

# Application News

No. SSK-GCMS-2402

Gas Chromatograph-Mass Spectrometry / AOC-6000 Plus, GCMS-QP2020 NX

## SPME-GC/MS를 이용한 수질 중 beta-cyclocitral 분석

Analysis of beta-cyclocitral in Water using Solid Phase Micro Extraction-Gas Chromatograph-Mass Spectrometry

### ■서론

흔히 녹조라고 불리는 조류 대발생은 짙은 청색을 띄고 있는 남조류(Cynobacteria)가 폭발적으로 번식하여 강이나 호수의 색이 짙은 녹색으로 변하는 현상으로 전세계적인 인구증가, 산업화로 인한 오염물질 증가, 기후변화로 인한 수온의 상승 등의 이유로 점점 더 증가하고 있다.<sup>[1]</sup> 녹조의 원인이 되는 남조류는 주변의 활성대사산물을 생합성하여 물로 방출되는데, 그 중 대표적인 합성물질로 beta-cyclocitral이 있다. 이 물질은 맛과 냄새에 영향을 미치는 휘발성 유기화합물 (volatile organic compounds, VOCs)이며, 식수 및 수산물의 품질에 끔찍한 악취 영향을 미쳐 막대한 경제적 손실을 초래 한다. 이러한 이유로 beta-cyclocitral에 대한 모니터링을 통해 수질에 대한 관리가 필요하다.<sup>[2]</sup>

현재까지 beta-cyclocitral 분석을 위해 개발된 다양한 추출 및 농축 기법이 존재한다. 그러나 전처리 과정에 상당히 많은 시간과 용매가 사용되는 불편함이 있어, 이 단점을 보완하기 위해 SPME (Solid Phase Micro-Extraction) 분석법이 개발 되었다.<sup>[2]</sup> SPME 분석법은 fiber에 물질을 흡착시켜 GC의 Injector 내에서 탈착시키는 방법으로 간단하고, 빠르고, 저렴하며 더 높은 감도의 결과값을 얻을 수 있다. 따라서 본 뉴스레터에서는 SPME 자동주입장치인 AOC-6000 Plus와 Shimadzu GCMS-QP2020 NX를 이용하여 수질 중 beta-cyclocitral 분석에 대한 적합성을 검토하고자 한다.

### ■재료 및 샘플 준비

#### 재료

표준 물질은 Sigma Aldrich사의 beta-cyclocitral (97 %) 표준용액을 구매하였으며, 희석용매인 tert-butyl methyl (MTBE, 99 %)과 NaCl (99.5 %)은 삼천화학사의 시약을 구매하였다. 정제수는 Milli-Q 초순수 장치에서 정제 된 증류수를 사용하였다.

#### 샘플 준비

시료는 20 mL 헤드스페이스 바이알에 10 mL를 넣어 NaCl 4 g과 함께 밀봉하였다.

### ■장비 및 분석 조건

본 뉴스레터에서는 beta-cyclocitral 분석의 최적화를 위해 그림 1과 같이 Shimadzu AOC-6000 Plus와 GCMS-QP2020 NX를 이용하여 분석하였다. AOC-6000 Plus는 SPME 분석 시 전처리와 시료 주입을 자동으로 수행할 수 있어 편리하며, 분석 시간을 효율적으로 사용할 수 있다. 50/30 µm DVB/CAR/PDMS SPME fiber와 SH-PolarWax (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 µm) 컬럼을 사용하였다. 자세한 기기 분석 조건은 표 1에 나타내었다.



그림 1. AOC-6000 Plus + GCMS-QP2020 NX

표 1. SPME-GCMS 분석 조건

AOC-6000 Plus	
SPME fiber	: 50/30 µm DVB/CAR/PDMS
Incubation temp.	: 60 °C
Incubation time	: 5 min
Sample extract time	: 20 min
Sample desorb time	: 10 min
Agitation	: On
GCMS-QP2020 NX	
Analytical column	: SH-PolarWax (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 µm)
Column temp.	: 50 °C (1 min) → 10 °C/min → 160 °C → 20 °C/min → 240 °C (2 min)
Gas flow	: 1.0 mL/min
Injection mode	: Splitless
Injector temp.	: 260 °C
Ion source temp.	: 230 °C
Interface temp.	: 250 °C
Acquisition Mode	: SIM mode (152, 137 m/z)

■ 결과

검량선

검량선을 작성하기 위하여 표준품을 1, 5, 10, 25, 50, 100 µg/mL 농도로 희석하여 총 6개의 용액을 조제하였다. 20 mL 헤드스페이스 바이알에 9.99 mL의 정제수를 넣은 후 준비한 표준용액 10 µL와 NaCl 4 g을 넣어 캡으로 밀봉하였다. 최종 표준용액의 농도는 1 - 100 ng/mL가 되며, beta-cyclocitral에 대한 검량선의 결정계수(R<sup>2</sup>)는 0.999 이상으로 우수하였다. 검량선 및 표준용액의 크로마토그램은 그림 2에 나타내었다.

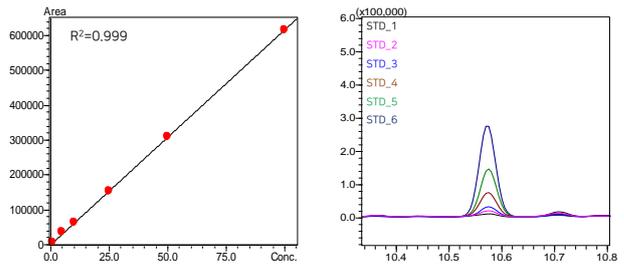


그림 2. beta-cyclocitral 표준용액의 검량선 및 크로마토그램

방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계(MDL) 및 정량한계(LOQ)를 구하기 위해 검량선 범위 사이의 농도 2.5 ng/mL 표준용액 7개를 반복 측정하여 나온 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계, 10을 곱한 값을 정량한계로 하였다. 그 결과, MDL는 0.10 ng/mL이며, LOQ는 0.32 ng/mL으로 산정되었다. 자세한 결과값은 표 2에 나타내었다.

표 2. beta-cyclocitral의 방법검출한계 및 정량한계 (2.5 ng/mL, n=7)

	1	2	3	4	5	6	7	Average	SD	MDL (µg/L)	LOQ (µg/L)
농도 (ng/L)	2.74	2.80	2.81	2.80	2.80	2.81	2.85	2.80	0.03	0.10	0.32

정확도 및 정밀도

정확도(Accuracy) 및 정밀도(Precision) 평가를 위해 정량한계 농도의 10 배인 25 ng/mL 용액 시료를 반복 측정하여 평균값과 표준편차를 구하였다. 4반복 측정한 결과, 표 3에서 보는 것과 같이 정확도는 105.3 %, 정밀도는 0.7 %로 나타났다.

표 3. beta-cyclocitral의 정확도 및 정밀도 (25 ng/mL, n=4)

	1	2	3	4	Average	Recovery (%)	% RSD
농도 (ng/L)	26.23	26.49	26.49	26.13	26.33	105.3	0.7

■ 결론

본 뉴스레터는 수질 중 beta-cyclocitral을 Shimadzu AOC-6000 Plus 및 GCMS-QP2020 NX를 이용하여 검량선의 직선성과 방법검출한계 및 정량한계, 정확도 및 정밀도를 평가함으로써 분석 적용 가능성을 검토하였다. 시료의 자동 주입 시스템인 AOC-6000 Plus를 이용하여 분석 효율을 높일 수 있었으며, 재현성 있는 결과를 얻을 수 있었다. 분석 결과, 검량선의 결정계수는 0.999 이상으로 나타났으며, MDL 및 LOQ는 0.10 ng/mL, 0.32 ng/mL 값을 가졌다. 또한, 정확도 및 정밀도는 각각 Recovery 105.3 %, % RSD 0.7로 우수한 결과를 보였다. 이와 같은 결과로 beta-cyclocitral 분석에 대한 SPME-GC/MS 시험법의 적합성을 입증하였다.

■ 참고문헌

- [1] 녹조발생 시 국민 행동요령 ([www.safekorea.go.kr](http://www.safekorea.go.kr))
- [2] Analytical Technique Optimization on the Detection of beta-cyclocitral in Microcystis Species: Molecules 2020, 25, 832; doi:10.3390/molecules 25040832

