

# Application News

No. 01-00499-ENK

GCMS GCMS-QP™2020 NX

## Py-GCMS를 이용한 도로변 잔해물의 미세플라스틱 분석

Analysis of Microplastics in Roadside Debris by Py-GCMS

### 사용자 활용 포인트

- ◆ Pyrolysis-GCMS 및 F-Search MPs 2.0 소프트웨어를 이용하여 환경 시료에서 미세플라스틱의 정성 및 정량 분석 가능
- ◆ 환경 시료로부터 미세플라스틱을 선별하기 위한 복잡한 전처리 과정을 최소화

### ■ 서론

미세플라스틱 (Microplastics, MPs)은 직경이 최대 5 mm 인 작은 플라스틱 입자로 현재 MPs가 환경오염과 인간의 건강에 미치는 영향에 대한 우려가 커지고 있다. 그래서 최근 MPs의 화학적 특성을 평가하기 위해 Pyrolysis-GCMS를 이용한 식별 및 정량이 고려되고 있다.

도로에 방치된 타이어 마모 입자는 바람과 비에 의해 바다로 이동하여 해양 오염을 일으킬 수 있고, 대기 중에 떠있을 때 대기 오염을 일으킬 수 있기 때문에 MPs는 환경 오염의 주요 물질로 간주된다. MPs는 다수의 작은 입자들의 혼합물이기 때문에, 환경 시료로부터 MPs 만을 선별하는 것은 어렵다.

본 뉴스레터에서는 Py-GCMS와 F-Search MPs 2.0 질량 스펙트럼 검색 소프트웨어 (Frontier Laboratories Ltd.)를 이용하여 도로변에 축적되는 모래, 토양 및 기타 물질에 존재하는 MPs에 대한 정성적, 정량적 분석을 전처리 과정 없이 수행하였다.

F-Search MPs 2.0은 환경에서 알려지지 않은 MPs를 쉽게 식별하고 정량 할 수 있도록 지원한다.



그림 1. Py-GCMS

### ■ 샘플 준비 및 분석 조건

전 세계에서 생산량이 가장 많은 12종의 플라스틱이 포함된 MPs 표준 물질 (Frontier Laboratories Ltd.의 MPs-CaCO<sub>3</sub>)을 이용하여 정성 및 정량 분석을 위한 표준 물질로 사용하였다. 각 샘플 컵에 MP 검정 곡선 표준 물질 0.4, 2.0, 4.0 mg을 넣고 표준 물질의 분산을 방지하기 위해 유리솜을 넣어 분석하였다.

도로변 잔해물을 샘플로 준비했으며 그림 2와 같이 모래, 흙, 그리고 다른 물질들의 혼합물이었다. 샘플컵에 샘플 약 4.1 mg을 넣고, 컵에 CaCO<sub>3</sub> 4 mg과 샘플 분산을 방지하기 위해 유리솜을 넣은 후 분석하였다. 분석 조건은 Table 1과 같으며, MPs 검정 곡선 표준 물질에 포함된 12종의 플라스틱의 종류, 정성 분석에 사용된 열분해 생성물 및 정량 분석에 사용된 기준 이온은 표 2와 같다.



그림 2. 도로변 잔해물

표 1. 분석 조건

Pyrolyzer	EGA/PY-3030D Multi-Shot Pyrolyzer (Frontier Laboratories Ltd.) AS-1020E Auto-Shot Sampler (Frontier Laboratories Ltd.)
GCMS System	GCMS-QP 2020 NX
Column	UAMP column kit (Frontier Laboratories Ltd.)
<b>[Pyrolyzer]</b>	
Furnace Temp.	600 °C
Interface Temp.	300 °C
<b>[GC]</b>	
Sample Injection Unit Temp.	300 °C
Carrier Gas	He
Injection Mode	Split
Split Ratio	1:50
Control Mode	Pressure (150 kPa)
Oven Temp.	40 °C (2.0 min) - 20 °C/min - 280 °C (10 min) - 40 °C/min - 320 °C (15 min)
<b>[MS]</b>	
Ion Source Temp.	230 °C
Interface Temp.	300 °C
Ionization Method	EI
Measurement Mode	Scan (m/z 29 to 350)
Event Duration	0.2 sec

표 2. MP 검정 곡선 표준 물질에 포함된 12종의 플라스틱, 정성 분석에 사용된 열분해 생성물 및 정량 분석에 사용된 정량 이온

No.	Plastic Type <sup>*1</sup>	Thermal Decomposition Product	Quantitative ion (m/z)
1	PE	1,20-Heneicosadiene	82
2	PP	2,4-Dimethyl-1-heptene	126
3	PS	Styrene trimer	91
4	ABS	2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile	170
5	SBR	4-Phenylcyclohexene	104
6	PMMA	Methyl methacrylate	100
7	PC	4-Isopropenylphenol	134
8	PVC	Naphthalene	128
9	PU	4,4'-Methylenedianiline	198
10	PET	Benzophenone	182
11	N-6	ε-Caprolactam	113
12	N-66	Cyclopentanone	84

\*1 PE: polyethylene, PP: polypropylene, PS: polystyrene, ABS: acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer sheet, SBR: styrene-butadiene rubber, PMMA: poly(methyl methacrylate), PC: polycarbonate, PVC: poly(vinyl chloride), PU: polyurethane, PET: polyethylene terephthalate, N-6: Nylon-6, N-66: Nylon-6,6.

### ■ 검정 곡선

MP 검정 곡선 표준 물질에 포함된 플라스틱을 개별적으로 F-Search MPs 2.0을 이용하여 검량선을 작성하였으며, 12종의 플라스틱 모두 R<sup>2</sup> 0.995 이상으로 좋은 직선성을 보였다. 그림 3은 MP 검정 곡선 표준 물질 0.4, 2.0, 4.0 mg에 포함된 PE에 대한 크로마토그램을 보여주며, 그림 4는 PE에 대한 검량선을 보여준다.

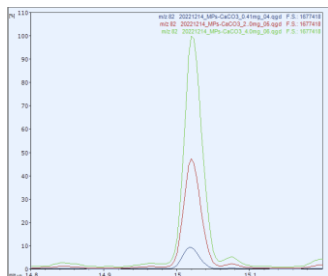


그림 3. MP 검정 곡선 표준 물질 0.4, 2.0, 4.0 mg의 크로마토그램 (PE, m/z 82)

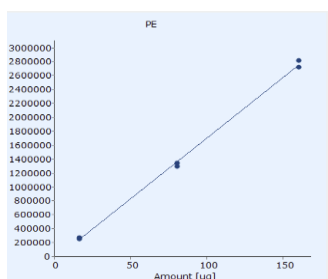


그림 4. PE의 검정 곡선 (m/z 82, n = 2)

### ■ 도로변 잔해물 분석 결과

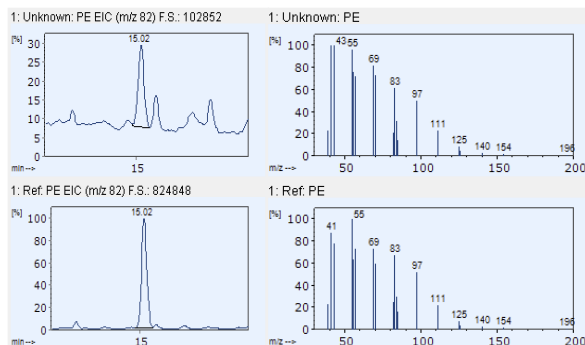
도로변 잔해물의 실제 샘플을 측정하여 검출된 피크에 대한 정성분석이 수행되었다. 결과는 6가지 유형의 플라스틱 PMMA, N66, SBR, PET, PE 및 PS와 90 % 이상의 유사성을 보였다. 유사성이 90% 이상인 플라스틱의 경우, 정량값 및 함량 비율은 측정된 검량선에 적용하여 계산되었다 (표 3). PE는 샘플 중 가장 높은 함량을 갖고 있었으며 이것은 용기 포장 재료, 농업용 필름 및 기타 재료 기반에서 유래한 것으로 생각된다. SBR은 두 번째로 높은 함량을 갖고 있었으며 타이어 트레드 (땅과 직접 접촉하는 부분)에 사용되어 타이어 마모로부터 유래한 것으로 생각된다. 그림 5는 실제 샘플과 표준 샘플 (2.0 mg MP 검정 곡선 표준 물질)에서 PE 및 SBR에 대한 SIM 크로마토그램과 질량 스펙트럼을 비교하여 보여준다.

표 3. 정량 및 정성 분석 결과

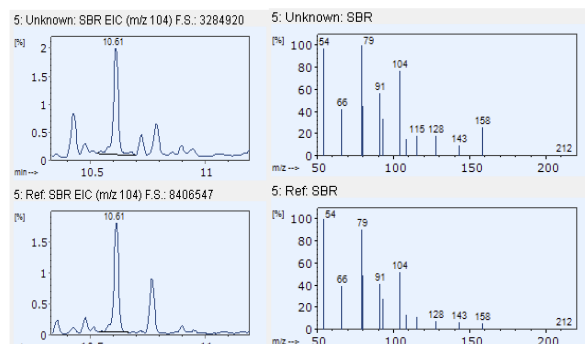
Plastic	Retention Time (min)	Quantitated Value*2 (µg)	Rate*3 (%)	Similarity (%)
PMMA	3.77	(0.062)	0.66	98.3
N66	5.18	(0.47)	5	99.8
SBR	10.61	3.5	37	95.4
PET	12.82	(1)	11	90.8
PE	15.02	(4.2)	44	98.6
PS	19.05	(0.25)	2.6	97.9

\*2 괄호 안에 표시된 값은 검량선 외삽법으로 계산

\*3 유사도가 90 % 이상인 모든 플라스틱에 대한 정량값의 총합을 100 %로 가정하여 계산



PE 분석 결과



SBR 분석 결과

그림 5. 도로변 잔해물 시료와 표준 물질에 대한 SIM 크로마토그램과 질량 스펙트럼의 비교 (왼쪽: SIM 크로마토그램, 오른쪽: 질량 스펙트럼)

### ■ 결론

본 뉴스레터에서는 Py-GCMS를 사용하여 도로변에 누적된 MPs의 정성 및 정량 분석법을 소개하였다. MP 검정 곡선 표준 물질로부터 생성된 검량선이 좋은 결과를 제공하였으며, Py-GCMS와 F-Search MPs 2.0 소프트웨어는 환경 샘플에서 여러 MPs의 정성적, 정량적 분석을 개별적으로 가능하게 한다. 이 방법은 전처리 단계 없이 분석의 단순화와 효율성을 향상시킨다.