Health Service Bureau [last revision: March 30, 2020, No. 0330-1, Policy Planning Division for Environmental Health and Food Safety])
Appendix 1: Complementary Items to Set the Targets for Water Quality Management