

Application News

No. SSK-GCMS-2407

Gas Chromatograph-Mass Spectrometry GCMS-TQ8050 NX

GC-MS/MS를 이용한 수질 중 인공 사향물질 15종 동시 분석

Simultaneous Analysis of Musk compounds in Water using Gas chromatograph-triple quadrupole mass spectrometry

■서론

인공 사향물질 (Synthetic Musk Compounds, SMCs)은 주로 실생활에서 사용하는 생활용품이나 개인위생용품 등에 향을 내기 위한 첨가제로 사용되는 유기 합성물질이다. 일상적인 샤워, 목욕, 세탁 등을 통해 생활하수로 배출된 후 하수 및 폐수 처리 과정에서 완벽히 제거되지 못하고 환경 중에 잔류하여 수생 생물에 대한 급성 및 만성 독성을 나타낸다. 또한 인체 내에 축적되면 여성 호르몬 중 하나인 에스트로겐과 유사한 작용을 하여 내분비계 장애효과를 유발하는 것으로 알려져 있다¹⁻²⁾. 따라서 이러한 환경적 영향과 인체 건강에 대한 잠재적 위험성 때문에 수질 중 인공 사향물질의 지속적인 모니터링이 강조되고 있다.

수질 중 인공 사향물질을 분석할 때 보고된 추출 방법의 대부분은 액액추출 (Liquid-Liquid Extraction), 고체상 추출 (Solid Phase Extraction), 고체상 미세추출 (Solid Phase Micro-extraction) 등의 전처리를 이용한다. 이 중 액액추출은 유기용매 사용량이나 인력이 많이 소모되지만 여러 유기 화합물을 동시에 추출할 수 있는 장점이 있다³⁾.

본 뉴스레터에서는 액액추출 전처리를 통한 수질 시료를 GC-MS/MS를 이용하여 인공 사향물질 15종에 대한 분석을 진행하였고, 분석법의 적합성 검토를 위해 검량선의 직선성 (Linearity), 방법검출한계 (Method Detection Limit, MDL), 정량한계 (Limit Of Quantitation, LOQ), 정확도 (Accuracy)와 정밀도 (Precision) 등을 확인하였다.

■장비 및 분석 조건

본 뉴스레터에서는 SHIMADZU의 GCMS-TQ8050 NX를 이용하여 수질 중 인공 사향물질을 분석하였다. 자세한 기기 분석 조건은 표 2, 물질들의 MRM 분석 조건은 표 3에 나타내었다.

표 2. GC-MS/MS 분석 조건

GC System	Nexis GC-2030
Carrier Gas	: He (99.999 %)
Flow Control Mode	: Liner Velocity
Liner Velocity	: 36.5 cm/s
Injector Temp.	: 280 °C
Injection Mode	: Splitless
Column Flow	: 1.0 mL/min
Analytical Column	: SH-Rxi-5MS (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm)
Column Temp.	: 60 °C (2 min) → 10 °C/min → 200 °C → 10 °C/min → 280 °C (12 min)
MS/MS System	TQ8050 NX
Ionization Method	: EI Mode
Ion source Temp.	: 250 °C
Interface Temp.	: 300 °C
Acquisition Mode	: MRM mode (Table 3)

표 3. 분석대상성분의 MRM 조건

Name	Target Ion	Ref. Ion* 1	Ref. Ion 2
DPMI	135.0>119.0	107.0>91.0	135.0>91.0
ONTE (Iso-E-super)	191.0>121.2	119.0>91.1	191.0>109.2
ADBI	229.0>173.1	244.0>229.2	229.0>57.1
AHMI	229.0>187.2	229.0>57.1	229.0>145.1
Cyclopentadecanolide	215.0>173.0	258.0>215.0	-
Muscione	85.0>67.0	238.0>98.0	-
ATII	110.0>81.0	110.0>67.0	124.0>67.0
HHCB	243.0>213.2	258.0>243.3	243.0>171.2
Musk xylene	282.0>265.0	282.0>77.0	282.0>91.0
AHTN	258.0>243.2	243.0>187.2	243.0>57.1
Musk moskene	263.0>221.1	263.0>128.1	263.0>201.1
Ambrettolide	81.0>79.1	109.0>67.1	81.0>53.1
Musk tibetene	266.0>251.2	251.0>160.1	251.0>146.2
Musk ketone	279.0>191.1	279.0>117.1	279.0>147.1
Etylenbrassylylate	98.0>83.1	98.0>70.1	98.0>55.0
Phenanthrene-d ₁₀ (ISTD)	188.0>160.0	188.0>158.0	-

*Reference Ion



그림 1. GCMS-TQ8050 NX

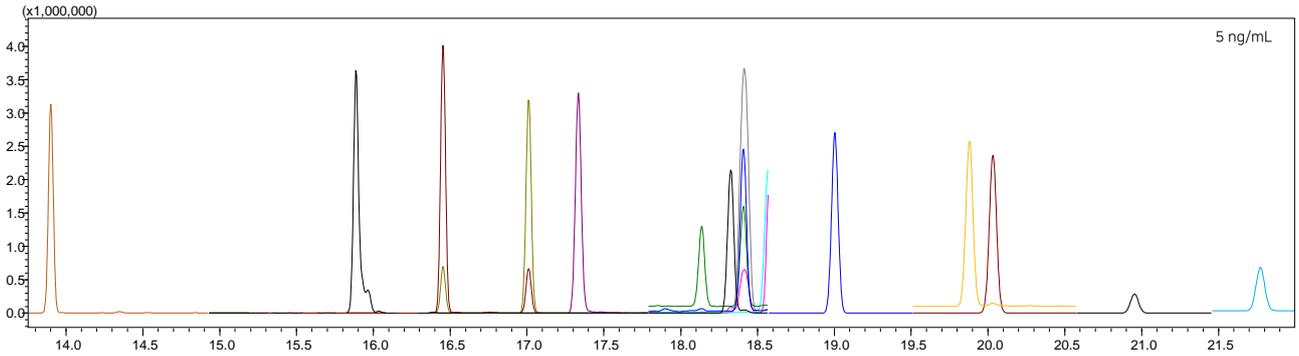


그림 3. 인공 사향물질 15종과 내부표준물질 1종의 크로마토그램

■ 재료 및 방법

표준원액

표준물질 15종은 n-hexane과 DCM을 5:5 비율로 섞은 용매 (용매 A)로 녹여 1,000 mg/L로 표준원액을 만들었다. 표준원액을 정제수로 희석하여 6개의 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 ng/mL 농도의 표준시료 100 mL 만들었다.

내부표준용액

내부표준물질 Phenanthrene-d₁₀ (ISTD) 또한 용매 A에 녹여 1 mg/L 농도로 만들어 이용하였다.

표준용액

표준시료 100 mL에 용매 A 10 mL을 넣고 10분간 2회 반복 추출한 후 상층부의 용매층을 모두 취하여 질소 농축하였다. 농축 후 용매 A 1 mL로 재용리 한 후 각각의 표준시료에 Phenanthrene-d₁₀ (ISTD) 0.1 mL을 넣었다. 최종적으로 표준시료의 농도는 10, 20, 50, 100, 200, 500 ng/mL이며, Phenanthrene-d₁₀ (ISTD)의 농도는 100 ng/mL가 되도록 하였다.

수질 시료 전처리

용매 A 10 mL를 수질시료 100 mL에 넣고 표준시료와 동일하게 액액추출과 농축 및 재용리 하여 전처리를 진행했다. 전처리 모식도는 그림 2에 나타내었다.

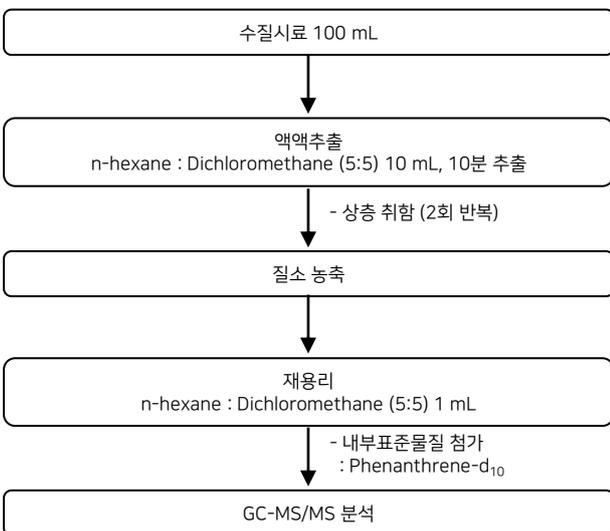


그림 2. 수질 시료 전처리 모식도

■ 결과

인공 사향물질 15종과 내부표준물질 1종의 크로마토그램은 그림 3에서 확인 할 수 있다.

직선성

인공 사향물질 15종의 검량선은 (0.1 - 5) ng/mL 범위에서 모든 성분에 대해 0.99 이상의 직선성을 얻었다. 대표적인 성분의 개별 크로마토그램과 검량선은 그림 4에 나타내었으며, 전 성분에 대한 검량선의 결정계수 (R²)는 표 4에 나타내었다.

방법 검출한계 및 정량한계

방법검출한계 (Method Detection Limit, MDL) 및 정량한계 (Limit of quantification, LOQ)는 검량선 범위에 있는 농도 0.2 ng/mL의 표준용액 7개를 반복 측정하여 나온 표준편차에 3.14를 곱한 값을 MDL, 10을 곱한 값을 LOQ로 하였다. 표 4에서 확인할 수 있는 것과 같이 MDL은 (0.003 - 0.020) ng/mL, LOQ는 (0.01 - 0.07) ng/mL 수준으로 확인되었다.

정확도 및 정밀도

정확도 (Accuracy) 및 정밀도 (Precision) 평가를 위해 0.2 ng/mL 표준용액을 반복 측정하여 평균값과 표준편차로 산출하였다. 4반복 측정된 결과, 정확도 (86.3 - 106.4) % , 정밀도 (0.7 - 4.2) %RSD로 나타났다.

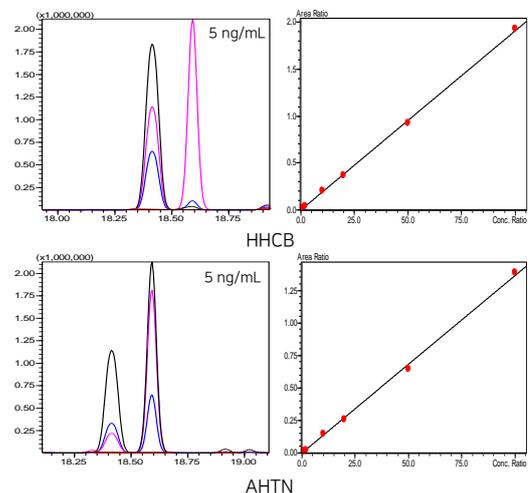


그림 4. HHCB, AHTN의 크로마토그램과 검량선

표 4. 인공 사향물질 15종과 Phenanthrene-d₁₀에 대한 Retention Time (RT), 검량선의 직선성, MDL, LOQ, 정확도 및 정밀도

Name	RT	검량선의 결정계수 (R ²)	MDL (ng/mL)	LOQ (µg/L)	정확도 (%)	정밀도 (%RSD)
DPMI	13.900	0.99	0.010	0.03	99.5	1.8
ONTE(Iso-E-super)	15.887	0.99	0.007	0.02	101.0	1.4
ADBI	16.453	0.99	0.006	0.02	88.3	1.3
AHMI	17.010	0.99	0.008	0.02	90.4	0.9
Cyclopentadecanolide	18.326	0.99	0.008	0.03	94.4	1.7
Muscone	18.409	0.99	0.010	0.03	106.4	1.2
ATII	18.409	0.99	0.020	0.07	99.8	4.2
HHCB	18.414	0.99	0.007	0.02	92.6	0.9
Musk xylene	18.565	0.99	0.003	0.01	95.1	0.8
AHTN	18.592	0.99	0.004	0.01	91.3	0.3
Musk moskene	19.003	0.99	0.009	0.03	86.3	2.1
Ambrettolide	19.879	0.99	0.006	0.02	87.6	1.3
Musk tibetene	20.032	0.99	0.006	0.02	88.6	1.0
Musk ketone	20.954	0.99	0.006	0.02	90.6	0.7
Etylenbrassyate	21.774	0.99	0.010	0.04	93.1	1.2
Phenanthrene-d ₁₀	17.333	-	-	-	-	-

■ 결론

본 뉴스레터는 수질 중 인공 사향물질인 Shimadzu GCMSTQ8050 NX를 이용하여 검량선의 직선성과 MDL 및 LOQ, 정확도 및 정밀도를 평가함으로써 분석 적용 가능성을 검토하였다. 인공 사향물질 15종의 성분에 대한 검량선의 결정계수 R²는 0.99 이상이었으며, MDL 및 LOQ는 각각 (0.003 - 0.020) ng/mL, (0.01 - 0.07) ng/mL으로 확인되었다. 정확도 및 정밀도는 각각 (86.3 - 106.4) % , % RSD (0.7 - 4.2)로 우수한 결과를 보였다. 이에 본 뉴스레터에서 제안하는 GC-MS/MS를 이용한 분석방법은 수질 중 인공사향 물질을 분석하는데 적합한 방법임을 확인하였다.

■ 참고문헌

- [1] 오존처리에 의한 수중의 인공 사향물질 제거특성, 한국환경공학회지, 73~78, 2012
- [2] 교반막대 추출법과 GC-MS/MS를 이용한 수중의 합성 향물질류 분석, 대한환경공학회지, 36(6), 387-395, 2014
- [3] 국내 하천수 및 하수처리장 유입방류수의 합성머스크화합물 오염실태 조사, 한국환경공학회, 821~826, 2011

