

SPE-LC-MS/MS에 의한 과불화화합물의 수질분석 - 고상추출법 비교를 중심으로 -

최재원[†] · 김정희 · 김용연 · 정팔진*

한국수자원공사 수돗물분석연구센터, *전북대학교 환경공학과

Development of an Analytical Method for the Determination of Perfluorinated Compounds by the Assays of Solid-phase Extraction and LC-MS/MS

Jae-won Choi[†], Jeong-hee Kim, Yong-yeon Kim, and Paul-jene Chung*

Water Analysis & Research Center, Korea Water Resources Corporation, Daejeon, Korea

*Division of Environmental & Chemical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Korea

Solid-phase extraction (SPE) was assayed in combination with liquid chromatography - tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for analysing perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluoro-7-methyloctanoic acid (PFOA-7methyl), perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorodecanesulfonate (PFDS) and perfluorodecanesulfinate (PFDSi) in raw water sample from drinking water treatment plants. Once, the optimization of MS/MS fragmentation analysis was carried out, sample extraction method was compared using the six SPE cartridges, and the determination of linearity, accuracy, precision and method detection limits (MDLs) were performed. SPE-LC-MS/MS method described enabled us to determine the target compounds at 0.2~2.4 ng/L levels. PFNA and PFOA-7methyl which have the same precursor and product ion mass showed chromatographic separation in the LC column. In sample extraction, adopting the washing fraction to remove interferences should be validated carefully. In SPE validation, HLB, 8B-S100-FCH and 8B-S100-FBJ is recommended, but some types of cartridge showed unreasonable high recoveries. Method blanks including field and reagent blank should be validated for real sample analysis to avoid the over-estimated values.

Key words : Perfluorinated compounds (PFCs), PFOS, PFOA, Solid-phase extraction (SPE), Liquid chromatograph-triple quadrupole mass spectrometer (LC-MS/MS), Water

1. 서 론

환경중에서 오랜 기간 잔류하면서 먹이 사슬을 거쳐 생체에 농축되어 독성영향을 일으키거나 대기중으로 확산하여 오염원이 없는 지역까지 미량으로 장거리 이동 후, 다시 주변환경의 생물 먹이사슬에서 농축되어 영향을 일으킬 우려가 있는 화학물질들은 잔류유기오염물질, 즉 persistent organic pollutants(POPs)로 명명되어 '스톡홀름협약' 등에서 12개 목록을 지정하여 국제

적으로 생산, 유통 및 사용 등에 대해 관리하고 있으며 우리나라도 2001년 10월 4일 가입하여 관리하고 있다.^{1,2)} POPs는 현재까지 독성과 생물농축, 대기를 통한 장거리 이동 및 퇴적물내 잔류와 관련한 시대별 오염 축적 특성 등과 관련된 이슈가^{3~5)} 연구되어 비교적 많은 결과들이 축적되어 있는 반면, 소수성이 큰 화합물로서 물환경에 직접 잔류로 인한 수질오염문제는 상대적으로 크게 문제되지 않았다.

과불소화합물(perfluorinated compounds, PFCs)은

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: choijw@kwater.or.kr

현재까지 알려진 POPs의 특성과는 달리 극성 및 비극성을 동시에 가진 물질로서 합성은 주로 두 가지 경로로 분류된다. 첫째로는 3M에서 주로 사용한 전기화학적 불소화과정(Electro Chemical Fluorination, ECF)을 통해 합성되는 perfluoroalkylsulfonate (PFAS) 그룹으로서 perfluorooctanesulfonyl fluoride (POSF)를 매개로 하는 4~13개의 탄소골격을 가진 화합물이다.^{6,7)} 이 중에서 대표적으로 알려진 화합물은 perfluorooctanesulfonate (PFOS)이며 8개의 탄소골격으로 이루어져 있다. 또한 POSF는 메틸또는 에틸아민과 반응하여 설펜아미드계의 N-alkylperfluorooctanesulfonamide (FOSA), N-methylperfluorooctanesulfonamide (N-MeFOSA), N-ethylperfluorooctanesulfonamide (N-EtFOSA) 등이 합성되며, FOSA는 에틸렌카보네이트등과 반응하여 아미도에탄올(N-alkylperfluorooctanesulfonamidoethanol)이 합성되며, N-methylperfluorooctanesulfonamidoethanol (N-MeFOSE), N-ethylperfluorooctanesulfonamidoethanol (N-EtFOSE) 등이 합성된다.^{8,9)} 이들은 사용과정에서 가수분해 등을 거쳐 PFOS의 형태로 잔류하므로 이에 대한 전구화합물이라 할 수 있다. 또한, perfluoroalkylcarbonyl fluoride를 매개로 하는 perfluoroalkylcarboxylate (PFCA)는 PFAS와 동일한 탄소골격 범위를 가지며 대표적인 화합물은 perfluorooctanoate (PFOA) 이다.¹⁰⁾ 둘째, DuPont에서 주로 개발된 것으로 알려진 텔로머화(telomerization)로서 불소화에틸렌 단량체(monomer perfluoroethylene)와 과불화알킬요드(perfluoroalkyl iodides)를 기본으로 하여 알킬사슬을 형성하고 telomer A라고 하는 $F(CF_2CF_2)_nI$ 화합물을 합성하여 PFOA를 비롯한 플로로텔로머 올레핀(fluorotelomer olefin, FTO), 플로로텔로머 알콜(fluorotelomer alcohol, FTOH), 아크릴레이트(acrylate monomer) 등을 합성하는 경로이다.¹¹⁾ 이들 PFCs의 화학구조에서 알 수 있는 것처럼 소수성과 친수성기를 동시에 가지므로 인해 물(방수)과 기름(방오) 등에 의한 오염을 방지하는 표면처리제로서 주로 이용되어 야외용품, 패스트푸드 포장재에 널리 사용되었다.¹²⁾ 그 외에도 PFCs는 절연제, 계면활성제, 프라이팬, 농약, 소방제품, 반도체 공정에 사용되었으며 이러한 제품의 유통, 사용, 재활용 등 다양한 경로를 통해 환경중으로 유입하였다.¹³⁾

지금까지 실험동물, 역학조사 등을 통해 알려진 PFCs의 만성적 생체영향으로는 간독성, 면역독성, 신경독성, 행동장애, 발생학적 영향 등이 있으며 간, 췌장,

정소, 흉성, 갑상선 등에서 종양이 보고되었으나 유전독성의 증거는 보고 사례가 없다.¹⁴⁾ 주로 구강과 호흡을 통해 체내로 들어온 PFCs는 혈액과 간장의 단백질과 결합한 형태로 잔류하며 대사적 분해가 확실치 않고 분해를 통한 배설은 매우 더딘 것으로 알려져 있으며 체내 반감기의 경우, PFOA는 수일(생쥐, 랫)~4.4년(인체), PFOS는 랫 7.5일, 원숭이 200일, 인체 8.7년으로 알려져 있다.^{14,15)}

PFCs의 인체노출은 60년대 후반부터 시작되었으나, 대부분의 정보들은 최근에 보고되고 있다. 특히, 기기분석방법은 90년대 후반부터 MS/MS의 기술이 진보하여 감도가 획기적으로 향상되었으며 시료의 전처리 방법 개선과 더불어 PFCs에 의한 환경오염사례가 밝혀지기 시작하였다. 특히 2001년 Giesy와 Kannan에 의해 글로벌 규모의 야생동물 모니터링 결과를 통해 PFCs의 생물농축과 극지방에 이르는 광범위한 오염이 밝혀졌고 연이어 미국, 캐나다, 일본을 중심으로 모니터링 결과들이 학계에 보고되었다.^{13,16,17)} 한편, 물환경오염과 관련하여 PFCs의 극성기를 갖는 특성에 기인한 수계 유입과 지하수 오염,^{18,19)} 음용을 통한 인체노출,²⁰⁾ 수처리 과정에서 고분자 화합물의 분해를 통한 PFOS, PFOA등의 생성²¹⁾ 등, 연구범위가 확산되고 있으며, PFCs 제조공장 근처의 지하수 오염사고 이래, 미국, 일본, 독일 등에서 오염지역 주변의 하천수, 해수 및 음용수에 대한 모니터링 결과가 보고되었다.^{22~25)} 국내에서는 PFOA에 대해 2003~2004년에 일반인의 혈중 농도측정 사례가 있으며 평균치로 각각 남성 35.5 ng/mL, 여성 88.1 ng/mL이 검출되어 조사대상 9개국 중에서 최상위에 속하는 것으로 보고되어 있다.²⁶⁾ 또한 국내 연안 및 담수역에 대한 6종의 PFCs 모니터링 사례를 보면 시화, 광양만, 부산연안 및 울산항 등의 퇴적물 및 수질에서 검출이 확인되었고 전반적인 농도 범위는 각각 낮은 ng/g, ng/L에서 잔류하는 것으로 나타났다. 그러나 시화호로 유입하는 하천수의 경우 최고 628 ng/L, 추정 유입부하량은 58 kg/day를 초과하는 것으로 나타나¹²⁾ 국내의 물환경에 대한 과불화 화합물에 대한 실태조사 및 오염지역에 대한 저감대책이 필요하다.

PFCs를 분석하기 위하여 초기에는 설펜아미드, 알콜계 화합물에 대해 GC와 GC-MS를 이용한 시도가 있었으나, LC-FLD 검토 등을 거쳐 현재는 전자분무이온화 방식(electrospray ionization)을 적용한 LC-ESI-MS가 적합한 방법으로 정착되었으며²⁷⁾ 특히 미량분석

시 감도와 선택성 측면에서 삼중사중극자 질량분석장치인 MS/MS가 최적의 결과를 제공하고 있다. 수질분석을 위한 PFCs 전처리 방법은 고상추출방법(solid-phase extraction, SPE)이 가장 많이 검토되었으며 문헌에서 가장 많이 사용되고 있는 제품은 Water사의 HLB 등으로 파악되고 있다. 따라서 물시료 분석을 위한 PFCs 미량분석은 고상추출방법과 함께 LC-MS/MS로 측정하는 것이 최근의 추세이다.

본 연구는 지금까지 문헌에서 잔류성, 생체영향, 그리고 환경분포 측면에서 가장 많이 연구된 PFCs 중에서 PFOS를 비롯한 알킬설폰네이트인 PFDS, 알킬설폰네이트인 PFOSi와 알킬카르복실레이트로서 가장 중요한 PFOA와 동계열 화합물인 PFNA, PFDA 등을 대상으로 LC-MS/MS의 다중반응모니터링 방식(MRM)을 최적화하고 물시료 전처리를 위하여 많이 사용되고 있는 SPE의 종류들을 비교하여 최적의 과불화화합물 분석방법을 정립하는 것을 목적으로 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

본 연구에서 동시분석방법 검토에 적용한 PFCs는 잔류성, 생체영향 등 환경오염물질로 보고된 PFOA, PFOS 외에 이들과 유사구조를 가진 이성체 또는 유사 화합물로서 perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluoro-7-methyloctanoic acid (PFOA-7methyl) 등의 과불화카복시산과 perfluorodecanesulfonate (PFDS) 및 perfluorodecanesulfinate (PFDSi) 등의 설폰산, 설폰산 등 총 7종을 대상으로 선정, Wellington Laboratories (Guelph,

Ontario, Canada)에서 각각 50 µg/mL (MeOH)의 농도를 구입하였다. 또한 정성·정량에 사용할 내부표준물질은 각 계열을 대표할 수 있는 화합물로서 탄소동위원소 ¹³C을 사용한 ¹³C-PFOA, ¹³C-PFDA, ¹³C-PFOS, ¹³C-PFOSi 4종을 동일 회사로부터 각각 50 µg/mL (MeOH)의 농도를 구입하였다. 이들 표준물질과 내부표준물질의 화학구조, 분자량 등의 정보를 Table 1 및 Fig. 1에 요약하였다.

전처리 비교에 사용한 SPE 장치는 WATSON MARLOW (CA, USA)의 205U 모델을 사용하였고, 고상추출 카트리지는 Waters사(MA, USA)의 스티렌디비닐벤젠계 역상폴리머 제품인 HLB (6 mL, 200 mg)와 유사한 성상을 갖는 Phenomenex사(CA, USA)의 스티렌디비닐벤젠계 역상폴리머 제품인 8B-S100-FCH (6 mL, 200 mg)와 8B-S100-FBJ (3 mL, 200 mg) 및 실리카 제품인 8B-S012-HCH (6 mL, 500 mg), 이온교환 제품인 8B-S029-FCH (강-양이온교환, 6 mL, 200 mg)와 8B-S035-FCH (약-양이온교환, 6 mL, 200 mg)를 사용하였다. 메탄올 등 유기용매는 JT Baker (Phillipsburg, NJ, USA)의 HPLC grade를 사용하였다.

2.2. 표준물질의 희석 및 조제

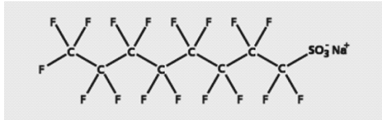
7종의 표준물질은 최초 농도 50 µg/mL을 메탄올을 이용하여 1차 0.25 µg/mL 및 2차 0.025 µg/mL으로 희석하고 혼합내부표준물질은 1차 혼합표준물질을 0.25 µg/mL으로 제조하였다. 다음으로 2차 표준물질과 1차 혼합내부표준물질을 이용하여 분석용 바이알에 표준물질과 혼합내부표준물질을 각각 0.002~0.04 mL 및 0.2 mL씩 넣고 1 mL의 잔량에 해당하는 메탄올을 첨가하

Table 1. Chemical formula and molecular weights of target PFCs

PFC category	Individual Compounds	Chemical Formula	Molecular weight
Perfluoroalkylcarboxylate	PFOA	C ₇ F ₁₅ COOH	414
	PFOA-7methyl	C ₈ F ₁₇ COOH	464
	PFNA	C ₈ F ₁₇ COOH	464
	PFDA	C ₉ F ₁₉ COOH	514
Internal standards	1,2,3,4- ¹³ C ₄ -PFOA	¹³ C ₄ ¹² C ₃ F ₁₅ COOH	418
	1,2- ¹³ C ₂ -PFDA	¹³ C ₂ ¹² C ₇ F ₁₉ COOH	504
Perfluoroalkylsulfonate	PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃ ⁻	499
	PFDS	C ₉ F ₁₉ SO ₃ ⁻	599
Internal standards	1,2,3,4- ¹³ C ₄ -PFOS	¹³ C ₄ ¹² C ₄ F ₁₇ SO ₃ ⁻	503
Perfluoroalkylsulfinate	PFDSi	C ₈ F ₁₇ SO ₂ ⁻	583
Internal standards	1,2,3,4- ¹³ C ₄ -PFOSi	¹³ C ₄ ¹² C ₄ F ₁₉ SO ₂ ⁻	487

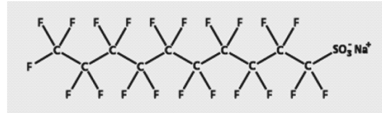
✓ PFOS

Perfluorooctanesulfonate



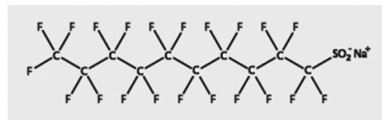
✓ PFDS

Perfluorodecane sulfonate



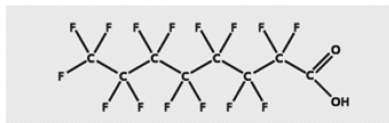
✓ PFDSi

Perfluorodecane sulfinate



✓ PFOA

Perfluorooctanoic acid



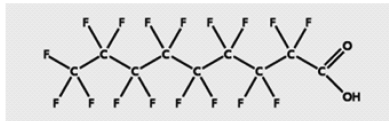
✓ PFOA-7methyl

Perfluoro-7-methyloctanoic acid



✓ PFNA

Perfluorononanoic acid



Surrogates

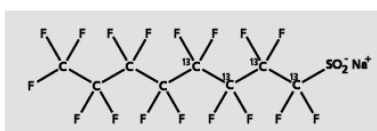
✓ MPFOS [1,2,3,4-¹³C₄]

Perfluorooctanesulfonate



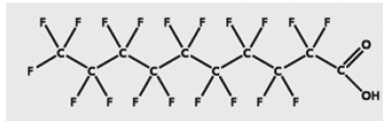
✓ MPFOSi [1,2,3,4-¹³C₄]

Perfluorooctanesulfinate



✓ PFDA

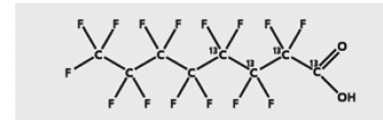
Perfluorodecanoic acid



Surrogates

✓ MPFOA [1,2,3,4-¹³C₄]

Perfluorooctanoic acid



✓ MPFDA [1,2-¹³C₂]

Perfluorodecanoic acid

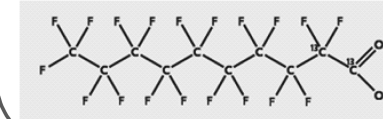


Fig. 1. Chemical structures of the target PFCs.

여 표준물질 검량선을 각각 0.05~5 ng/mL (혼합내부표준물질은 5 ng/mL) 범위로 제작하였다.

2.3. 고상추출의 분획검토

고상추출 방법 적용 시 하천수, 배출수 등에 포함된

방해물질을 제거하기 위해 조(2008),¹²⁾ Kannan²⁸⁾은 40% 전후의 메탄올/물을 사용하여 세척용 분획을 검토하였다. 본 연구는 정수장 유입원수에 대한 방해물질 제거용 분획의 적용성을 검토하기 위하여 고상추출 시 대상 PFCs를 포함하지 않는 것으로 확인한 6 지점의

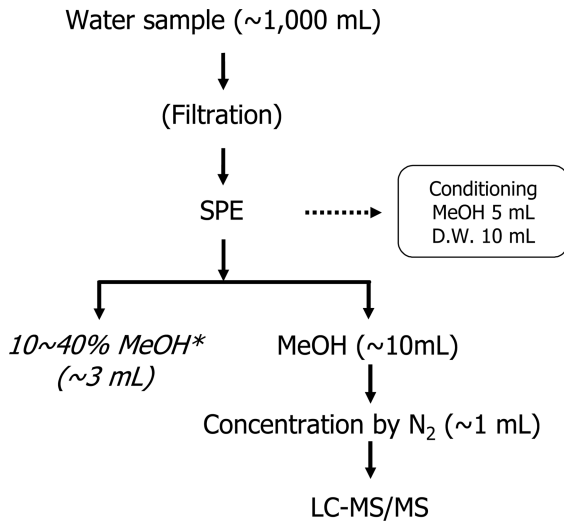


Fig. 2. Suggested extraction procedures for water sample (*: preliminary check for washing fraction is carefully needed).

원수 시료 각 1 L에 혼합표준물질 및 내부표준물질을 첨가한 후, HLB 카트리지를 사용하여 7종의 PFCs 분획별 용출여부를 조사하였다. 분석에 사용한 전처리 순서는 Fig. 2에 요약하였고 SPE 컨디셔닝은 메탄올 5 mL, 증류수 5 mL(2회) 순으로 진행하였고, 세척용 분획으로서 10% 메탄올 3 mL, 분석용 분획은 메탄올 10 mL을 각각 용출하였다. 고상추출장치의 가압은 컨디셔닝, 시료, 추출용매 단계별로 각각 30, 35, 15 rpm에서 실시하였다. 각 분획은 Turvo Vap에서 1 mL까지 농축하고 LC-MS/MS로 측정하였다.

2.4. 고상추출의 종류비교

고상추출방법 최적화를 위하여 2.3에서 사용한 HLB를 비롯한 6종의 고상추출 카트리지를 이용하여 전처리 방법간의 회수율을 비교하였다. SPE 비교에 사용한 카트리는 2.1에서 언급한 것과 같이 역상폴리머 계열의 HLB, 8B-S100-FCH, 8B-S100-FBJ, 실리카 계열의 8B-S012-HCH, 이온교환 계열인 8B-S029-FCH와 8B-S035-FCH를 사용하였다. 컨디셔닝, 추출조작 및 기기분석은 2.3에서 정립한 동일조건으로 실시하였다.

2.5. 기기분석

HPLC는 Agilent Technologies사(Santa Clara, CA, USA)의 1200 series와 질량분석장치는 Applied Biosystems사(Foster City, CA, USA)의 삼중사중극자

Table 2. LC-MS/MS conditions for peak separation and identification

Condition for HPLC (Agilent Technologies, CA, USA)	
Instrument	Agilent 1200SL
Column	Thermo Betasil C18, 2.1 mm × 100 mm, 5 μm
Injection volume	5 μL
Flow rate	0.2 mL/min
Mobile phase	ACN(A): 10 mM Ammonium acetate/Water(B)
Gradient	5 min(Equi) A : B = 35 : 65 0.5 min A : B = 60 : 40 15 min A : B = 80 : 40
Oven temp.	Room Temp
Condition for MS/MS (Applied Biosystems, CA, USA)	
Instrument	API 4000
Ionization	ESI
Polarity	negative
Scan type	MRM (multiple reaction monitoring)
Spraying gas	N ₂ (60 psi)
Heating/Drying gas	N ₂ (70 psi, 400°C)
Ion spray	1500 V
CAD gas	N ₂ , 1.03 × 10 ¹⁵ molecules/cm ²

방식인 API 4000을 이용하여 대상물질을 측정하였으며 LC에 장착한 컬럼은 Thermo사(Waltham, MA, USA)의 Betasil C18 (2.1 mm × 100 mm, 5 μm)이었다. 이동상은 10 mM 암모늄아세테이트/물과 아세토니트릴 두 종류를 사용하였으며, 표준물질과 시료의 주입량은 5 μL로 설정하였다. 검출에 사용한 질량분석장치는 전자분무이온화 방식(electro spray ionization, ESI)에서 네거티브 모드로 측정하였으며 LC-MS/MS의 상세 분석조건은 Table 2에 나타내었다. 첨가시료를 포함한 시료의 정성 및 정량은 내부표준법을 이용하였다.

2.6. QA/QC

문헌에서 보고하고 있는 분석환경에서 테플론 제품 사용에 따른 계통오염^{29,30)}을 검토하기 위해 대상물질이 검출되지 않은 증류수 3개를 공시료용 매트릭스로 사용하여 추출에서 기기분석까지의 과정에서 검출여부를 검토하였고, 실험실의 수돗물에 5 ng/L의 농도로 첨가한 것과 첨가하지 않은 시료와의 측정결과를 비교하여 저농도 시료분석의 적합성 검토를 통해 시료용기, 카트리지와 분석장치에 계통오염이 없음을 확인 후, 측정

3. 결과 및 고찰

3.1. LC-MS/MS 분석조건의 최적화

본 연구에서는 대상화합물에 대해 삼중사중극자 질량분석장치(MS/MS)에서 적용한 다중반응모니터링(multiple reaction monitoring, MRM)을 적용하였으며, MRM 적용 시 과불화화합물의 특징은 분자에서 한개의 수소가 해리된 $[M-H]^-$ 구조를 가지는 점이다. 이들을 전구이온(precursor ion)으로 설정하고 해리에너지를 가하여 생성하는 생성이온(product ion)을 Table 3에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 PFOA 등 과불화카르복시산의 구조에서 얻어지는 MRM의 특징은 분자에서 COOH가 떨어져나간 후 음이온화된 것이 가장 큰 세기를 가지며 PFOA의 경우, m/z 369가 $[M-COOH]^-$ 에 해당하며 그 외에도 m/z 219, 169, 119 등이 특징적인 조각이온으로 관찰되었다. PFOA-7methyl과 PFNA는 동일한 전구이온과 생성이온을 가지므로 LC에서의 분리가 필요하다. 또한 과불화설폰산은 FSO_3^- (m/z 99) 또는 SO_3^- (m/z 80)의 세기가 가장 크고 설폰산의 경우, SO_2 가 떨어져나간 조각이온인 m/z 519

Table 3. Optimized multiple reaction monitoring mode for the PCFs

Compound	Precursor Ion	Product Ion
PFOA	413	369
PFOA-7methyl	463	419
PFNA	463	419
PFDA	513	469
PFOS	499	99
PFDS	599	99
PFDSi	583	519
$^{13}C_4$ -PFOA	417	372
$^{13}C_2$ -PFDA	515	470
$^{13}C_4$ -PFOS	503	99
$^{13}C_4$ -PFOSi	487	423

이 가장 큰 것으로 나타났다. 대상 과불화화합물의 혼합표준물질 크로마토그램 및 개별 화합물에 대한 추출이온을 Fig. 3에 나타내었다. 대상화합물은 11분 이내에 모두 검출되었으며 MRM에 의한 선택이온의 차이를 이용하여 방해성분의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 또한 동일한 전구, 생성이온을 가지는 PFOA-7methyl과 PFNA는 LC 컬럼에서 분리된 것으로 확인하였다.

위에서 검토한 기기조건을 이용하여 검량곡선을 작성하였으며 0.05~10 ng/mL 범위에서 7회 측정하여 직선성 및 상관계수를 산출한 결과를 Table 4에 나타내었다. 본 연구에서 사용한 LC-MS/MS는 0.05 ng/mL (5 μ L 주입) 이상의 농도에서 직선성이 유효한 것으로 판단되었으며 검량곡선의 상관계수는 0.9986~1.0000로 나타났으며 0.1 ng/mL를 이용하여 산출한 장치검출한계는 0.02~0.03 ng, 상대표준편차는 9% 이내로 매우 낮은 범위에서 표준물질의 측정이 가능한 것으로 나타났다.

3.2. 고상추출방법의 최적화

문헌에서 많이 사용하고 있는 HLB 카트리지를 사용하여 고상추출 분획간의 회수율을 비교한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 시험에 사용한 시료는 사전에 대상 PFCs를 포함하지 않는 것으로 확인한 6 지점의 원수 시료 각 1 L에 혼합표준물질 및 내부표준물질을 각각 5, 10 ng/mL 첨가하여 Fig. 2와 같은 순서에 따라 컨디셔닝, 시료여과 및 용출을 실시하고 기기분석하였다. 측정결과 전체 평균 회수율의 범위는 74.5~90%로 나타났다. 세척용 분획에서는 모든 PFCs가 0.1% 이하였다. 먹는 물 시료를 제외하고 해수, 하천수, 폐수 등의 분석사례에서 시료의 종류와 성상에 따라 1~40% 범위의 메탄올/물로 세척용 분획을 적용^{12,28)}하고 있으나 카트리지의 종류에 따라 표준물질을 이용한 회수율

Table 4. Calibration curves of the PFCs (0.05~10 ng/mL)

Compounds	Ion transition	Retention time	$y = ax + b$ (r^2)
PFOA	413>369	5.30	$y=0.478x+0.0135$ (0.9998)
PFOA-7methyl	463>419	5.94	$y=0.131x-0.00113$ (0.9994)
PFNA	463>419	6.17	$y=0.182x+0.00108$ (0.9997)
PFDA	513>469	7.04	$y=0.385x-0.0143$ (0.9987)
PFOS	499>99	7.84	$y=0.0603x+0.0031$ (0.9996)
PFDS	599>99	10.29	$y=0.0294x+0.00343$ (0.9980)
PFDSi	583>519	8.47	$y=0.264x+0.00723$ (1.0000)*

(*: standard no. 6 is excluded)

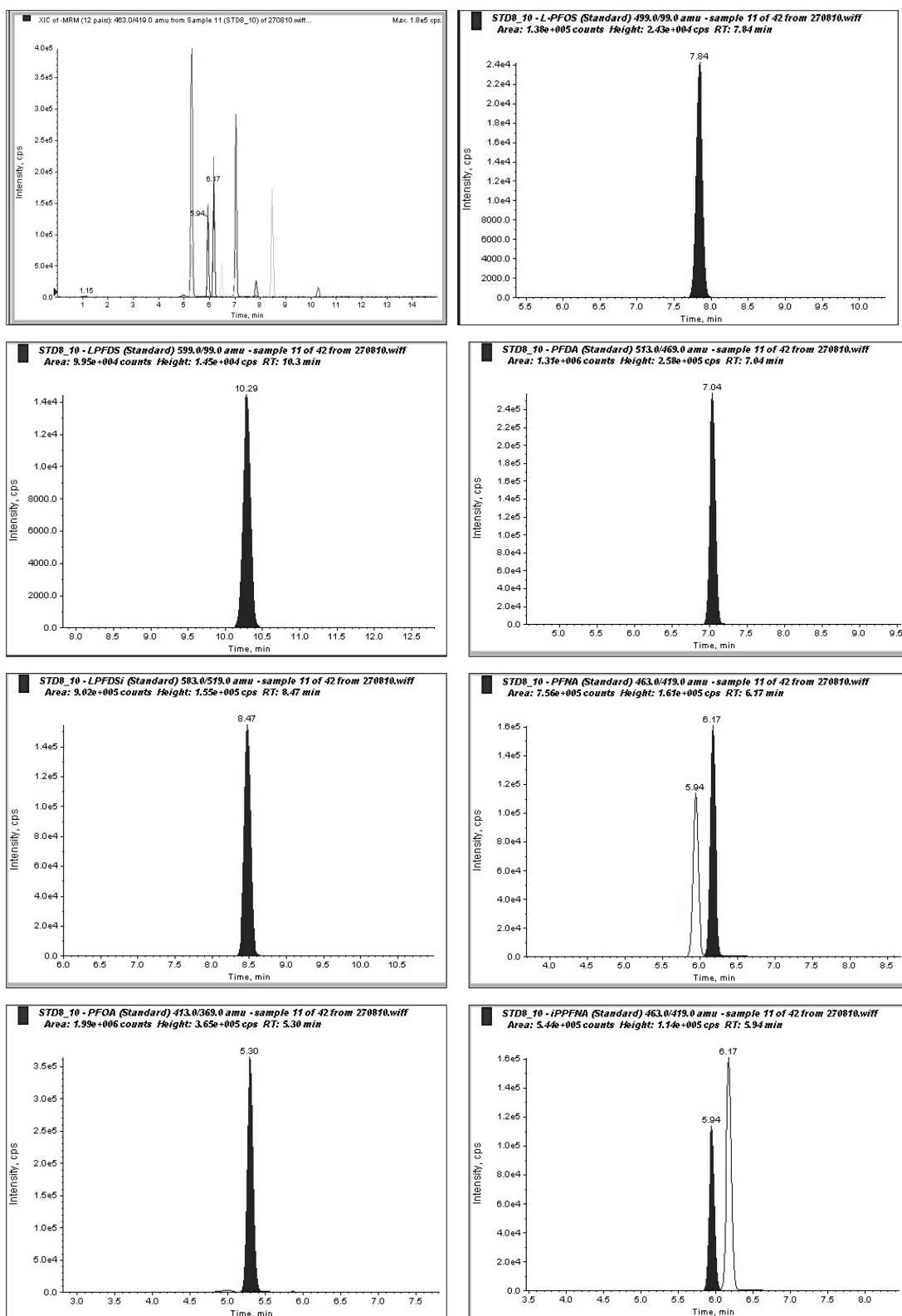


Fig. 3. MRM chromatogram of PFCs.

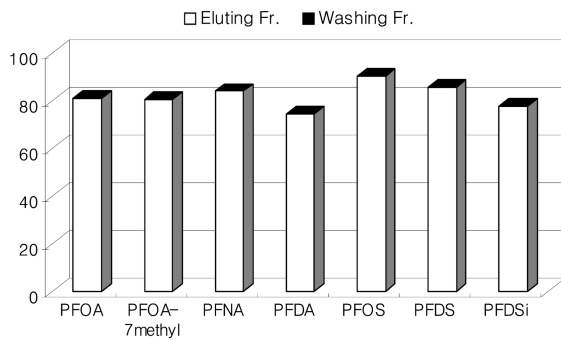


Fig. 4. Average recoveries of spiked PFCs between washing fraction by 10% MeOH and eluting fraction with MeOH (n=6).

확인이 반드시 필요하다. 본 연구에서는 정수장의 원수와 정수를 검토대상으로 하였고, 원수의 세척 분획에서도 크로마토그램에 영향을 주는 방해물질의 영향은 거의 없는 것으로 나타나 실질적인 제 1분획은 분석시간 단축 측면을 고려할 때 생략 가능한 것으로 판단되었다.

한편, PFCs가 검출되지 않은 증류수를 사용하여 6종의 SPE 카트리지에 기지농도의 혼합표준물질 및 내부표준물질을 첨가하고 동일한 조건으로 전처리하여 회수율을 측정한 결과를 Table 5에 나타내었다. 역상폴리머 계열인 HLB는 7종의 PFCs에 대한 회수율이 80~106%로 양호하였으며 타 문헌에서 보고한 범위와 동등한 수준인 것으로 나타났다. 동일한 계열의 충전제를 사용한 것으로 생각되는 8B-S100-FCH와 8B-S100-FBJ의 회수율은 각각 83~114%, 80~117%로서 과불화화합물에 적용가능한 범위인 것으로 판단하였다.

그 외에 검토한 실리카 계열의 8B-S012-HCH, 이온교환 계열인 8B-S029-FCH와 8B-S035-FCH의 회수율은 대부분 100%를 훨씬 초과하여 비정상적인 범위를 보였으며 PFOS는 8B-S012-HCH와 8B-S029-FCH에서 방해물질의 영향으로 정량이 불가능하여 PFCs 측정으로 사용이 곤란한 것으로 판단되었다. 이러한 결과로부터 일부 SPE의 충전재질이 PFCs 등에 오염되어 있을 가능성이 시사되었다. 기존의 연구사례에서 PFCs의 측정 시 주의 사항으로 지적되고 있는 테플론 폴리머 재질의 부분적 사용으로 인한 LC-MS의 라인, 전처리 기구, 바이알 셉텀 등의 오염²⁸⁻³⁰과 함께 SPE의 재질 오염도 사전 검토가 필요하다고 사료된다. 부가적으로 테플론 폴리머 재질은 실험실 환경외에도 일상생활에서 광범위하게 사용하고 있으므로 시료분석시의 정도 관리에 시료채취, 실내 전처리, 시약 등에 대한 공시료 데이터 관리와 대상물질의 흡착을 피하기 위해 초차 채취병을 폴리프로필렌 재질로 교체하는 사항도 병행할 필요가 있다.

3.3. 분석방법의 유효성 평가

본 연구에서 검토한 시료의 전처리 방법과 기기분석법을 이용하여 PFCs 정수장의 원·정수 모니터링 시약 1L의 시료양을 가정한 저농도 범위에서 분석방법의 유효성을 검토하였다.

폴리프로필렌 용기에 대상물질을 포함하지 않은 것으로 확인한 원수(n=3), 실험실내 수돗물(n=3)에 혼합표준물질 및 내부표준물질을 각각 5 ng, 10 ng을 주입하고 3.1 및 3.2에 따라 전처리와 기기분석을 실시하였으며 HLB카트리지를 사용, 세척용 분획없이 메탄올로

Table 5. Recoveries of solid-phase extraction assays (spiked volume : 5.0 ng/L, parenthesis indicates measured concentrations)

SPE	PFOA	PFNA	PFOA 7methyl	PFDA	PFOS	PFDS	PFDSi
HLB	99 (4.9)	81 (4.0)	80 (4.0)	96 (4.8)	106 (5.3)	94 (4.7)	104 (5.2)
8B-S100-FCH	100 (5.0)	83 (4.2)	85 (4.2)	104 (5.2)	95 (4.8)	97 (4.9)	114 (5.7)
8B-S012-HCH	502 (25.1)	834 (41.7)	758 (37.9)	64 (3.2)	NA*	1170 (58.5)	960 (48.0)
8B-S029-FCH	4020 (201)	3100 (155)	2340 (117)	524 (26.2)	NA*	224 (11.2)	878 (43.9)
8B-S100-FBJ	116 (5.8)	87 (4.4)	80 (4.0)	108 (5.4)	117 (5.8)	96 (4.8)	117 (5.8)
8B-S035-FCH	102 (5.1)	195 (9.8)	137 (6.9)	102 (5.1)	109 (5.5)	626 (31.3)	482 (24.1)

* NA : not analysed

Table 6. Summary of the method validation including accuracy, precision and method detection limits with spiking test for raw and tap water.

Compound	Raw (n=3)				Tap (n=3)			
	Meas. Conc. (ng/L)	Accuracy	Precision	MDL* (ng/L)	Meas. Conc. (ng/L)	Accuracy	Precision	MDL* (ng/L)
PFOA	5.83	117	5.7	1.0	5.80	116	10.7	1.9
PFOA-7methyl	5.07	101	15.2	2.4	5.10	102	12.0	1.9
PFNA	5.11	102	12.9	2.1	5.45	109	12.7	2.2
PFDA	5.64	113	1.0	0.2	5.51	110	1.2	0.2
PFOS	6.14	123	1.0	0.2	5.88	118	6.1	1.1
PFDS	5.17	103	6.2	1.0	5.45	109	6.2	1.1
PFDSi	5.47	109	10.3	1.8	5.90	118	3.4	0.6

* MDL : method detection limit, MDL = S.D. * t = SD * 3.14 (n=10, 1-a=0.99).

추출하였고 공시료는 3.2의 검토사항과 중복되어 생략하였다. 원수 및 수도물에 대한 측정결과는 평균치로 측정값, 정확도, 정밀도, 방법검출한계(MDL) 순서로 Table 6에 요약하였다. 분석방법의 정확도는 원수, 수도물 별로 각각 101~123%, 102~118%로 나타났으며 3.2에서 검토한 것보다 양호한 것으로 나타났다. 또한 정밀도는 원수, 수도물 구별없이 대부분 10% 이내의 범위였으나 PFOA-7methyl과 PFNA는 공통적으로 높은 경향이였으며 일부의 원인으로서 시료의 반복측정 횟수가 적은 것과 공존물질의 영향에 기인하는 것으로 판단되었다. 방법검출한계는 원수, 수도물 별로 각각 0.2~2.4 ng/L, 0.2~2.2 ng/L로 산출되었으며 이는 타 문헌에서 보고하는 수준과 유사한 것으로 판단되었다. 다만, 수도물 모니터링의 경우 저농도 표준물질을 이용한 신호대 잡음비(S/N)를 기준으로 0.1 ng/L 전후의 방법검출한계를 요구하는 데이터도 보고³⁾되고 있으므로 본 방법을 정수와 수도물에 적용 시에 보다 낮은 농도의 첨가·회수 결과를 검토할 필요가 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 7종류의 주요 과불화화합물(PFCs)에 대한 수질분석을 목적으로 고상추출 카트리지의 종류별 비교를 중심으로 SPE-LC-MS/MS 측정방법을 정립하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. LC-MS/MS에서 MRM 방식을 이용한 동시분석 조건을 검토한 결과, 11분 이내의 분석시간에 방해이온의 영향을 받지 않고 동시분석이 가능하였다. 검량곡선

을 0.01~10 ng/mL 범위에서 검토한 결과, 직선성의 상관계수는 0.9986~1.0000, 장치검출한계는 0.02~0.03 ng, 상대표준편차는 9% 이내로 나타났다.

2. HLB 카트리지를 사용하여 고상추출 분획간의 회수율을 비교한 결과, 전체 평균 회수율의 범위는 74.5~90%, 세척용 분획에서는 모든 PFCs가 0.1% 이하로 나타났으며 정수장으로 유입하는 원수와 정수 중의 매트릭스 영향이 미미함을 고려하면 메탄올을 이용한 단일분획이 적절한 것으로 판단되었다.

3. 시료의 전처리 방법 최적화를 위해 6종의 SPE 카트리지를 이용하여 전처리 방법간의 회수율을 비교한 결과, HLB (80~106%), 8B-S100-FCH (83~114%), 8B-S100-FBJ (80~117%)에서 안정적인 회수율을 보여 전처리에 적합한 것으로 나타났으며 SPE 종류에 따른 PFCs 오염가능성이 시사되어 분석환경의 오염과 관련한 정도관리가 중요한 것으로 판단되었다.

4. 원수와 실내 수도물을 매트릭스로 이용하여 본 연구에서 정립한 분석방법의 유효성을 검토한 결과, 각각의 정확도는 101~123%, 102~118%, 정밀도는 PFOA-7methyl과 PFNA를 제외하고 10% 이내를 만족하였다. MDL은 원·정수별로 각각 0.2~2.4 ng/L, 0.2~2.2 ng/L로 산출되었으며 이는 대부분의 문헌에서 검출되는 저농도 범위의 시료에 적용이 가능한 범위로 나타났다.

5. 과불소화합물은 외국의 경우 원수 및 수도물에서 검출사례가 있으며 기존의 수처리 공정에서 제거가 용이하지 않은 물질로 보고되고 있으므로, 향후 본 연구에서 정립한 방법으로 PFCs의 정수장내 거동을 규명하는 연구가 진행되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국수자원공사 수자원연구원 수돗물분석 연구센터에서 수행되었음(과제번호 : KIWE-WARC-07-01).

참고문헌

1. <http://www.chem.unep.ch/pops/>(2008. 2-May) "Assessment of Existing Capacity and Capacity Building Needs to Analyze POPs in Developing Countries".
2. 임영욱, 김호현, 이준상, 이재영, 노영만, *대한환경공학회 춘계공동학술대회*, 2007, 264.
3. R. Lohmann, K. Breivik, J. Dachs, D Muir, *Environmental Pollution*, **2007**, 150, 150-165.
4. F. Wania, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37(7), 1344-1351.
5. Y.S. Kim, H. Eun, H.S. Cho, K.S. Kim, E. Watanabe, K. Baba, T. Katase, *J. Hazardous Materials*, **2008**, 154, 756-765.
6. H.J. Lehmler, *Chemosphere* **2005**, 58, 1471-1496.
7. 3M. Sulfonated Perfluorochemicals in the environment: sources, dispersion, fate and effects. *U.S. EPA public docket* AR226-0620. 1-3-2000.
8. E. Kissa, Fluorinated surfactants and repellents; Marcel Dekker: New York, 2001.
9. 3M. Fluorochemical use, distribution and release overview. *U.S. EPA public docket* AR226-0550. 26-5-1999.
10. 3M. Environmental, health and safety measures relating to perfluorooctanoic acid and its salts (PFOA). *U.S. EPA EDocket* OPPTS2003-0012-0007. 2003. Washington, DC.
11. K. Prevedouros, I.T. Cousins, R.C. Buck, S.H. Korzeniowski, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 32-44.
12. 조찬래, 박사학위논문, 전남대학교, 2008.
13. J.P. Giesy, K. Kannan, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1339-1342.
14. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), Environment Directorate, and Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology. Co-operation on existing chemicals, Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. 21-11-2002.
15. N. Kudo, Y. Kawashima, *J. Toxicol. Sci.* **2003**, 28, 49-57.
16. K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Oehme, S. Focardi, J. P. Giesy, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 3210-3216.
17. K. Kannan, J.W. Choi, N. Iseki, K. Senthilkumar, D.H. Kim, J.P. Giesy, *Chemosphere* **2002**, 49, 225-231.
18. M.M. Schultz, C.P. Higgins, C.A. Huset, R.G. Luthy, D.F. Barofsky, J.A. Field. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 7350-7357.
19. <http://www.ewg.org/node/8735> (2008. 02-May), "DuPont Hid Teflon Pollution For Decades".
20. E.A. Emmett, F.S. Shofer, H. Zhang, D. Freeman, C. Desai, L.M. Shaw, *J. Occup. Environ. Med.* **2006**, 48, 759-770.
21. E. Sinclair, K. Kannan, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 1408-1414.
22. B. Boulanger, J. Vargo, J. L. Schnoor, K.C. Hornbuckle, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 4064-4070.
23. S. Taniyasu, K. Kannan, Y. Horii, N. Hanari, N. Yamashita, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 2634-2639.
24. N. Saito, K. Harada, K. Inoue, K. Sasaki, T. Yoshinaga, A. Koizumi, *J. Occup. Health* **2004**, 46, 49-59.
25. D. Skutlarek, M. Exner, H. Farber, *Environ Sci Pollut Res*, **2006** 13(5), 299-307.
26. <http://news.naver.com> (2004. 19-July), "환경오염물질 한국인서 가장 많이 검출".
27. G.W. Olsen, J.M. Burris, J.H. Mandel, L.R. Zobel, *J. Occup. Environ. Med.* **1999**, 41, 799-806.
28. K. Kannan, personal communication.
29. N. Yamashita, K. Kannan, S. Taniyasu, Y. Horii, T. Okazawa, G. Petrick, T. Gamo, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 5522-5528.
30. J.W. Martin, K. Kannan, U. Berger, P. de Voogt, J. Field, J. Franklin, J.P. Giesy, T. Harner, D.C. Muir, B. Scott, M. Kaiser, U. Jarnberg, K.C. Jones, S.A. Mabury, H. Schroeder, M. Simcik, C. Sottani, B. van Bavel, A. Karrman, G. Lindstrom, S. van Leeuwen, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38 (13), 248A-255A.
31. S. Tanaka, S. Fujii, N.P.H. Lien, M. Nozoe, H. Fukagawa, W. Wirojanagud, A. Anton, G. Lindstrom, *Organohalogen Compd.* **2006**, 68, 527-530.