

오비트랩 방식의 액체크로마토그래피 고분해능 정밀질량 분석방법을 적용한 수질 트리아진계 화합물의 미량분석방법

최재원[†]

K water 수질분석연구센터

Analysis of Triazines in Water using Orbitrap High Resolution and Accurate Mass Spectrometer

Jaewon Choi[†]

Water Analysis & Research Center, K water, Daejeon 306-711, Korea

Received November 13, 2012/Revised December 21, 2012/Accepted December 31, 2012

Full scanning technology by high resolution and accurate mass spectrometer (HRAM) is one of most advanced methodology for identification and quantification of organic compounds. In this study, column switching technique based online preconcentration method was combined with high resolution full scan mass spectrometer to measure triazine pesticides in water. After parameter optimization of online preconcentration, 1 mL volume of filtered sample was used. For instrumental analysis, electrospray ionization (ESI) and orbitrap mass spectrometer with 100~600 amu scan range at 50,000 resolving power was tested. By this approach, available mass accuracy below 2.7 ppm (parts per million of monoisotopic mass), calibration linearities above 0.997, method detection limit (MDL) for 0.2~1.8 pg/mL, recoveries for 102~117% and repeatabilities below 4.3% were obtained. Method performance of online preconcentration with HRAM method is comparable to the state-of-the-art solid-phase extraction (SPE) with triple quadrupole mass spectrometer (MS/MS).

Key words: Online preconcentration method, Orbitrap, HRAM, triazine pesticides, water

1. 서 론

수질오염물질의 다양화와 분석기술의 발전에 따라 기존에 알고 있지 못하던 물질의 검출과 이에 대한 위해도 여부, 대응 방안이 수질관리의 중요 이슈로 부상하고 있다. 이 중에서 물환경의 특성상 극성을 가지면서 종래의 수처리 기술로 제거가 어려운 물질들은 수자원, 수도 분야에서 중요도가 점차 높아지고 있다. 이에 대한 모니터링 기술로서 시료 농축·정제기술과 결합된 텐덤질량분석방법은 최근 수년간 주목을 받고 있는 의약품질을 포함한 생활유래 오염물질군에 최적의 분석 기술로 활용되고 있으나, 여전히 시료 속에 포함되어 있을 수 있는 유사물질군에 대한 정보는 간과하고 있는 것이 현실이다. 농약을 예로 들면 수질기준에 포

함되지 않은 미규제 화합물들이 현실적으로 훨씬 많은 종류가 사용되고 있거나 일부를 대상에 포함하여 분석하는 경우에도 추후 해당지역에서 사용하는 농약 종류가 새롭게 밝혀질 경우, 이전 시점의 데이터 파악에 한계가 있는 경우 등을 고려해 볼 수 있다.

현재 먹는 물 수질기준과 감시항목, 그리고 수질환경 기준에서 관리되는 농약류는 주로 유기인계 농약류(다이하이논, 파라티온, 페니트로티온, 말라치온, 디메토에이트 등), 카바메이트(카바릴) 등이며 국내 수질환경기준에서는 가스크로마토그래프(gas chromatograph, GC)와 액체크로마토그래프(liquid chromatograph, LC) 및 이들과 질량분석장치(mass spectrometer, MS)를 단일로 구성한 방법이 중심을 이루고 있고, 유럽, 미국 등 선진 시험소 또는 연구 그룹들은 삼중사중극자식

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: +82-42-629-2041, Fax: +82-42-629-2079, E-mail: choijw@kwater.or.kr

(triple quadrupole)으로 연계한 GC-MS(MS) 및 LC-MS/MS등을 이용한 목적물질의 미량 정량 시스템이 주종을 이루고 있다¹⁻⁵. MS/MS 분석기술은 현재 미량유기물질을 정확히 분석하는 가장 안정적이며 첨단 분석기술로 자리잡았다.

한편 2000년대 초중반부터 오비트랩 질량분석장치(Orbitrap MS) 및 비행시간형 질량분석장치(time of flight MS, TOFMS)가 안정적인 성능을 보이면서 고분해능 정밀질량 전범위 스캐닝 기술(high resolution accurate mass full scanning, HRAM)이 다양한 분석 분야에 활용되고 있다⁶⁻¹¹. 이 새로운 질량분석방법들의 잇점은 넓은 질량범위를 고속으로 스캔하면서 정밀질량이 측정되는 점으로서 측정 범위 내에 존재 가능한 무수한 화합물을 선택적으로 검출할 수 있는 가능성을 제시한다. 또한 현재의 복잡하고 환경오염을 유발하는 시료의 전처리 과정을 고분해능 질량분리를 통한 매트릭스의 제거라는 이론적으로 이상적인 방법론을 제시하면서 질량분석의 첨단 기술로 주목받고 있다.

개발 초기의 측정 질량의 정확도(mass accuracy), 재현성(repeatability), 정량성(quantitation)의 불안정성을 극복하고 최근에는 정확하고 안정적인 성능을 제시

하면서 의학, 생명공학 분야는 물론 환경분석 분야에서도 활용 영역을 넓혀가고 있다. HRAM 분석장치는 최근에 TOF와 Orbitrap의 두 가지 방식으로 압축되면서 미국질량분석학회(American Society of Mass Spectrometry, ASMS) 등에서 많은 적용 사례들이 소개되고 있다¹²⁻¹⁶.

본 연구는 위 방법들 중에서 온라인 시료 농축주입 방법과 결합한 Orbitrap MS를 적용한 수질의 농약류 분석에 대한 성능을 평가하여 현재의 주류 방법인 고상추출 및 (GC,LC) MS/MS분석방법에서 제시하는 ng/L 수준의 검출 감도 및 분석방법의 신뢰도를 검토하고자 하였다. 적용 대상 화합물은 먹는 물 및 수질 환경 기준에 포함되어 있지 않으나 국내외에서 사용량 및 빈도가 높은 제초제(herbicide) 성분인 트리아진계(triazine) 농약류를 선정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

표준물질인 트리아진계 농약류는 메탄올에 용해된 100 µg/mL 농도의 혼합물질을 O₂Si(SC, USA)에서 구

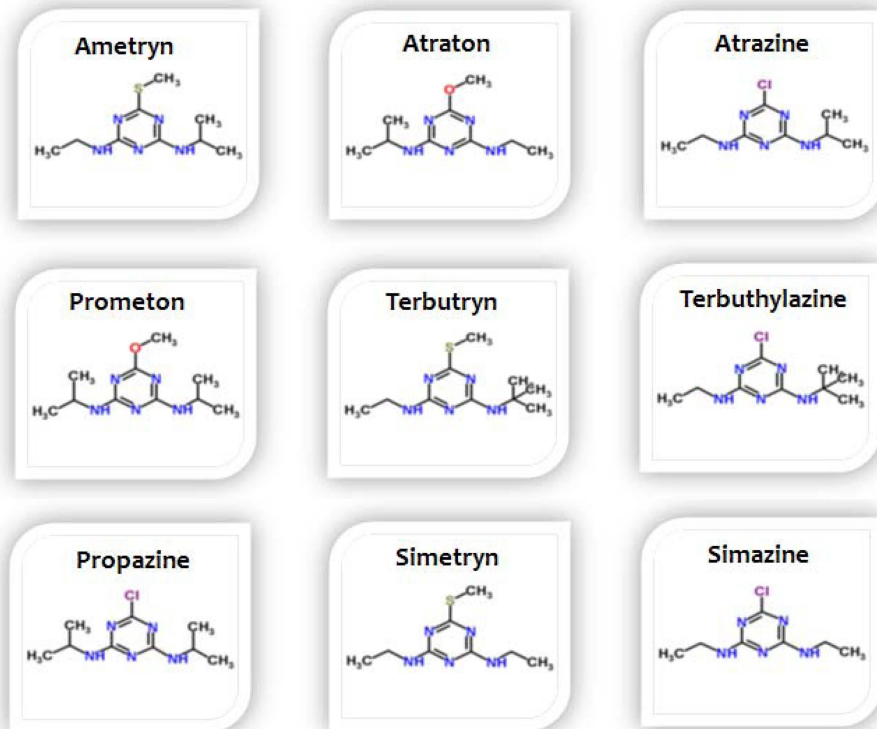


Fig. 1. Chemical structures of target triazine pesticides.

Table 1. Chemical formula, CAS and molecular weight of target triazine pesticides

Compound	CAS	Formula	Average molecular weight
Ametryn	834-12-8	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	227.330
Atraton	1610-17-9	C ₉ H ₁₇ N ₅ O	211.264
Atrazine	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.683
Prometon	1610-18-0		
Sebumenton	26259-45-0	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ O	225.291
Terbutryn	886-50-0		
Prometryn	7287-19-6	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241.356
Terbuthylazine	5915-41-3		
Propazine	139-40-2	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229.710
Simetryn	1014-70-6	C ₈ H ₁₅ N ₅ C	213.303
Simazine	122-34-9	C ₈ H ₁₂ ClN ₅	201.078

입하였으며 ametryn, atraton, atrazine, prometon, terbutryn, terbuthylazine, propazine, simetryn, simazine로 총 9 성분으로 구성되었다. 각 표준물질에 대한 화학구조와 분자량 등에 관한 정보를 Fig. 1 및 Table 1에 요약하였다. 메탄올, 아세트나이트릴 등의 유기용매는 J.T. Baker(NJ, USA)의 HPLC grade를 사용하였으며, 증류수는 역삼투 방식(ELGA, Marlow, UK)을 통과한 3차 증류수를 사용하였다.

2.2. 표준용액 제조 및 검정곡선

혼합 표준용액은 메탄올 및 증류수에 순차적으로 희석하여 2 µg/mL에서 1 ng/mL 범위로 조제 후 4°C의 냉장실에서 보관하여 사용했다. 검정곡선을 작성하기 위한 표준용액은 증류수만을 이용하여 10, 25, 50, 75,

100 pg/mL 범위로 5단계 희석 조제하였으며, 검정곡선의 검증 및 첨가회수용 시료 정량은 외부표준법을 이용, 표준용액 농도와 피크 면적비로 계산하였다.

2.3. 온라인 시료농축 주입방법

본 연구에서는 시료의 전처리 과정을 최소화하고 분석시간을 단축하기 위해 컬럼 스위칭 방식의 온라인 시료 농축방법을 적용하였다(Fig. 2). 온라인 시료 농축 및 주입에 사용한 장비는 UPLC가 장착된 Equan Max (Thermo-Fisher, CA, USA) 모델이며, 농축 컬럼은 Thermo-Fisher의 Hypersil Gold aQ(20 mm, 12 µm), 분석 컬럼은 Hypersil Gold C18(50 mm, 1.9 µm)를 사용하였다. 사용한 모델은 액상 시료 주입 범위가 1~20 mL이며, 본 연구는 WHO 가이드라인, 기기 감도, 피크 모양 및 온라인 주입의 농축 배율 등을 고려하여 시료 주입량을 1 mL로 설정하였으며 검정곡선용 표준물질 및 분석에 사용한 모든 시료는 직경 13 mm의 0.2 µm GHP 필터를 사용하여 여과한 여액을 이용하였다.

2.5. 기기분석

기기분석은 고분해능 full range scan 방식을 적용한 Orbitrap Exactive(Thermo-Fisher, Bremen, Germany) 모델을 사용하였다. 장비의 분해능과 측정 질량의 정성(identification) 기준인 질량 정확도(mass accuracy)는 각각 50,000 및 5 ppm(parts per million) 조건에서 측정하였다. 온라인 시료 농축 및 주입 조건과 Orbitrap 질량분석기의 운영 세부 조건을 Table 2 및 3에 나타내었다. 기기 분석 후, 정성 및 정량은 TOX-ID 1.0

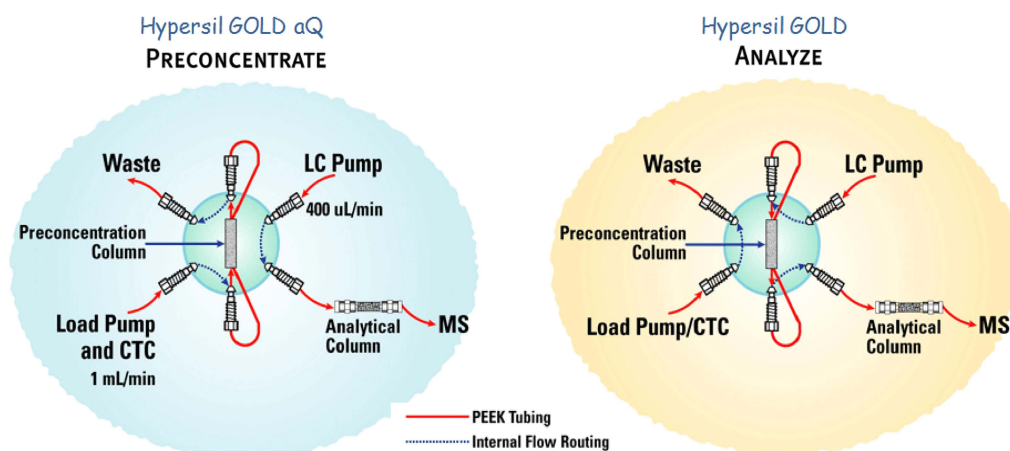
**Fig. 2.** Switching column method for on-line sample injection.

Table 2. Conditions of column switching based online injection method

Pump1				Pump2			
Column	Hypersil GOLD C18 (50 mm)			Column	Hypersil GOLD aQ (20 mm)		
Time	A%	B%	$\mu\text{L}/\text{min}$	Time	A%	B%	$\mu\text{L}/\text{min}$
0.00	98	2	230	0.00	98	2	1,000
1.00	98	2	230	1.01	98	2	1,000
3.00	2	98	230	1.20	98	2	100
9.00	2	98	230	9.00	98	2	100
9.01	98	2	230	10.00	98	2	1,000
10.00	98	2	230	-	-	-	-
Mobile phase	A : 0.1% formic acid water B : acetonitril			Mobile phase	A : 0.1% formic acid water B : acetonitril		
Column temp.	ambient						
Injection volume	1000 μL						

Table 3. Operating parameters of Orbitrap mass spectrometer

Instrument	Orbitrap Exactive
Scan range	100~600
Resolution	50,000
Polarity	positive
Run time	10 min
Ionization source	Electrospray
Spray voltage	4,000 V
Capillary temp.	340°C
Capillary voltage	35 V
Tube lens voltage	95 V
Skimmer voltage	18 V

및 Quan Browser(ver 2.1)에서 외부표준법을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성분별 고분해능 질량 스펙트럼 검토

우선 각 표준물질 희석액을 10 ng/mL씩 준비하여 시린지 펌프로 주입하면서 각 성분별 질량 스펙트럼을 관찰하였다. 트리아진 농약들은 모두 분자구조에 수소가 치환된 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 형태로 검출되었으며 분자이온 부근의 스펙트럼을 확대해보면 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 를 기준으로 탄소 동위원소들이 규칙적으로 분포하여 이들을 정성(identification)의 기준으로 활용할 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 컬럼을 연결하여 분석한 결과에서도 동시에 관찰한 나트륨(Na) 및 암모니아(NH_4)가 치환된 이온의 형태는 검출되지 않았다(Fig. 3). 따라서 이후의

대상물질 분석은 수소치환 형태에 대해서만 검토하였다. 분해능 50,000 조건에서 12개의 트리아진 화합물은 검출질량이 약 200~250 amu(atomic mass unit) 사이로 비교적 좁은 범위였기 때문에 스캔 질량범위를 100-300 amu에서도 설정이 가능하지만, 향후의 잠재적인 유사 그룹 농약류의 동시측정을 고려하여 이후의 분석은 질량범위를 100-600 amu로 설정하였다. 또한 위 질량범위는 농약류, 의약품, 환경호르몬류 등 일부 분자량이 높은 화합물을 제외하면 대부분의 환경오염과 관련된 미량유기화합물을 포함하고 있으므로 가장 적용 범위가 높다.

이후 온라인 시료 농축주입장치에 연결하여 대상 성분들이 컬럼을 거쳐 분석된 결과에서 트리아진 농약류에 대한 최종 정량 이온은 Table 4와 같이 설정하였다. 이때 질량 정확도(mass accuracy)의 범위는 0.98~2.66 ppm(monoisotope 계산값과의 오차를 백만배로 환산한 단위)으로 관찰되어 유럽연합(EU)에서 HRAM방법으로 식품류의 농약을 분석 시에 성분 확인의 기준으로 설정한 5 ppm 이내를 충분히 만족하여 성분의 정성 기준이 만족된 것으로 판단하였다¹⁷⁾. 또한 5 ppm은 다이옥신류(PCDD/Fs)의 측정시에도 질량정확도의 정도관리 기준으로 적용되고 있어서 full scanning에서도 데이터의 품질보증을 타당성을 제공한다. 측정파일의 총이온크로마토그램(total ion chromatograph, TIC)에서 TOXID 프로그램을 이용하여 추출한 각 성분의 크로마토그램을 Fig. 4에 제시하였다. 본 연구에서 적용한 50 mm의 C18 컬럼에서 대상성분들의 검출시간은 6.09~8.43분으로 나타나 온라인 농축 시료주입을 고려한 총분석 시간은 10분으로 설정하였다. 대상 12개

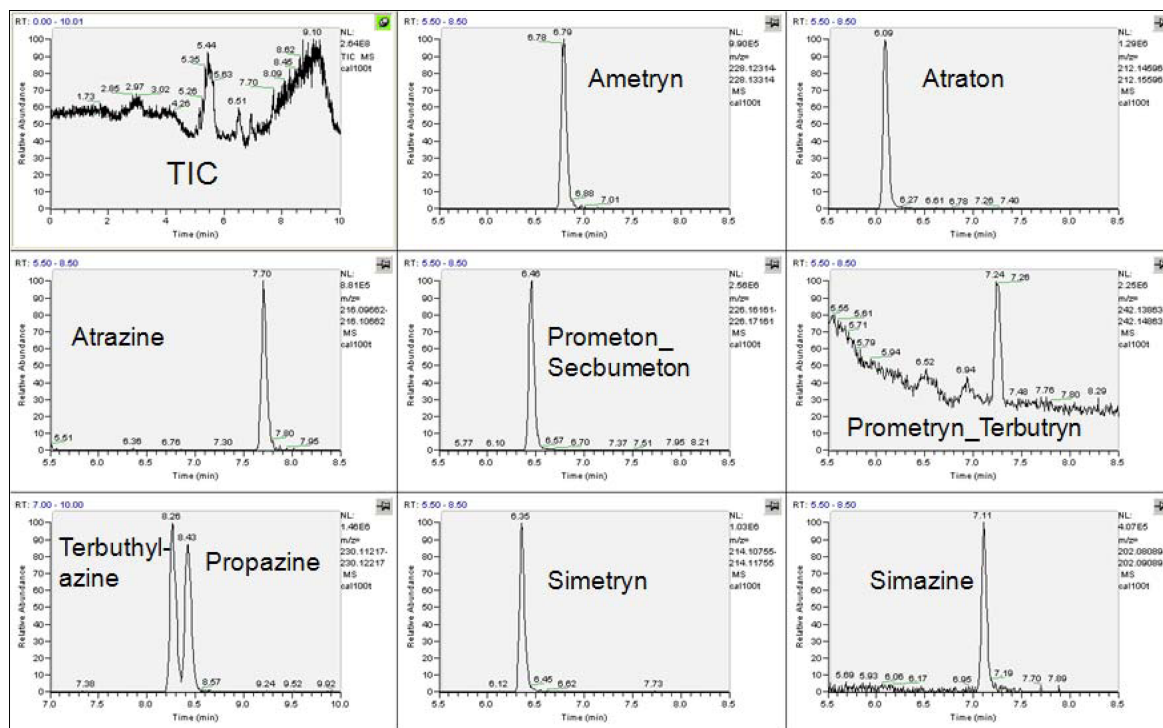


Fig. 3. Total ion chromatogram and extracted triazine pesticides from full scan data.

Table 4. Measured m/z , accuracy and retention times of target triazines

Compound	Formula	Detected m/z	Delta (ppm)	Actual RT
Ametryn	$C_9H_{17}N_5S$	228.12814	1.76	6.79
Atraton	$C_9H_{17}N_5O$	212.15096	1.74	6.09
Atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$	216.10162	2.66	7.7
Prometon Secbumeton	$C_{10}H_{19}N_5O$	226.16661	1.65	6.46
Prometryn Terbutryn	$C_{10}H_{19}N_5S$	242.14363	0.98	7.24
Terbuthylazine Propazine	$C_9H_{16}ClN_5$	230.11717	2.05	8.26 8.43
Simetryn	$C_8H_{15}N_5S$	214.11255	2.13	6.35
Simazine	$C_7H_{12}ClN_5$	202.08589	2.43	7.11

화합물 중 prometon과 secbumeton, prometryn과 terbutryn은 정밀질량 및 검출시간이 동일하여 두 개의 피크는 각 총합으로 계산하였다.

3.2. 온라인 주입 방법 최적화

본 연구에서 온라인 주입은 시료양 1 mL를 적용하였으며, UPLC급 액체크로마토그래프를 포함한 시스템 구성은 트랩용 컬럼과 분석용 컬럼으로 되어 있다(Fig. 3). 주입 순서는 시료 주입 후 트랩용 컬럼 전단에 용질인 목적성분이 흡착되고 물시료는 폐기된다. 이 과정

은 약 2분 이내에 전개되는 것으로 나타났으며, 이 후 시간경과에 따른 아세트니트릴 및 0.1% 개미산물의 비율 변화를 이용하여 목적성분을 용출하여 분석 컬럼으로 이동시킨다. 분석 컬럼은 길이 50 mm 옥타데실계 (C18)를 적용하였으며 총 분석시간 10분 동안 Table 2와 같은 gradient 조건에서 목적성분의 흡착/용출, 이동 및 컬럼 분리를 시도하였고 마지막 1분동안 초기의 용매조합 조건이 준비될 수 있도록 구성하였다. 이 방법에 따라 분석성분인 12개 트리아진의 검출 시간 6분에서 시작하여 약 2.5분 동안 분리, 용출되는 것으로 나

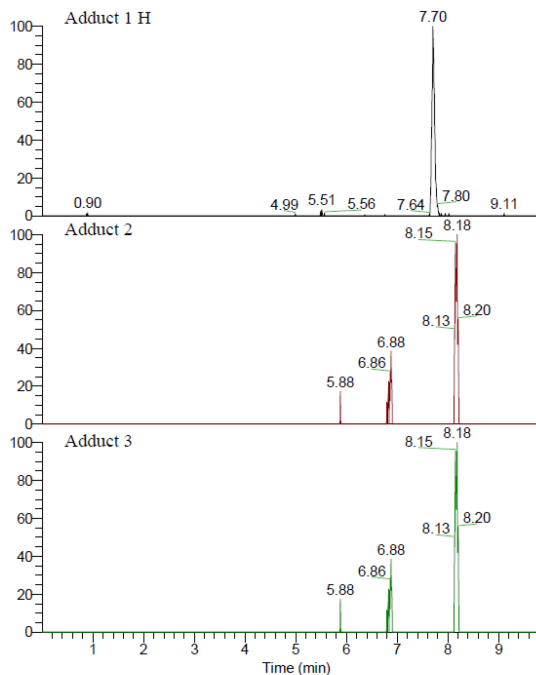


Fig. 4. Adduct validation of atrazine by electrospray ionization (adduct 1: H, adduct 2: Na, adduct 3: NH_4).

타났다. 3.1에서 언급한 것처럼 비교적 짧은 컬럼과 단순한 용매 조합조건을 적용하므로 검출시간의 일부 중복은 피할 수 없었으나, 분해능 50,000의 고분해능 질량분석기를 검출기로서 적용하므로 나머지 8개 성분의 실질적인 간섭은 없는 것으로 나타났다(Fig. 5). 본 방법의 특징은 트랩 컬럼에서 농축된 전량이 분석컬럼 및 질량분석기로 이동하는 원리를 적용하므로 기존의 고상추출방법(SPE)을 이용하여 시료 0.2-0.5 L를 농축, 용출 후 1 mL로 전환한 농축액중 5-10 μL 를 주입한 효과와 동일한 농축 및 주입 효과를 가지게 되어 고감도 분석을 가능하게 한다. 수질의 미량물질 분석에서 온라인 시료 농축방법을 적용한 사례는 캐나다 연구그룹¹⁸⁻²⁰에서 다양하게 시도하였으나 낮은 ng/mL 수준의 미량분석을 위해 1 mL를 시료양을 적용한 사례는 아직 드문 편이며 최근 Beck 등(2012)²¹이 의약품질 분석에 동일한 시스템을 적용하여 낮은 ng/L 수준의 정량성을 보고하였다.

온라인 주입방법은 고상추출방법(SPE)을 최소화하고 농축된 전량을 분석계로 보내는 원리를 적용한 것으로서 기존의 고상추출방법과에 비하여 매우 효과적인 분석시간 단축 효과를 가져온다. 표준물질 검정곡선과 5

개의 시료로 구성된 시험을 가정시, 본 연구진이 이전에 사용하던 방법과 온라인 주입방법을 비교하면 산정 방법에 따라 80~90%의 시간단축 효과가 있는 것으로 판단되었다. 또한 이러한 신속한 전처리 방법은 시료가 많을수록 생산성 효과가 크고 이전 방법에 비해 메탄올 등 유기용매의 사용량 및 노동력 절감과 질소농축장치를 필요로 하지 않는 등 장점이 매우 큰 방법으로서 MS/MS 방법과도 연계한 미량분석 적용이 기대된다.

3.3. 검정곡선 평가

3.2에서 검토한 온라인 농축 주입방법과 고분해능 전 범위 질량분석방법으로 미량 정량성을 검토하기 위해 검정곡선의 직선성을 평가하였다. 기존의 주류 방법인 SPE-(LC또는GC)-MS/MS 방법들이 10~1,000 ng/L 수준의 검정곡선을 가장 일반적으로 평가하고 있는 점을 고려하여 여기에서도 유사한 범위 농도의 시료 전처리를 포함한 분석방법의 검정곡선의 성능을 평가 하였고 외부표준방법(external standard method)으로 검토하였다. 트리아진 농약류의 혼합표준물질은 3차 증류수로 단계적으로 희석하여 10, 25, 50, 75, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 5 단계로 제작하여 측정하였다. 측정결과 검정곡선의 상관관계수(r^2) 및 일차방정식을 Table 5와 Fig. 6에 제시 하였다. 온라인 농축방식으로 전처리를 거친 각 성분들의 상관관계수(r^2)는 0.9970~0.9997 범위로 나타났으며 직선성의 편차는 $\pm 20\%$ 이내의 재현성을 보였다. 이는 전처리를 포함한 고분해능 full scanning 방식의 질량분석방법이 기존 방법과 동등한 수준의 데이터를 확보할 수 있는 가능성을 보여주는 것으로 판단되었다.

수질의 농약류는 살포시기 직후의 시점을 제외한 평상기에는 대부분 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이하의 낮은 범위에서 잔류가 예상되므로 본 방법을 적용하면 기존 SPE-(LC 또는 GC)-MS/MS에 상당하는 정량 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다. 이 결과를 통해 온라인 시료 농축 주입방법과 Orbitrap 질량분석이라는 새로운 조합으로 종래의 고상추출방법(SPE)을 더욱 신속화하고 full scanning 방법의 장점인 많은 대상 물질에 대한 동시분석 가능성을 제시하는 점에서 최근에 환경분석에서 정착한 MS/MS 방법과 함께 향후 시험방법의 개선을 위한 중요한 요소기술로서의 가능성을 시사한다. 또한 Bateman 등(2009)²²에 의하면 Orbitrap 질량분석방법의 정량성을 평가한 실험에서 기존의 SPE를 거친 농축 시료를 LC-MS/MS와 동일 조건에서 측정된 결과와

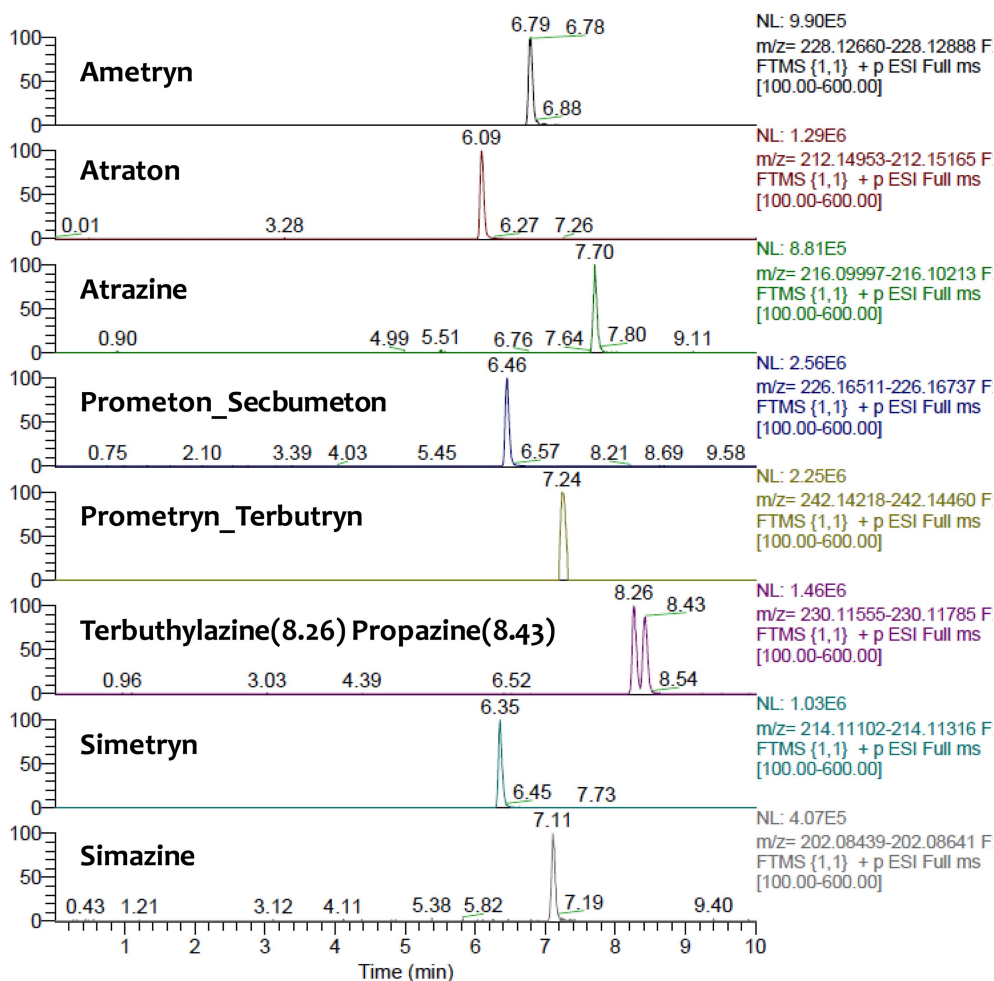


Fig. 5. Extracted chromatogram from full scan data by Orbitrap mass spectrometer.

Table 5. Linearities and correlation coefficients of calibration curves

Compound	Concentrations (pg/mL)	r^2	Linearity equation
Ametryn	10, 25, 50, 75, 100	0.9986	$Y = -287013 + 43041.5 * X$
Atraton	10, 25, 50, 75, 100	0.9997	$Y = -227391 + 52636.6 * X$
Atrazine	10, 25, 50, 75, 100	0.9988	$Y = -194000 + 34181.7 * X$
Prometon Secbumeton	10, 25, 50, 75, 100	0.9994	$Y = -455386 + 107098 * X$
Prometryn Terbutryn	10, 25, 50, 75, 100	0.9991	$Y = -1.76797e+006 + 128638 * X$
Terbuthylazine	10, 25, 50, 75, 100	0.9970	$Y = -318664 + 64025.1 * X$
Propazine	10, 25, 50, 75, 100	0.9984	$Y = -320173 + 62898.4 * X$
Simetryn	10, 25, 50, 75, 100	0.9984	$Y = -250009 + 39781.3 * X$
Simazine	10, 25, 50, 75, 100	0.9975	$Y = -86494.1 + 15844.2 * X$

비교하여 동등한 수준의 정량성을 보고하였다. 또한 본 연구에서 검토한 분석시스템은 최근에 마이크로시스틴(microcystins)을 비롯한 대표적인 조류독소에 대해서도

기존 방법과 동등한 수준의 검정곡선의 직선성과 분석 방법의 정확도 등이 제시²³⁾되는 등 향후 다양한 유기 화합물에 대한 적용성이 기대된다.

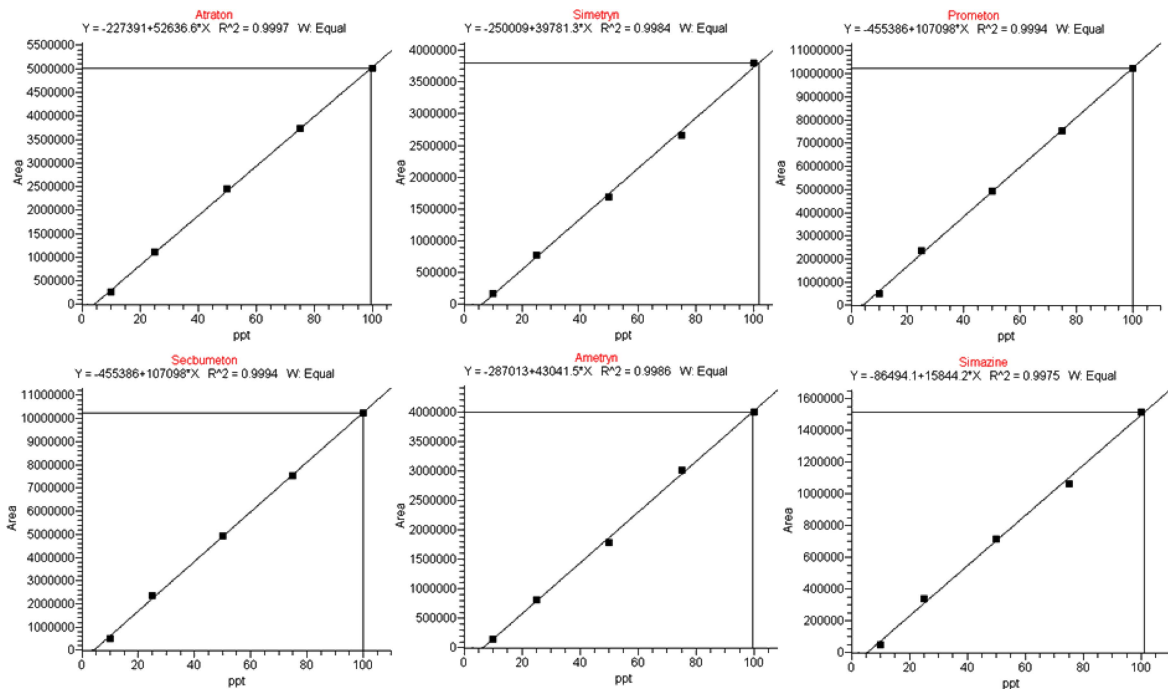


Fig. 6. Calibration curve of triazine pesticides.

3.4. 회수율 및 방법검출, 정량한계

3.1-3.3에서 검토한 결과를 이용하여 온라인 주입 방법의 회수율과 방법검출한계(MDL) 및 정량한계(PQL)를 평가하였다. 3.1에서 언급한 정밀질량 및 검출시간이 중복되는 화합물은 2배의 첨가량을 감안하여 계산하였다. 첨가시료는 사전에 대상 성분들이 검출되지 않은 실험실 수돗물을 이용하여 3.3과 동일한 방법으로

측정하였으며 검정곡선의 가장 낮은 농도인 10 pg/mL가 되도록 혼합표준물질을 첨가하여 7개를 조제한 후 0.2 μm GHP 필터를 이용하여 여과 후 반복 분석을 실시하여 각 물질에 대한 회수율을 측정하였다. Table 6에서 보는 바와 같이 평균 회수율을 측정한 결과, 102~117%로 양호한 결과를 얻었다. 상대표준편차(RSD)로 평가한 반복 측정의 정밀도는 0.2~4.3% 이내로서 모

Table 6. Results of the method validation test

Compound	Spiked amount (pg/mL)	MDL (pg/mL)	PQL (pg/mL)	Recovery (%)	RSD (%)
Ametryn	10	0.7	2.3	117	1.7
Atraton	10	0.8	2.5	105	2.2
Atrazine	10	1.5	4.9	102	3.7
Prometon	10	2.4	7.4	111	2.3
Secbumeton	10	2.4	7.4	111	2.3
Prometryn	10	0.5	1.8	108	0.2
Terbutryn	10	0.5	1.8	108	0.2
Terbutylazine	10	1.6	4.9	111	4.1
Propazine	10	1.6	5.2	103	4.3
Simetryn	10	1.4	4.4	109	3.4
Simazine	10	1.8	5.7	103	4.3

MDL: $SD * t = SD * 3.14$, (n=7, 1-a=0.99), PQL: $SD * 10$

(Ref: Standard methods 20th edition, 1030C Method detection level)

SD: Standard Deviation, MDL: Method Detection Limit, PQL: Practical Quantitation Limit

두 5% 이내의 매우 우수한 편이었으며 적용 시료양이 1 mL로 적은 양이 사용되는 점과 시료 루프에서 일정량을 조정하게 되어 있어서 트랩컬럼에 흡착하는 주입량이 항상 일정하게 유지되므로 시린지의 샘플링 불확성을 고려하지 않아도 되는 점 등이 안정적인 반복 측정성에 영향을 미친 것으로 판단되었다. 방법검출한계(MDL)는 화합물에 따라 0.5~2.4 pg/mL와 정량한계(PQL) 1.8~7.4 pg/mL로 산출되어 본 결과가 기존의 SPE(LC 또는 GC)-MS/MS에서 보고하는 것과 유사한 낮은 수준의 검출 및 정량한계를 가지는 것으로 판단하였다.

트리아진 농약류는 아직 국내에서는 수질 기준이 없으나 먹는 물의 유기인계 농약류 수질기준이 항목에 따라 20~60 ng/mL임을 고려하면 본 연구에서 제시한 정량한계 수준으로 정수장 등 먹는 물의 트리아진 및 유사계열의 농약류 모니터링에 충분히 적용 가능할 것으로 판단되었다. 또한 본 연구에서 적용한 온라인 시료 농축 주입 장치는 시린지 및 루프의 구성에 따라 시료양을 1-20 mL까지 조절이 가능하여 보다 낮은 정량한계가 요구되는 경우에 추가적인 검토가 가능할 것으로 사료되며 이번 검토에서는 1 mL의 소량으로도 ng/L 수준의 분석이 가능함에 따라 현행의 액-액 추출방법 및 고상추출방법(SPE)에 비하여 분석의 생산성 향상과 대량 시료의 추출, 농축과정에서 초래할 수 있는 불확실성의 감소와 유기용매 사용량의 절감이라는 효과를 제시할 수 있는 대안으로 기대할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 온라인 농축기술을 적용하여 소량의 시료를 적용한 전처리 방법과 50,000 이상의 고분해능과 5 ppm 이내의 질량 정확도가 우수한 질량분석 방법이라는 새로운 요소기술의 조합을 통해 트리아진 농약류를 대상으로 수질의 미량 측정 성능을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온라인 시료 농축 주입방법과 고분해능 전범위 질량 스캐닝 방법의 조합을 이용하여 성능을 평가한 결과, 검정곡선의 직선성은 10~100 pg/mL 범위에서 0.997 이상의 직선성이 얻어졌으며, 회수율 102~117%과 5% 미만의 정밀도, 그리고 방법검출한계(MDL) 0.5~2.4 pg/mL와 정량한계(PQL)는 1.8~7.4 pg/mL로서 기존 SPE(LC 또는 GC)-MS/MS 방법과 동등한 수준인 것으로 나타났다.

2. 특히 온라인 시료 농축 기술의 적용을 통해 기존 방법보다 80~90% 이상의 시간, 노동력 절감 및 용매 소모량 감소와 추가적인 농축장치를 필요로 하지 않아 매우 효율적이고 신속한 방법으로 판단되어 향후에 액-액추출방법과 고상추출방법(SPE)을 부분적으로 대체할 수 있을 것으로 기대된다.
3. 본 방법은 수질에 존재하는 다양한 미량유기오염물질을 고속으로 스크리닝하는데 높은 활용도가 예상되며 특히 환경호르몬, 의약품질, 자연유래 독소 성분 등을 분석하는데 주로 이용되는 삼중사중극자 방식의 MS/MS와 함께 유력한 측정방법으로 판단된다.

참고문헌

1. M. Natangelo, S. Tavazzi, R. Fanelli and E. Benfenati, *J Chromatogr A*, **1999**, 859, 193-201.
2. S. Barrek, C. Cren-Olivea, L. Wiesta, R. Baudota, C. Arnaudguilhem, M.F. Grenier-Loustalot, *Talanta*, **2009**, 79, 3, 712-722.
3. U.S. EPA Method 527. Rei. 1.0, Determination of selected pesticides and flame retardants in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), **2005**, CINCINNATI, OHIO.
4. U.S. EPA Method 536, Determination of triazine pesticides and their degradates in drinking water by liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS), **2007**, CINCINNATI, OHIO.
5. U.S. EPA Method 539, Determination of hormones in drinking water by solid phase extraction (SPE) and liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS), **2010**, CINCINNATI, OHIO.
6. A.C. Hogenboom, W.M.A. Niessen, D. Little, U.A.Th. Brinkman, *Rapid Comm. Mass Spec.*, **2009**, 13, 2, 125-133.
7. I. Bobeldijk, J.P. Vissers, G. Kearney, H. Major and J.A. Van Leerdam, *J Chromatogr A*, **2001**, 929, 1-2, 63-74.
8. J. Hau, R. Stadler, T.A. Jenny, and L.B. Fay, *Rapid Comm. Mass Spec.*, **2001**, 15, 19, 1840-1848.
9. T. Kosjek, D. Zigon, B. Kralj and Ester Heath, *J Chromatogr A*, **2008**, 1215, 1-2, 57-63.
10. M. Krauss, H. Singer, J. Hollender, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2010**, 397, 3, 943-951.
11. E. van der Heeft, Y.J.C. Bolck, B. Beumer, A.W.J.M. Nijrolder, A.A.M. Stolker, M.W.F. Nielen, *JASMS*, **2009**, 20, 3, 451-463.

12. Y.Y. Zou, A. Schreiber and R. Ellis, 60th ASMS, **2012**, MP 529, Vancouver, Canada.
13. S. Reddy, D. Pentek, A.J. Patkin, A. Kettani and B.A. Cerda, 60th ASMS, **2012**, MP 537, Vancouver, Canada.
14. R. Pingancos, S. Maass and Dil Ramanathan, 60th ASMS, **2012**, MP 538, Vancouver, Canada.
15. T. Kosjek and E. Heath, 60th ASMS, **2012**, MP 539, Vancouver, Canada.
16. S. Thach, P. Yang, M. Bromirski, J. Wong, D. Ghosh, J. Chang and K.D. Akervik, 60th ASMS, **2012**, MP 543, Vancouver, Canada.
17. EU SANCO Method 12495, Validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed, Implemented document p 18, **2012**.
18. G.A. Araceli, P.A. Segura, L. Viglino, A. Frts, C. Gagnon, M. Prvost and S. Sauv, *J Chromatogr A.*, **2009**, 1216, 48, 8518-8527.
19. P.A. Segura, S.L. MacLeod, P. Lemoine, S. Sauvand C. Gagnon. *Chemosphere*, **2011**, 84, 8, 1085°©1094.
20. P.A. Segura, C. Gagnon. and S. Sauv, *Chromatographia*, **2009**, 70, 1-2, 239-245.
21. J. Beck, C. Yang and D. Ghosh, 60th ASMS, **2012**, MP 542, Vancouver, Canada.
22. K.P. Bateman, M. Kellmann, H. Muenster, R. Papp and L. Taylor, *J Am Soc Mass Spectrom*, **2009**, 20, 1441-1450.
23. 장제현, 김윤석, 최재원, *한국물환경학회지* **2012**, 28, 843-850.