

Application News

No. SSK-LCMS-1904

LC-MS

Liquid Chromatograph Mass Spectrometer

Simultaneous analysis of Perfluorinated Compounds (PFCs) in water Using LC-MS/MS



그림 1. LCMS-8050

■ 연구 배경

PFOS(perfluorooctyl sulfonate)와 PFOA(perfluorooctanoic acid)로 잘 알려진 과불화화합물(Perfluorinated compounds, 이하 PFCs)은 탄소수소의 수소자리에 불소가 완전히 치환된 과불화체인($-C_nF_{2n+1}$)과 수용성 반응기(SO_3^- 나 COO^-)가 결합된 형태를 띠고 있다. 이렇게 물과 기름에 대한 저항성을 갖는 체인과 수용성을 갖는 반응기를 모두 가지는 특성 때문에 PFCs는 주로 계면활성제나 얼룩, 기름, 물 등을 방지하는 표면처리제로 가죽, 피복, 가구, 조리용구, 종이, 랩 등 다양한 제품에 사용되어 왔다(OECD, 2006)¹⁾. PFOS와 PFOA는 발암성 및 발달독성(Lau et al., 2004; USEPA, 2006)²⁾을 가지는 것으로 알려져 있을 뿐만 아니라, 이들 물질에 광범위하게 노출될 경우, 배경노출수준에서도 태아의 발달장애가 발생할 수 있는 것으로 보고되고 있다(Fei et al., 2007)³⁾.

이러한 우려 때문에 유럽의회는 2008년부터 PFOS에 대해 제품 내 사용을 제한하는 규정(Directive 2006/122/EC)을 2006년에 채택하였다. PFCs는 독성을 가지고 있을 뿐만 아니라, 다양한 환경조건에서의 안정성, 먹이사슬을 통한 생물농축성(Martin et al., 2004)⁴⁾, 그리고 오염원이 없는 극지방을 포함한 광범위한 분포성(Giesy and Kan-nan, 2001)⁵⁾ 등을 고려할 때 기존의 지속성유기오염물질(POPs)이 갖는 전형적인 PBTs(Persistent, Bioaccumulative, Toxic) 특성을 모두 가지는 것으로 간주된다.

국내의 경우, 수돗물에서의 PFCs 검출로 인해 수질 중 PFCs에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이며, 이를 분석하기 위한 분석법 개발에도 많은 관심이 모아지고 있는 실정이다.

이에 본 실험은 미국의 EPA Method 537⁶⁾ 및 국내 잔류성유기오염물질공정시험기준⁷⁾을 바탕으로 LC-MS/MS 시스템을 적용하여 분석법 최적화를 진행하였다.

■ 장비 구성 및 분석 조건

LC-MS/MS 장비 구성 및 분석 조건은 <표 1>과 같으며, 대상 성분 및 MRM(Multiple Reaction Monitoring) 조건은 <표 2>와 같다.

표 1. 장비 구성 및 분석 조건

HPLC System	Nexera UHPLC
Delay Column	: ACE 5 C18-PFP (50 mL x 2.1 mmI.D., 5 µm)
Column	: ACE 5 C18-PFP (150 mL x 2.1 mmI.D., 5 µm)
Mobile phase A	: 5 mM Ammonium formate in Water
Mobile phase B	: Acetonitrile
Gradient program	: 85 % B (14.0 min – 16.0 min) – 25 % B (16.1 min – 20.0 min)
Flow rate	: 0.2 mL / min
Oven temp.	: 40 °C
Injection volumn	: 5 µL
MS System	LCMS-8050
Nebulizing gas flow	: 3 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
DL temp.	: 250 °C
IF temp.	: 350 °C
Heating Block temp.	: 400 °C
Ionization method	: ESI (+, -)
Data Acquisition	: MRM mode

표 2. 성분 및 MRM 조건

NO	Compounds	Classification	R.T. min	Quantitation Ion			Quantitation Ion		
				Q1 Mass (m/z)	Q3 Mass (m/z)	CE (V)	Q1 Mass (m/z)	Q3 Mass (m/z)	CE (V)
1.	PFHxS	Target	8.6	399	80	45	399	99	34
2.	PFNA	Target	9.6	463	419	10	463	219	15
3.	PFOA	Target	8.6	413	369	11	413	169	19
4.	PFOS	Target	10.5	499	80	46	499	99	37
5.	PFOSA	Target	14.8	498	78	31	498	169	32
6.	M3PFxS	Surrogate	8.6	402	99	36	-	-	-
7.	M8FPOA	Surrogate	8.6	421	376	11	-	-	-
8.	M8PFOS	Surrogate	10.5	507	99	41	-	-	-
9.	M9PFNA	Surrogate	9.6	472	427	12	-	-	-
10.	M2PFOA	I.S.	8.6	415	370	11	-	-	-
11.	MPFOS	I.S.	10.5	503	99	44	-	-	-

■ 분석 결과

1. 표준물질 조제

PFCs 분석 대상 물질로 PFHxS, PFNA, PFOA, PFOS, PFOSA 등 5 성분을 선정하였으며, 내부표준물질로는 M2PFOA 및 MPFOS 2 성분, Surrogate로는 M2PFxS, M8PFOA, M8PFOS, M9PFNA 등 4 성분을 선정하여 분석하였다. 검량선은 PFCs 표준물질 2,000 µg/L (in Methanol)를 메탄올을 이용하여 농도 범위 (1 ~ 100) ng/L 수준으로 희석하여 조제하였으며, 내부표준물질과 Surrogate는 농도 2,000 µg/L (in Methanol)를 최종 농도 40 ng/L가 되도록 메탄올로 희석하여 조제하였다.

2. 시료 전처리 (Flow chart)

시료의 전처리는 아래 (그림 1)과 같이 진행하였으며, 전처리 후 LC-MS/MS를 이용하여 분석하였다.

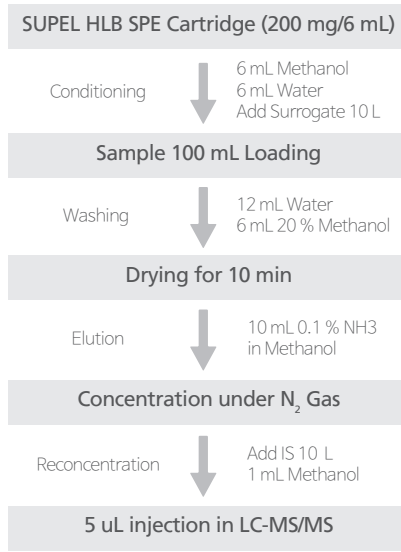


그림 1. PFCs 시료 전처리

3. 검량선

PFCs 5 성분 (PFHxS, PFNA, PFOA, PFOS, PFOSA)에 대한 검량선을 (그림 2)에 나타내었으며, 직선성은 $R^2 = 0.990 \sim 0.998$ 수준으로 나타났다. PFCs 대상성분 및 내부표준물질, Surrogate의 크로마토그램은 (그림 3)과 같으며, 성분별 정확도(Accuracy, %)는 <표 3>에서 보는 바와 같이 86.6% ~ 128.6%의 수준으로 나타났다.

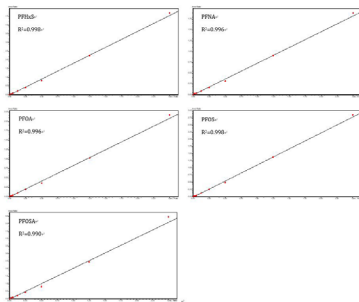


그림 2. PFCs 5 성분에 대한 검량선

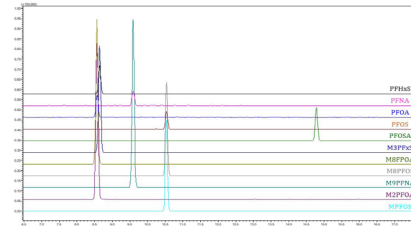


그림 3. PFCs의 크로마토그램 (PFCs 5 성분 5 ng/L, ISTD & Surrogate 40 ng/L)

표 3. PFCs 성분별 직선성 및 정확도

성분	직선성 (R^2)	정확도 (%)						
		1 ng/L	2 ng/L	5 ng/L	10 ng/L	20 ng/L	50 ng/L	100 ng/L
PFHxS	0.998	110.8	102.7	101.7	92.8	89.7	98.8	103.1
PFNA	0.996	118.5	107.4	92.2	91.6	87.2	99.4	103.7
PFOA	0.996	128.5	96.5	93.2	92.4	86.6	98.6	104.2
PFOS	0.998	111.4	102.0	99.2	93.8	90.4	99.9	102.5
PFOSA	0.990	127.7	110.9	90.3	86.1	80.6	96.6	106.9

4. 방법검출한계 (Method Detection Limit, 이하MDL)

시험법 상의 정량한계 농도인 1 ng/L를 7 회반복 분석하여 MDL을 산출하였으며, 그 결과는 아래 <표 4>와 같다.

표 4. MDL (Method Detection Limit) 및 RSD (%)

성분	정확도 (%)							표준편차	평균	RSD (%)	MDL (ng/L)
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7				
PFHxS	1.08	1.12	1.09	0.98	1.13	1.13	0.99	0.06	1.07	5.96	0.20
PFNA	1.09	1.03	0.96	1.01	1.06	0.93	0.95	0.06	1.00	5.97	0.19
PFOA	1.00	0.94	1.12	0.98	1.14	1.02	1.07	0.07	1.04	7.13	0.23
PFOS	1.13	1.03	1.08	1.21	1.18	1.14	1.19	0.06	1.14	5.65	0.20
PFOSA	1.19	1.07	1.19	1.14	1.10	1.15	1.10	0.05	1.13	4.10	0.15

5. 정도관리 (Quality Control, QC)

검량선 범위 중 최저농도의 3배 이상이 되는 농도인 저농도 QC 시료(이하 QL, 5 ng/L), 중간농도 QC 시료(이하 QM, 40 ng/L) 그리고 최고농도의 80% 수준의 농도인 고농도 QC 시료(이하 QH, 80 ng/L)를 조제하여 농도별로 7 회반복분석한 결과로 정확도와 정밀도(% C.V)를 구하였으며, 그 결과를 <표 5>에 나타내었다.

표 5. QL, QM, QH의 정확도 및 정밀도

성분명	농도(ng/L)	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	정확도(%)	정밀도 (% C.V.)
PFHxS	5	5.3	5.7	5.5	5.7	5.4	5.5	5.2	109.6	3.7
PFNA	5	4.8	5.2	5.2	5.4	5.5	5.1	5.0	103.5	4.3
PFOA	5	5.4	5.8	5.3	5.5	5.3	5.2	5.5	108.8	3.7
PFOS	5	5.4	5.7	5.3	6.0	5.8	5.0	5.4	110.2	5.7
PFOSA	5	5.1	4.9	5.3	4.9	5.1	4.9	5.3	101.2	3.3
PFHxS	40	41.8	42.4	42.5	42.7	42.6	43.4	43.0	106.6	1.1
PFNA	40	34.2	40.3	38.2	39.8	38.6	42.5	41.5	98.3	6.9
PFOA	40	38.8	42.2	43.3	42.7	39.9	41.2	42.4	103.7	3.9
PFOS	40	44.2	43.7	43.3	44.5	44.2	44.1	43.2	109.7	1.1
PFOSA	40	36.5	40.0	39.1	39.7	38.8	39.4	40.7	97.9	3.4
PFHxS	80	82.9	80.9	85.2	84.1	79.6	85.1	87.8	104.5	3.3
PFNA	80	84.0	85.5	80.3	85.2	85.4	83.3	85.9	105.3	2.3
PFOA	80	84.4	81.4	83.5	84.2	83.7	83.3	83.8	104.3	1.2
PFOS	80	82.0	80.8	84.0	82.9	81.1	83.8	83.7	103.3	1.6
PFOSA	80	81.4	83.9	81.7	83.2	83.9	84.9	79.0	103.2	2.4

■ 결론

본 뉴스레터는 국내 잔류성유기오염물질공정시험기준 중 'ES 10390.1 폐수 시료 중 과불화합물(PFCs) 시험기준 - LC, MSMS'를 바탕으로 PFHxS, PFNA, PFOA, PFOS, PFOSA 성분에 대해 분석법을 확립하고 검토하였으며, 직선성 및 재현성에서 우수한 결과를 보이는 것으로 나타났다.

■ 참고 문헌

- 1) OECD. OECD Workshop on Perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and Precursors. 20-22 November 2006, Stockholm, Sweden.
- 2) USEPA, 2006. SAB Review of EPA's draft risk assessment of potential human health effects associated with PFOA and its salts. EPA-SAB-06-006.
- 3) Fei, C. McLaughlin, J. K. Tarone, R. E. Olsen, J. Perfluorinated chemicals and fetal growth : A study within the Danish national birth cohort. *Environ. Health Persp.* 2007, 115, 1677-1682.
- 4) Ellis DA, Martin JW, De Silva AO, Mabury SA, Hurley MD, Sulbaek-Andersen MP and Wallington TJ. Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids, *Environ Sci Technol* 2004; 38: 3316-3321.
- 5) Kim S-K, Kim JS, Lee K-T, Giesy JP, Kannan K, Lee D-S, Koh C-H. Chapter 2. Emission, Contamination and Exposure, Fate and Transport, and National Management Strategy of Persistent Organic Pollutants in South Korea. *Developments in Environmental Science, Volume 7.* A. Li, S. Tanabe, G. Jiang, J.P. Giesy and P.K.S. Lam Eds., Elsevier Ltd., 2007, pp. 31-157.
- 6) U.S.EPA, "EPA Method 537 : DETERMINATION OF SELECTED PERFLUORINATED ALKYL ACIDS IN DRINKING WATER BY SOLID PHASE EXTRACTION AND LIQUID CHROMATOGRAPHY/TANDEM MASS SPECTROMETRY (LC/MS/MS)", Washington D.C., 2009.
- 7) 국립환경과학원고시 제2018-47호, 잔류성유기오염물질공정시험기준 (2018.11.27. 개정)