

Application News

No. SSK-GCMS-2202

Pyrolysis Gas Chromatograph Mass Spectrometer, Py-GC/MS QP2020

Py-GCMS 및 F-Search MPs 2.0 Software를 이용한 미세플라스틱 분석

Analysis of microplastic using Py-GCMS and F-Search MPs 2.0 Software

■ 서론

미세플라스틱 (Microplastics, MPs)이란 자연환경으로 유출된 플라스틱이나 합성 폴리머를 구성하는 섬유 등에서 비롯된 입자로 크기는 1 μm - 5 mm까지 다양하다¹⁾. 해양으로 유입된 미세플라스틱은 해양 중 어류와 해조류 등 거의 모든 해양 생명체에 영향을 끼치는 것으로 보고되고 있으며, 최근에는 인체의 조직에서도 미세플라스틱이 검출되는 사례가 보고되고 있다²⁾. 인체 내로 유입된 미세플라스틱은 축적 및 농축되어 건강에 영향을 미칠 것으로 예측되고 있어 전세계적으로 미세플라스틱에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다³⁾.

미세플라스틱의 정성 및 정량 분석에 이용되는 대표적인 기기 분석법으로는 Micro Fourier Transform Infrared Spectroscopy(이하, Micro-FTIR), Micro-Raman, 열분해-기체크로마토그래프-질량분석기(이하, Py-GC/MS) 등이 있다.

Micro-FTIR이나 Micro-Raman 등의 분광분석법을 이용한 미세플라스틱 분석은 비파괴분석이긴 하지만 측정 사이즈가 1 μm 이상(Micro-FTIR은 10 - 20 μm) 이어야 하고 전처리 과정이 필수적이며 유/무기 오염원 또는 첨가제에 따른 Overlap matrix의 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있다¹⁾.

이에 반해 열분석법인 Py-GC/MS를 이용한 미세플라스틱 분석은 파괴적분석으로 무산소의 조건 하의 고온에서 열분해를 통해 플라스틱 고분자를 파괴하여 단편화된 작은 분자인 열분해물(pyrolyzate)로 만들어 이를 분석하는 방식을 이용한다. Py-GC/MS는 시료의 크기 및 모양에 상관없이 약 0.1 mg의 적은 양으로도 미세플라스틱 분석이 가능하며, 전처리 과정 없이 시료 그대로를 이용할 수 있기 때문에 전처리에서 오는 영향을 최소화할 수 있다는 장점이 있다. 또한 분석 장비로 GC-MS를 이용하기 때문에 다양한 종류의 미세플라스틱에 대한 정성 및 정량이 동시에 이루어 질 수 있다.

이에 본 뉴스레터에서는 Py-GC/MS와 미세플라스틱 분석 전용 소프트웨어인 F-Search MPs 2.0 Software를 이용한 미세플라스틱 분석법을 소개하고자 한다.



그림 1. 열분해-기체크로마토그래프-질량분석기 (Py-GC/MS)

■ 분석조건

미세플라스틱 분석에 사용된 Py-GCMS의 기기 분석 조건은 아래 표 1과 같다.

표 1. 미세플라스틱 분석을 위한 기기 분석 조건

Pyrolyzer	: Single-shot Pyrolyzer EGA/PY-3030D
Furnace Temp.	: 600 °C
Interface Temp.	: 300 °C
GC-MS	Shimadzu GCMS-QP2020NX
Injection Temp	: 300 °C
Column	: Precolumn UA-50 (2 m x 0.25 mm I.D x 1 μm) Analytical column UA-5 (30 m x 0.25 mm I.D x 0.5 μm)
Oven Temp.	: 40 °C (2 min) \rightarrow 20 °C/min \rightarrow 280 °C (10 min) \rightarrow 40 °C/min \rightarrow 280 °C (15 min)
Injection Mode	: Split (50:1)
Carrier Gas	: He
Flow Control	: Constant Pressure (150 kPa)
Purge Flow	: 3 mL/min
Interface Temp.	: 320 °C
Ion Source Temp.	: 230 °C
Acquisition Mode	: Scan (m/z 29-350)

표 2. 12 가지 플라스틱에 대한 열분해 특성화 열분해물, 특성 이온 및 표준물 함량

플라스틱	약어	특성화 열분해물	약어	정량이온[m/z]	정성이온[m/z]	함량 (µg)*
Polyethylene	PE	1-20-Heneicosadiene	C21	82	294	145.8
Polypropylene	PP	2,4-Dimethyl-1-heptene	C9	126	70	35.7
Polystyrene	PS	Styrene trimer	SSS	91	312	5.2
Acrylonitrile butadiene styrene copolymer	ABS	2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile	SAS	170	91	12.1
Styrene-butadiene rubber	SBR	4-Phenylcyclohexene	SB	104	158	15.0
Polymethyl methacrylate	PMMA	Methyl methacrylate	MMA	100	69	5.3
Polycarbonate	PC	4-Isopropenylphenol	IPP	134	119	5.1
Polyvinylchloride	PVC	Naphthalene	Naph	128	115	42.4
Polyurethane	PU	4,4'-Methylenedianiline	MDA	198	106	2.1
Polyethylene terephthalate	PET	Benzophenone	BP	182	105	28.6
Nylone-6	N-6	ε-Caprolactam	Capro	113	85	4.9
Nylone-6,6	N-66	Cyclopentanone	CP	84	55	20.7

* 표준물질 4 mg 중 함량

■ 표준물질 및 분석시료

표준물질은 CaCO₃ 고체 희석제로 균질화된 플라스틱 12 종이 포함된 Frontier Lab사의 Microplastic Calibration Standard (with CaCO₃)를 사용하였다. 검정 곡선 (Calibration curve)의 작성은 미량 저울을 이용해 표준물질을 각각 약 0.4, 2, 4, 8 mg으로 칭량하여 LF sample cup에 넣고 glass wool로 채운 뒤, Py-GC/MS로 분석하였다.

정성 분석 시료로는 구성 성분이 명확한 플라스틱 재료를 이용하였으며, 시료는 (0.1-0.2) mg을 칭량하여 LF sample cup에 넣었다. 그리고 CaCO₃ 4 mg과 glass wool을 채운 뒤 미세플라스틱 물질 정성(identification) 시료로 사용하였다.

정량 분석 시료로는 검정곡선 내에 분포하는 농도 수준으로 해당 표준물질을 칭량하여 LF sample cup에 넣고, CaCO₃ 4 mg과 glass wool을 추가하여 분석(3 반복)하였다.

■ 정성 및 정량 분석 평가 방법

12종의 플라스틱을 pyrolyzer로 열분해 후, GC/MS로 분석했을 때 생성된 각각의 특성화 열분해물(Characteristic pyrolyzates)은 표 2와 같으며, 이 특성화 열분해물을 바탕으로 F-Search MPs 2.0 software를 이용해 정성 및 정량 분석을 수행하였다.

표 3. 12종 플라스틱의 검정곡선의 회귀방정식 및 결정계수 (R²)

플라스틱	회귀방정식	R ²
PE	y = 26,526x	0.9997
PP	y = 38,622x	0.9999
PS	y = 732,060x	0.9966
ABS	y = 72,262x	0.9995
SBR	y = 44,682x	0.9994
PMMA	y = 619,970x	0.9959
PC	y = 1,252,600x	0.9995
PVC	y = 104,530x	0.9992
PU	y = 1,012,000x	0.9923
PET	y = 53,546x	0.9979
N6	y = 380,870x	0.9997
N66	y = 343,820x	0.9998

■ 검정곡선

특성화 열분해물을 이용한 12종의 플라스틱에 대한 검정곡선의 회귀방정식 및 결정계수(Coefficient of Determination, R²)는 표 3과 같으며, 대표적인 8종의 플라스틱에 대한 검정곡선을 그림 2에 나타내었다.

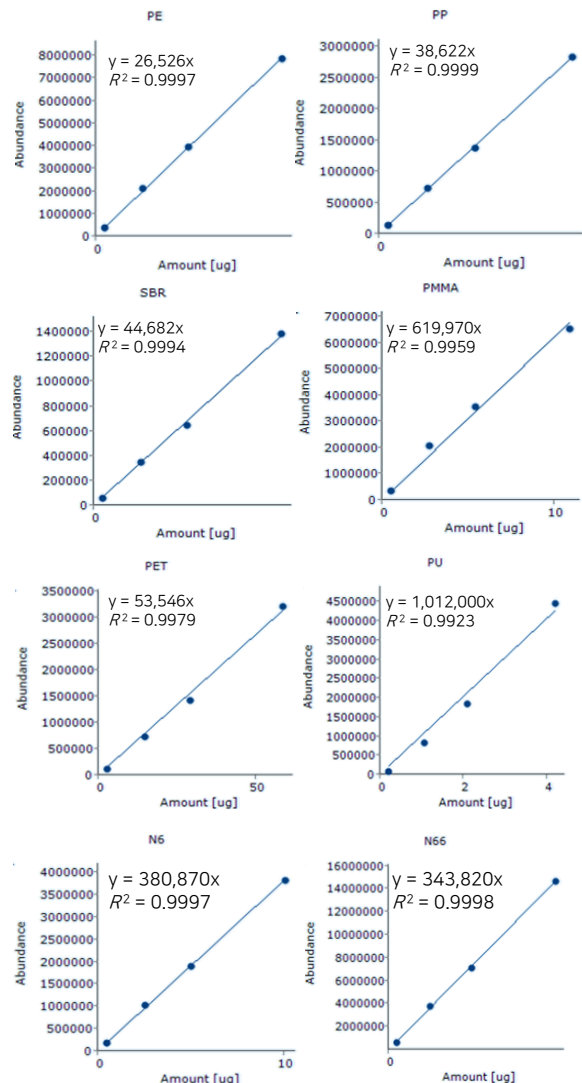


그림 2. PE, PP, SBR, PMMA, PET, PU, N6, N66의 검정곡선

■ 정성 평가 결과

정성 분석을 위한 시료는 그림 3과 같이 플라스틱 구성 성분이 명확한 시료인 Centrifuge tube (PP), Centrifuge tube 뚜껑 (PE), 1회용 커피 용기 뚜껑 (PS) 및 플라스틱 물병 (PET) 4 가지를 이용하였다.

각각의 시료는 (0.1 - 0.2) mg을 칭량하여 분석한 후, F-Search MPs 2.0 software를 이용해 정성하였다. 그 결과, 표 4와 같이 각 플라스틱에 대한 유의도가 (89.8 - 99.6) % 수준으로 구성 성분과 동일한 플라스틱으로 판별됨을 확인할 수 있었다. 이때 확인된 실제 시료와 소프트웨어 내 미세플라스틱의 크로마토그램 및 질량스펙트럼을 그림 4에 나타내었다.

표 4. 4 가지 시료의 정성 분석 결과

시료	시료 무게 (mg)	특성화 열분해물	판별된 플라스틱	유의도 (%)
Centrifuge tube	0.23	C9	PP	89.8
Centrifuge tube 뚜껑	0.19	C21	PE	99.6
1회용 Coffee 용기 뚜껑	0.12	SSS	PS	94.0
플라스틱 물병	0.12	BP	PET	97.9

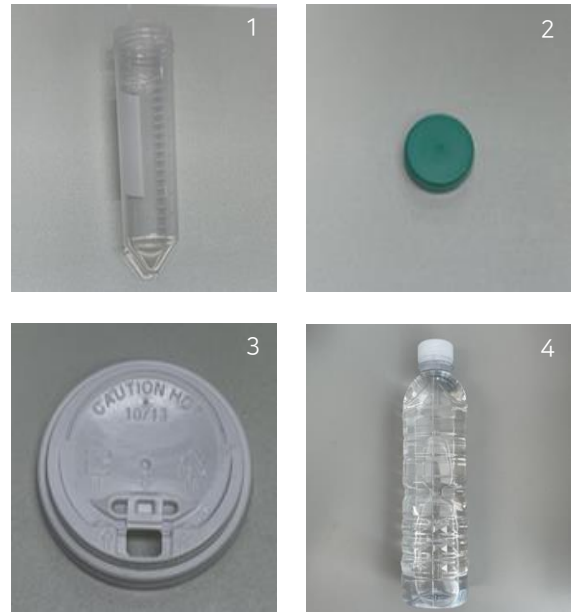


그림 3. 정성 분석용 시료 사진
1: Centrifuge tube (PP), 2: Centrifuge tube 뚜껑 (PE),
3: Coffee 용기 뚜껑 (PS), 4: 플라스틱 물병 (PET)

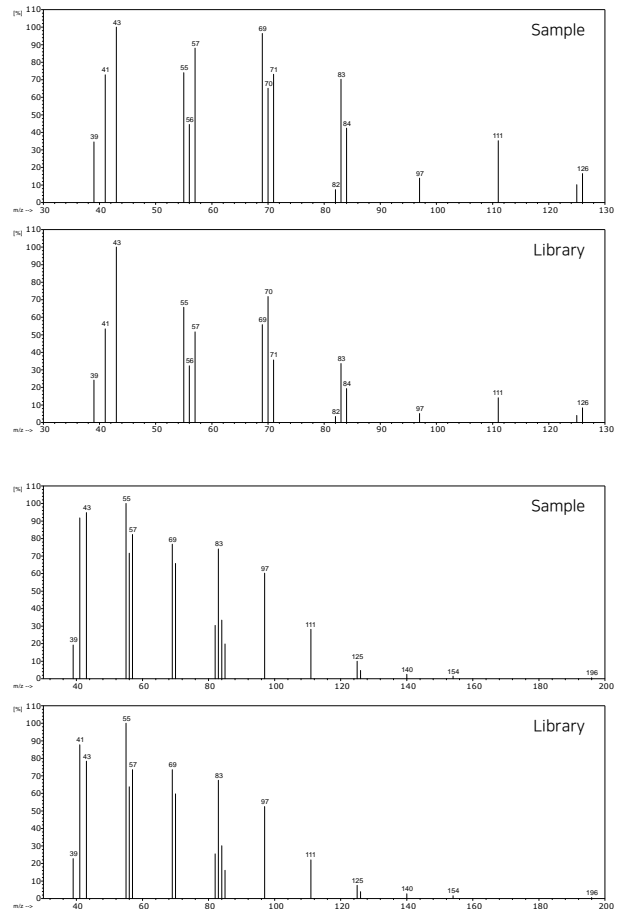
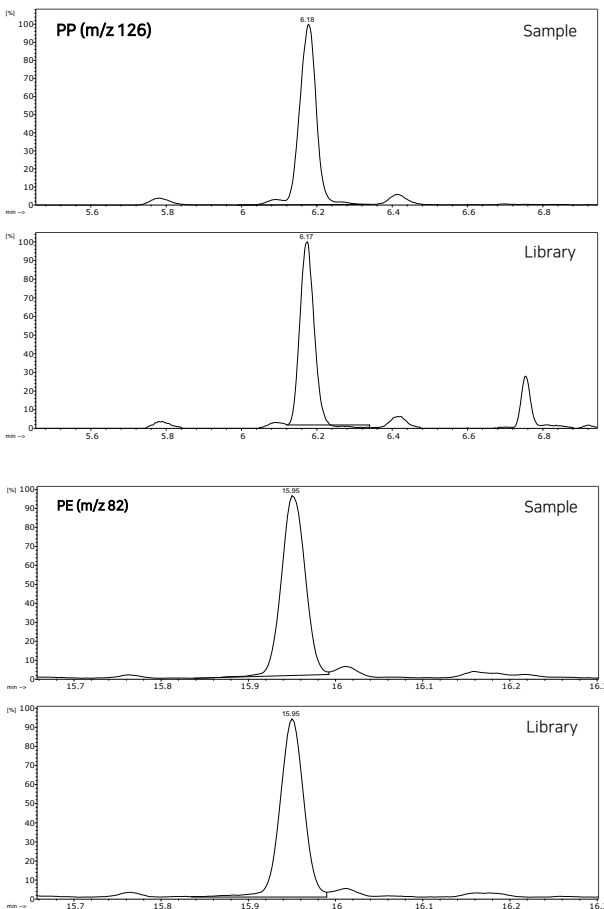


그림 4. Centrifuge tube 및 Centrifuge tube 뚜껑 시료의 정성 결과 (크로마토그램 및 질량스펙트럼)

■ 정량 평가 결과

정량 분석 시료는 검량선 작성에 사용된 표준물질을 이용하였으며, 검량선 내에 포함되는 농도 수준인 약 1.2 mg을 칭량하여 분석에 사용하였다. 분석은 총 3회에 걸쳐 진행하였으며 분석 결과는 표 5에서 보는 것과 같이 모든 성분에 대해 정확도는 (87.0 - 117.2) %, 재현성은 RSD (%) < 5.4 수준으로 확인되었다.

표 5. 정량 분석 결과

플라스틱	정확도 (%)			평균	RSD (%)
	1	2	3		
PE	102.0	103.8	106.1	104.0	2.0
PP	99.5	101.1	101.0	100.6	0.9
PS	85.1	87.9	87.8	87.0	1.8
ABS	98.3	101.2	101.0	100.2	1.6
SBR	100.0	103.8	103.8	102.5	2.1
PMMA	89.2	89.5	89.2	89.3	0.2
PC	105.0	112.0	111.2	109.4	3.5
PVC	95.3	101.1	98.5	98.3	3.0
PU	111.8	119.7	120.2	117.2	4.0
PET	108.8	109.5	109.2	109.2	0.3
N6	95.4	105.1	104.9	101.8	5.4
N66	99.6	103.4	103.1	102.1	2.1

* Relative standard deviation

■ 결론

12 종의 플라스틱이 서로 다른 수준으로 함유되어 있는 Frontier Lab사의 Microplastic Calibration Standard, F-Search MPs 2.0 Software 및 Pyrolyzer EGA/PY-3030D와 Shimadzu GCMS-QP2020NX가 결합된 Py-GCMS를 이용하여 미세플라스틱 분석을 수행하였다. 그 결과 플라스틱 정성평가는 물론 정량평가에서도 우수한 정확도 및 재현성을 보이는 것을 확인 할 수 있었다.

■ 참고문헌

- 1) Quantitative Analysis of Selected Plastics in High-Commercial-Value Australian Seafood by Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry. Francisca Ribeiro, Environmental Science & Technology. Vol. 54, 9408-9417, 2020
- 2) 미세플라스틱 현황과 인체에 미치는 영향. 류지현 외. 공업화학 전망, 제 22권 2호, 2019
- 3) Microplastics in the Marine Environment and Their Impacts on Human Health. Jia Bak et al, Journal of Life Science. Vol. 31. No. 4. 442~451, 2021

