

# Application News

No. 04-AD-0280-K

PFAS untargeted screening / LCMS-9030

## LCMS-9030으로 HRAM-DIA 방법을 이용한 과불화합물의 비표적 스크리닝 분석법

Untargeted Screening of Per- and Polyfluoroalkyl Substances by HRAM-DIA Method on LCMS-9030

### 사용자 활용 포인트

- ◆ LCMS-9030에서 HRAM-DIA 데이터 수집을 기반으로 비표적 스크리닝 방법이 확립되었다. 이 방법은 물 중 1 ng/mL 농도의 14가지 PFAS 표준물질로 성공적으로 검증되었다.
- ◆ 데이터 분석은 LabSolutions Insight Explore™ - Analyze 프로그램을 사용하여 처리하였다. PFAS 유사 종은 PFAS에 대한 질량 결손 필터링 기능으로 특정 원소를 설정하여 추출할 수 있다. 이 과정은 미지 시료에 사용되었으며 16개의 PFAS 유사 종을 발견하고 특징지었다.

### ■ 서론

과불화합물(PFAS)의 오염은 물, 토양, 퇴적물, 어류, 식품, 직물 및 인간의 혈액 등 모든 곳에서 발견된다. US EPA Method 537 및 ISO 21675: 2019, ASTM D7979 등을 참조하여 LC-MS/MS를 이용한 음용수 중 PFAS의 표적 스크리닝 및 정량 분석법을 확립하였다. MRM 기반의 이 분석법은 29개 이상의 PFAS 분석에 널리 적용된다[1]. 그러나 PFAS는 화합물[2]의 큰 집합체를 나타내며, 그 중 많은 물질들은 기존의 방법으로 검출되지 않는다. 이 연구의 목적은 물 샘플에서 알려진 PFAS와 알려지지 않은 PFAS 모두에 대한 비표적 스크리닝 분석법을 확립하는 것이다. 이 방법은 LC-Q-TOF 데이터, 즉 HRAM 스펙트럼(MS)과 DIA 디콘블루션 스펙트럼(MS/MS)을 기반으로, Lab Solutions Insight Explore - Analyze 프로그램을 사용한 PFAS[3, 4]의 특정 질량 결손 기능에 의존하여 확립되었다. PFOA, PFOS를 포함한 14종의 PFAS를 기준으로 HRAM-DIA 방식의 검출 민감도 및 식별 성능을 검증하였다. 확립된 분석법은 실제 물 샘플에 적용했으며, 검출된 PFAS 유사 종은 데이터베이스 및 라이브러리 검색 기능과 LabSolutions Insight Explore - Assign 프로그램을 이용한 구조 해석을 통해 특징지어졌다.

### ■ 분석 방법

#### 시약, PFAS 표준용액 및 샘플

아세트니트릴(LCMS 등급) 및 메탄올(LCMS 등급)은 상업 공급업체로부터 구입하였다. LCMS 등급의 암모늄 아세테이트(>99%)는 Milli-Q 물에 첨가하여 이동상으로 사용하였다. 16개의 PFAS 표준용액(표 2)은 Wellington Laboratories 및 Apollo Scientific에서 구입하였다. M-PFOS (<sup>13</sup>C<sub>4</sub> 포함) 및 M-PFOA (<sup>13</sup>C<sub>4</sub> 포함)는 분석법 개발에 내부 표준물질로 사용되었다. 연구에서 알려지지 않은 PFAS를 발견하기 위해 물 샘플을 수집하고 분석하였다.

#### LC-Q-TOF 분석 조건

LCMS-9030, Q-TOF 시스템의 분석 조건에 대한 자세한 내용은 표 1에 나타내었다. PFAS의 표적 및 비표적 검출 및 식별을 위해 MS 및 DIA 모드의 데이터 수집과 HRAM 스펙트럼 및 DIA-MS/MS 스펙트럼의 데이터 처리는 LabSolutions v5.114 및 LabSolutions Insight Explorer v3.8 SP4를 사용하였다.

표 1. PFAS 분석을 위한 LCMS-9030 분석조건

LC Conditions	
Column	Shim-pack™ Velox, C18 (2.1 X 100 mm, 2.7 μm)
Flow Rate	0.4 mL/min
Mobile Phase	A : 5 mM Ammonium acetate in water
Mobile Phase	B : Acetonitrile
LC gradient	B: 10% (0-0.5 min) → 85% (8.5 min-9 min) → 10% (9.1 min-12 min) → stop
Delay column	Shim-pack Velox, C18 (2.1x50 mm, 2.7 μm)
Oven Temp.	40 °C
Injection Vol.	50 μL
Interface Conditions and MS mode	
Interface	ESI Heated
Interface Temp.	300 °C
DL Temp.	250 °C
Heat Block Temp.	400 °C
Nebulizing Gas	3 L/min (N2)
Heating Gas Flow	10 L/min (Air)
Drying Gas Flow	10 L/min (N2)
MS mode	MS (-), m/z 100~1000
	DIA (-), m/z 50~1000; with CE 25V and Spread (+/-) 20V
	Loop time: 1.01 sec

#### 비표적 스크리닝 방법

데이터 수집을 위해 표 1과 같이 MS 및 DIA 이벤트를 설정하였다. 데이터 분석 및 처리는 Analyze, Assign 프로그램 등이 포함된 LabSolutions Insight Explore 를 사용 하였다. Analyze 프로그램은 DIA 데이터의 전구체 목록을 생성하고, 디콘블루션 MS/MS 스펙트럼, 화학식 예측 및 라이브러리 검색 등과 같은 심층 데이터 분석을 위한 다양한 기능을 제공한다. Assign 프로그램은 ChemSpider 및 PubChem과 같은 데이터베이스 검색을 연결하여 식별 및 구조 해석을 할 수 있다. Analyze와 Assign 프로그램 모두 데이터 처리 및 결과 표시에서 매우 효율적이다. 이 연구는 2개의 PFAS 라이브러리를 설치하여 사용되었다: (1) 34개 PFAS 표준용액[4]의 스펙트럼을 포함하는 in-house PFAS HRMS MS/MS library (2) MS-DIAL PFAS\_Neg library[5].

■ 결과 및 토의

1. HRMS 방법으로 PFAS 검출

위에서 설명한 방법을 사용하여 LCMS-9030에서 얻은 HRAM 데이터(이벤트 1)에서 14개의 PFAS 및 2개의 ISTD를 분석한 결과를 표 2에 정리하였다. 시료 1 ng/mL의 XIC 크로마토그램은 그림 1a에, 첫 번째 XIC 피크(PFPA)의 스펙트럼은 그림 1b에 나타내었다. HRAM에서 검출할 수 있는 가장 낮은 농도는 11개의 PFAS의 경우 0.01 ng/mL, PFDA의 경우 0.02 ng/mL, PFPA의 경우 0.05 ng/mL, PFTrA 및 PFTeA의 경우 0.1 ng/mL이다. 질량 정확도는 (+/-) 3.3ppm 보다 우수하며 대부분의 화합물은 (+/-) 2ppm 미만이다. 선형 검량선은 최저 농도에서 5 ng/mL 까지 설정하여 R<sup>2</sup>는 0.94~0.99 범위였다. PFOA, PFOS 및 동위원소 표지 표준물질(M-PFOA, M-PFOS)도 0.01 ng/mL 수준에서 검출될 수 있었다. 이 결과는 LCMS-9030의 HRAM을 기반으로 고감도 스크리닝 및 정량 방법을 확립할 수 있음을 보여준다.

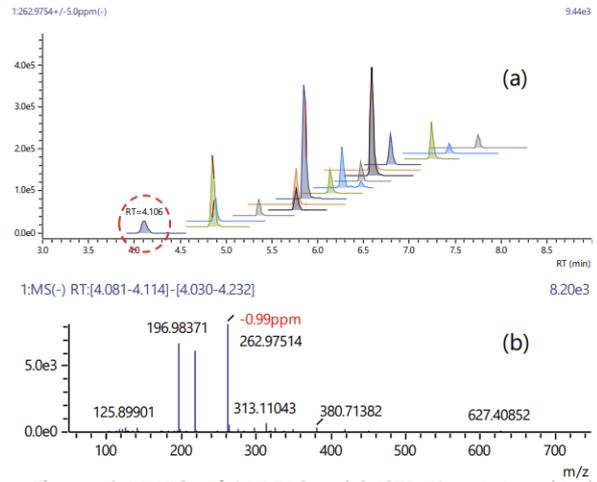


그림 1. (a) PFAS 14개 및 ISTD 2개의 XIC 크로마토그램 (농도: 1 ng/mL)  
(b) 첫번째 피크(PFPA)의 MS 스펙트럼

표 2. LCMS-9030에서 분석한 16개의 PFAS 정보, 정확한 질량, 측정 오류, RT 및 검량선 범위

PFAS (Abbr.)	Formula	CAS No.	[M-H] <sup>-</sup> (Meas.)	[M-H] <sup>-</sup> (Calc.)	Error (ppm)	RT (min)	Range (ng/mL)	R <sup>2</sup>
PFPA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	2706-90-3	262.9751	262.9760	-3.27	4.12	0.05~5	0.989
PFBS	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H*	29420-49-3	298.9421	298.943	-3.01	4.86	0.01~5	0.941
PFHxA	C <sub>6</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>11</sub> *	307-24-4	312.9718	312.9728	-2.91	4.88	0.01~5	0.981
PFHpA	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub> *	375-85-9	362.9687	362.9696	-2.20	5.36	0.01~5	0.982
PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub> *	335-67-1	412.9655	412.9664	-1.99	5.77	0.01~5	0.982
M-PFOA	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	N.A.	416.9791	398.9366	-1.73	5.77	0.01~5	0.982
PFHxS	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> HO <sub>3</sub> S*	82382-12-5	398.9358	462.9632	-1.75	5.86	0.01~5	0.950
PFNA	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub> *	375-95-1	462.9624	512.9600	-1.60	6.13	0.01~5	0.983
PF-3,7-DMOA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	172155-07-6	468.9692	512.9600	-1.83	6.27	0.01~5	0.985
PFDA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub> *	335-76-2	512.9592	498.9302	-1.58	6.47	0.02~5	0.988
PFOS	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> O <sub>3</sub> HS*	4021-47-0	498.9296	502.9436	-1.22	6.59	0.01~5	0.955
M-PFOS	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> F <sub>17</sub> O <sub>3</sub> HS	N.A.	502.9429	562.9568	-1.31	6.59	0.01~5	0.969
PFUnA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub> *	2058-94-8	562.9562	598.9238	-1.12	6.80	0.02~5	0.998
PFDS	C <sub>10</sub> HF <sub>21</sub> SO <sub>3</sub>	2806-15-7	598.9232	662.9505	-1.09	7.24	0.01~5	0.987
PFTrA	C <sub>13</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>25</sub> *	72629-94-8	662.9497	712.9473	-1.27	7.43	0.1~5	0.991
PFTeA	C <sub>14</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>27</sub> *	376-06-7	712.9463	262.9760	-1.42	7.75	0.1~5	0.983

\* Targeted PFAS by EPA 537 method

2. DIA 방법으로 PFAS 검출

동일한 데이터 세트의 DIA 데이터는 디콘볼루션을 통한 전구체 목록을 만들기 위해 LabSolutions Insight Explore - Analyze 프로그램으로 처리하고, 화학식을 예측하였다. PFAS 유사 종을 찾기 위해 원소의 주요 설정은 F: 6~50, H: 1~5, O: 1~5, C: 1~50, S: 0~1 및 N: 0~1 으로 포함하도록 한다. 이러한 설정은 음의 질량 결손이 있는 후보의 원소 구성을 제한하고 PFAS 유사 종을 찾는 데 사용할 수 있다[4]. 그림 2는 이 접근법의 예를 보여준다. DIA 데이터(그림 2a)에서 생성된 전구체 피크(m/z 262.9751)는 MS XIC(그림 1a)의 PFPA와 동일한 RT에서 나타났다. 질량 결손은 -24.9 mDa로 측정되었고, PFPA의 계산한 질량 결손(-24.0 mDa)에 매우 가깝다. 그림 2b에 나타난 디콘볼루션 MS/MS 스펙트럼은 PFAS 라이브러리에 있는 PFPA의 MS/MS 스펙트럼과 완벽하게 일치한다(그림 2c). 이 결과는 물에 PFPA 1 ng/mL 농도로 첨가한 샘플을 DIA 분석 접근 방식을 통해 확실하게 감지할 수 있다는 것을 확인하였다.

14개 PFAS를 첨가한 물 샘플의 검출 및 식별 결과는 표 3에 정리하였다. 표에서 볼 수 있듯이, Analyze 프로그램을 사용하여 위의 접근 방식을 통해 14개의 모든 PFAS가 검출 및 식별하였다.

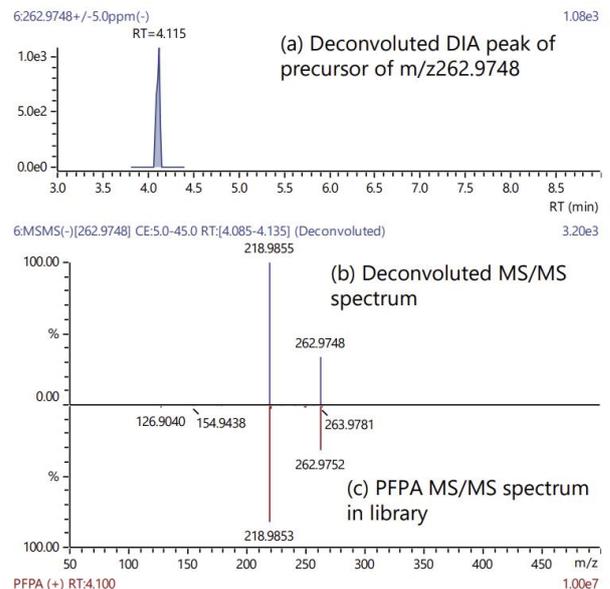


그림 2. (a) DIA 방식의 PFPA 피크 검출 (물 중 1 ng/mL)  
(b) 디콘볼루션 스펙트럼 (c) 일치하는 PFPA의 라이브러리 스펙트럼

표 2. Analyze 프로그램을 사용하여 DIA 데이터에서 14개의 PFAS (1ng/mL)의 검출 및 식별

PFAS (Abbr.)	Formula	Precursor generated from DIA data	Precursor RT (min)	Precursor ion formula obtained	Deconvoluted spectrum from DIA data	PFAS Lib Search
PFPA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	262.9748	4.12	[C <sub>5</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>9</sub> -H] <sup>-</sup>	262.9748, 218.9855	Confirmed
PFBS	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	298.9421	4.86	[C <sub>4</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>9</sub> S-H] <sup>-</sup>	298.9421, 98.9552, 79.9565	Confirmed
PFHxA	C <sub>6</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>11</sub>	312.9721	4.88	[C <sub>6</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>11</sub> -H] <sup>-</sup>	312.9721, 268.9819, 118.9918	Confirmed
PFHpA	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	362.9695	5.35	[C <sub>7</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>13</sub> -H] <sup>-</sup>	362.9695, 318.9791, 168.9888	Confirmed
PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	412.9656	5.77	[C <sub>8</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>15</sub> -H] <sup>-</sup>	412.9656, 368.9757, 218.9857, 168.9884	Confirmed
PFHxS	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> HO <sub>3</sub> S	398.9357	5.85	[C <sub>6</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>13</sub> S-H] <sup>-</sup>	398.9357, 118.9918, 98.9548, 79.9567	Confirmed
PFNA	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	462.9625	6.14	[C <sub>9</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>17</sub> -H] <sup>-</sup>	462.9625, 418.9725, 218.9856, 168.9885	Confirmed
PF-3,7-DMOA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	468.9693	6.26	[C <sub>9</sub> HF <sub>19</sub> -H] <sup>+</sup> *	468.9693, 446.9687, 268.9822	Confirmed
PFDA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	512.9592	6.46	[C <sub>10</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>19</sub> -H] <sup>-</sup>	512.9592, 468.9694, 268.9823, 218.9855, 168.9884	Confirmed
PFOS	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> O <sub>3</sub> HS	498.9294	6.58	[C <sub>8</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>17</sub> S-H] <sup>-</sup>	498.9294, 168.9883, 118.9921, 98.9551, 79.9565	Confirmed
PFUnA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	562.9565	6.80	[C <sub>11</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>21</sub> -H] <sup>-</sup>	562.9565, 518.9660, 318.9789, 268.9818, 218.9848, 168.9882	Confirmed
PFDS	C <sub>10</sub> HF <sub>21</sub> SO <sub>3</sub>	598.9232	7.24	[C <sub>10</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>21</sub> S-H] <sup>-</sup>	598.9232	Confirmed
PFTrA	C <sub>13</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>25</sub>	662.9486	7.43	[C <sub>13</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>25</sub> -H] <sup>-</sup>	662.9486, 618.9597	Confirmed
PFTeA	C <sub>14</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>27</sub>	712.9465	7.75	[C <sub>14</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>27</sub> -H] <sup>-</sup>	712.9465, 668.9566, 168.9880	Confirmed

\* PF-3,7-DMOA is ionized to form [M-HCOO]<sup>-</sup> = [C<sub>9</sub>HF<sub>19</sub>-H]<sup>-</sup>

이 결과는 비표적 스크리닝을 위해 HRMS-DIA 방법의 기초가 되는 DIA 데이터에서 물 샘플 중 PFAS를 검출할 수 있음을 보여준다.

### 3. HRAM-DIA 방법을 통한 비표적 스크리닝

Analyze 프로그램을 사용하여 처리한 위의 데이터는 미지 시료에서 PFAS의 비표적 스크리닝을 위해 적용하였다. 물 시료의 DIA 데이터는 Analyze 프로그램으로 처리하고 전구체 목록 (>800)을 생성하였다. 위에서 설명한 것과 같이 특정 원소를 설정하여 모든 전구체에 화학식 예측을 하였고, 음의 질량 결손을 갖는 것을 특징으로 하는 16개의 PFAS 유사 전구체를 생성하였다 (표 4). 라이브러리 검색을 적용한 결과, PFAS 라이브러리에서 PFBA (SI=94%), PFCA-unsaturated (SI=65%), 6:2 플루오로텔머숀산 (SI=55%), PFOA (SI=61%), PF-3,7-DMOA (SI=76%) 등 5가지 후보가 발견되었다. 또한 H로 치환된 PFCA-diether는 m/z 626.9530 스펙트럼과 매우 낮은 SI (23%)로 일치하는 것으로 나타났다. 이렇게 라이브러리와 낮은 일치도를 갖거나 완전히 일치하지 않는 성분의 경우, Assign 프로그램을 이용한 구조 해석 분석을 통한 특성화에 의존한다.

그림 3a는 Analyze 프로그램을 통해 DIA 데이터에서 추출한 16개의 PFAS 유사 전구체 피크이다. 1.824 분 (m/z 212.9787)의 피크를 예로 들어, 디콘볼루션 MS/MS 스펙트럼과 라이브러리 검색을 활용하여 그림 3b와 3c에 나타내었다. 결과는 샘플에서 PFBA가 검출되었다. 데이터베이스 검색을 위해 디콘볼루션 MS/MS 스펙트럼을 Assign 프로그램 (ChemSpider)으로 연결하면 일치하는 구조로 heptafluorobutyric acid (CAS No.: 375-22-4)를 찾았고, 그림 3d와 같이 전구체와 조각 이온에 주석이 달린다. 실제로 퍼플루오로부탄산(PFBA)과 동일하다. 또 다른 대표적인 예는 후보 물질 #15으로, m/z 446.9676의 전구체 이온이 6.26분에 검출되었다. 이 성분은 PFAS 라이브러리 검색 결과가 나오지 않았다.

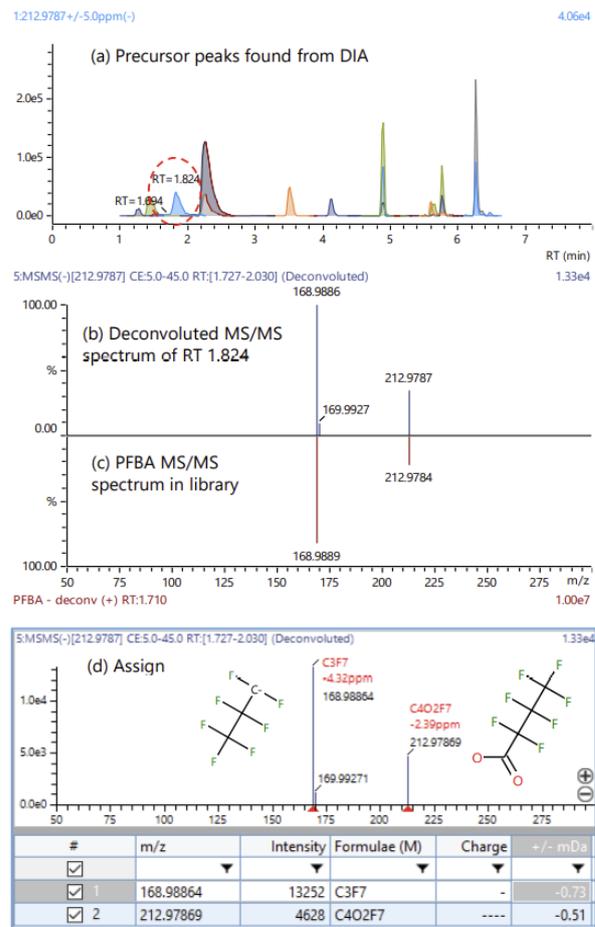


그림 3. (a) DIA로부터 얻은 PFAS 유사 화합물의 검출, (b) RT 1.824에서 피크의 디콘볼루션 스펙트럼, (c) PFBA의 라이브러리 스펙트럼과 일치; (d) Assign 프로그램 결과 - Heptafluorobutyric acid 구조 및 조각 이온 (PFBA와 동일)

표 4. LCMS-9030을 이용하여 HRAM-DIA 방법으로 물 샘플 중 PFAS를 검출 및 식별하기 위한 비표적 스크리닝 분석법

Candidate#	Precursor from DIA	RT (min)	Precursor ion Formula	Error (ppm)	Deconvoluted DIA MS/MS spectrum	PFAS Library search	ID by Assign (ChemSpider)
1	402.9979	1.26	[C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>12</sub> -H] <sup>-</sup>	-4.6	402.9979	Not found	(2E)-2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-Undecafluoro-1-(4-fluorophenyl)-2-hepten-1-one
2	404.0146	1.43	[C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> F <sub>10</sub> -H] <sup>-</sup>	1.9	404.0146, 376.9950	Not found	N-[2,3,5,6-Tetrafluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-2-(trifluoromethyl) benzamide
3	212.9787	1.82	[C <sub>4</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>7</sub> -H] <sup>-</sup>	-2.4	212.9787, 168.9886	Perfluorobutanoic acid (PFBA)	Heptafluorobutyric acid
4	220.9864	2.23	[C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F <sub>4</sub> -H] <sup>-</sup>	-1.6	220.9864, 138.9956, 79.9567	Not found	2,3,5,6-Tetrafluoro-4-formylbenzoic acid
5	219.9835	2.27	[C <sub>9</sub> HNO <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H] <sup>-</sup>	-1.5	219.9835, 81.9525	Not found	4-Cyano-2,2,3,3,4,4-hexafluorobutanoic acid
6	247.9786	3.51	[C <sub>6</sub> HNO <sub>3</sub> F <sub>6</sub> -H] <sup>-</sup>	-0.8	247.9786, 219.9838, 79.9566	Not found	bis(trifluoromethyl)-1,2-oxazole-4-carboxylic acid
7	196.9836	4.12	[C <sub>4</sub> HOF <sub>7</sub> -H] <sup>-</sup>	-3.6	196.9836, 130.9923, 80.9951, 68.9951	Not found	butanal, heptafluoro-
8	246.9805	4.88	[C <sub>5</sub> HOF <sub>9</sub> -H] <sup>-</sup>	-2.4	246.9805, 180.9887, 130.9918, 118.9919	Not found	2,2,3,3,4,4,5,5-Nonafluoropentanal
9	626.9530	4.88	[C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> F <sub>22</sub> -H] <sup>-</sup>	0.1	626.9530, 354.9605, 312.9722, 268.9822	PFCA-diether H <sub>2</sub> substituted	No result
10	224.9786	4.89	[C <sub>5</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>7</sub> -H] <sup>-</sup>	-2.8	224.9786, 174.9816	PFCA-unsaturated	1,1,1,3,5,5-Heptafluoro-2,4-pentanedione
11	374.9738	4.89	[C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> F <sub>9</sub> S-H] <sup>-</sup>	-1.4	374.9738, 312.9720, 268.9821	Not found	Phenyl 1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluoro-1-butanefluorobutanesulfonate
12	426.9681	5.60	[C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> F <sub>13</sub> S-H] <sup>-</sup>	0.4	426.9677	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid	1H,1H,2H,2HPERFLUOROOCCTANESULFONIC ACID
13	346.9742	5.77	[C <sub>7</sub> HOF <sub>13</sub> -H] <sup>-</sup>	-1.6	346.9742, 280.9816, 96.9595	Not found	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoroheptanoyl fluoride
14	412.9654	5.77	[C <sub>8</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>15</sub> -H] <sup>-</sup>	-2.5	412.9654, 368.9753, 218.9856, 168.9887	Perfluorooctanoic acid (PFOA)	Perfluorooctanoic Acid (PFOA)
15	446.9676	6.26	[C <sub>9</sub> HOF <sub>17</sub> -H] <sup>-</sup>	-1.7	446.9676, 311.9811, 268.9815	Not found	2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-Hexadecafluorononanoyl fluoride
16	468.9697	6.26	[C <sub>9</sub> HF <sub>19</sub> -H] <sup>-</sup>	-3.8	468.9697, 446.9678, 268.9822, 218.9854, 168.9886	PF-3,7-DMOA	2,2,3,4,4,5,5,6,6,7,8,8,8-tridecafluoro-3,7-bis(trifluoromethyl)octanoic acid, C10HF19O2

디콘볼루션 MS/MS 스펙트럼은 ChemSpider 데이터베이스로 검색하기 위해 C<sub>9</sub>HOF<sub>17</sub> 화학식을 입력하여 Assign 프로그램으로 전송된다. Assign 프로그램은 화학식 및 스펙트럼에 대한 후보 목록을 생성하였고, 2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Hexadeca fluorononanoyl fluoride가 가장 유력한 후보이다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 전구체 이온과 두 개의 조각 이온은 구조와 기본적으로 일치한다. 그러나, Assign 프로그램과 ChemSpider 데이터 베이스를 이용한 동정 결과가 참조 구조 및 정보를 제공할 수는 있지만, 결론으로 간주하지 않고 추가적인 구조 분석이 필요하다는 점에 유의할 필요가 있다.

### ■ 결론

이 연구에서는 LCMS-9030에서 HRAM-DIA 데이터 수집을 기반으로 비표적 스크리닝 방법을 확립하였다. DIA 데이터는 LabSolutions Insight Explore - Analyze 프로그램을 사용하여 디콘볼루션되며, 전구체의 목록을 생성한다. 그 다음 특정 원소 설정으로 화학식 예측을 적용하여 PFAS 유사 종을 추출하였다. 이 접근 방식은 14가지 PFAS 표준물질을 1 ng/mL 농도로 첨가한 물에서 성공적으로 검증되었으며, 미지시료 물을 분석하는 데 적용하였다. 그 결과, 16개의 PFAS 유사 종이 발견되었으며, 이 PFAS 유사 종에 대해 Assign 프로그램을 사용하여 PFAS 라이브러리 검색 및 구조 해석을 수행하였다.

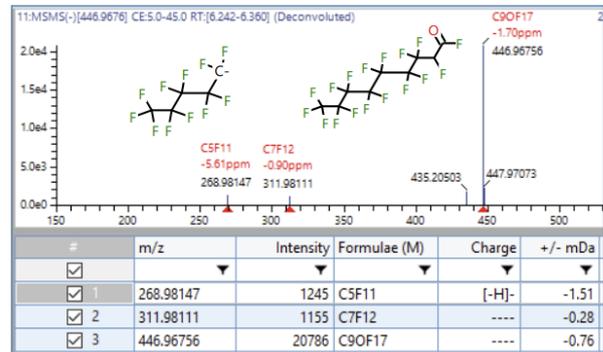


그림 4. 6.26분의 전구체 피크의 디콘볼루션 MS/MS 스펙트럼 (m/z 446.9676); Assign: 2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Hexadeca fluorononanoyl fluoride, C<sub>9</sub>HOF<sub>17</sub> (ChemSpider)

### ■ 참고문헌

1. Brahm Prakash, et. al., "Ultra-fast LC-MS/MS analysis of PFAS in environmental samples", Shimadzu White Paper (2019).
2. Wang Z. et. al., "A Never-Ending Story of PFASs?", Env. Sci. & Tech., Vol. 51(5), 2017, 2508-2518.
3. Y. Liu et al., "High-resolution mass spectrometry methods for nontarget discovery and characterization of PFASs in environmental and human samples", Trends in Ana. Chem., Vol 121 Dec 2019, 115420
4. Lee J. X. et. al., "Development of Screening Analysis Method for PFAS in Surface Water on LC-Q-TOF", Shimadzu Application News, AD0200A (2020),
5. Jeremy P. Koelmel et. al., "Toward Comprehensive PFAS Annotation Using FluoroMatch Software and Intelligent HR Tandem Mass Spectrometry Acquisition", Anal. Chem. 2020, 92, 16, 11186-11194.

