

단일 추출법 및 Agilent 6495 QQQ LC/MS를 이용한 바이오 고형물 내 다중 계열 PFAS 동시 정량

저자

Damien Moodie, Drew Szabo,
Bradley O. Clarke Australian
Laboratory for Emerging
Contaminants, School of
Chemistry, University of
Melbourne, Victoria, Australia

Tarun Anumol,
Matthew Giardina
Agilent Technologies, Inc.

개요

농경지 등의 토양에 살포된 PFAS(Per- and polyfluoroalkyl substances) 오염 바이오 고형물(바이오솔리드, biosolids)이 그 지속성과 잠재적 독성으로 인해 세계 여러 지역에서 심각한 문제가 되고 있습니다.¹ 따라서 그들의 환경거동과 생태 및 공중보건에 미치는 영향을 이해하기 위해 바이오 고형물 매트릭스 내 미량 수준의 PFAS를 정확하고 정밀하게 정량할 수 있는 견고하고 신속한 분석 기술이 필요합니다. 본 응용 자료는 Agilent 6495 QQQ LC/MS 시스템과 Agilent 1290 Infinity II LC를 결합 사용하여 9개의 하위 계열에 걸친 44종 PFAS 함유 바이오 고형물을 추출 및 정량하는 간단하고 견고한 절차의 적합성을 입증합니다. 분석된 PFAS에는 기존, 신종, 전구체 PFAS가 포함되었습니다. 실제 시료에 대한 분석법 적합성은 호주 남부, 빅토리아 주, 호주 서부 전역의 폐수처리장에서 채취한 19개의 바이오 고형물 시료를 분석하여 측정했습니다. 해당 애질런트 솔루션은 실제 바이오 고형물 시료에 대하여 우수한 회수율과 전반적인 적용 가능성을 제공했습니다.

서론

세계 여러 지역에서, 비료와 같은 특징을 이용하면서 비용이 많이 드는 매립이나 소각을 통한 폐기를 피하기 위해 탈수 및 안정화 처리된 하수 슬러지를 토지에 살포하고 있습니다. 그러나 흔히 바이오 고형물이라고 불리는 이 물질은 PFAS에 의해 오염될 수 있습니다. PFAS는 인공 화합물로서 난연제, 방수제, 코팅제, 얼룩방지제로 널리 사용되고 있습니다. PFAS는 그 독특한 성질로 인해 환경 및 동물 체내에서 사라지지 않고 잔류됩니다. 연구에 따르면, 탄소 사슬이 7개 이상인 PFAS는 생체에 축적될 위험이 가장 높습니다.¹ 미국과 독일의 경우 바이오 고형물 토양개량제의 토지 살포로 인한 지표수원 및 지하수원 유래 음용수의 PFAS 오염이 보고되어 심각한 문제가 되고 있습니다.^{2,3}

따라서 이들의 환경거동과 생태 및 공중보건에 미치는 영향을 이해하기 위해서는 미량 수준의 PFAS를 정확하고 정밀하게 정량할 수 있는 견고하고 신속한 분석 기술이 필요합니다. PFAS 정량에 가장 많이 사용되는 기기 기술은 전자분무 이온화(ESI)를 이용한 탠덤 사중극자 질량 분석기(LC/MS/MS)와 결합된 액체 크로마토그래피입니다.

본 응용 자료는 Agilent 6495 QQQ LC/MS 시스템과 Agilent 1290 Infinity II LC를 결합 사용하여 바이오 고형물로부터 9개의 서로 다른 하위 계열에 걸친 44종 PFAS를 추출 및 정량하는 간단하고 견고한 절차의 적합성에 대해 설명합니다. 분석된 PFAS에는 기존, 신종, 전구체 PFAS가 포함되어 있습니다. 해당 애질런트 솔루션을 실제 바이오 고형물 시료의 회수율 및 적용 가능성에 대해 평가했습니다. 본 응용 자료에 설명된 분석법은 Moodie 등⁴을 통해 호주의 19개 지역(다양한 도시, 농촌, 산업 폐기물 배출지와 서로 다른 수처리 기술을 포함)에서 채취한 PFAS 바이오 고형물 시료 분석에 성공적으로 적용되었습니다.

실험

시료, 시약, 및 표준물질

분석된 화합물 및 평가에 사용된 정량 대체 표준물질은 표 1에 기재되어 있습니다. 동위원소 표지 유사체를 포함한 PFAS 표준물질은 Wellington Laboratories(Ontario, Canada)에서 구입했습니다. HPLC 및 농약 등급의 아세트산은 Honeywell Burdick & Jackson(Muskegon, MI, USA) 제품입니다. 추출 및 분석에 사용된 LC/MS 등급의 메탄올은 Merck Millipore(Bayswater, Victoria) 제품입니다. 세라믹 균질기(15mL 튜브, 100/pk, 부품 번호 5982-9312)와 C18 흡착제, 1차 2차 아민(PSA)(dispersive SPE 2mL, 지방 함유 시료용, AOAC, 부품 번호 5982-5122)은 Agilent Technologies 제품입니다.

실제 시료 분석에 대한 분석법의 적합성을 측정하기 위해 다양한 처리 방법, 인구 규모, 산업적 영향을 나타내도록 호주 남부, 빅토리아, 호주 서부 전역의 폐수처리장(WWTPs)에서 수집했습니다.

시료 전처리

시료는 균질화, 동결 건조하여 미세하게 분쇄했습니다. 50mL 폴리프로필렌 원심분리 튜브에서 0.5~1g의 분쇄 시료에 25ng의 동위원소 표지된 PFAS로 스파이크한 후 10mM 메탄올성 수산화나트륨 용액 4.65mL를 추가했습니다. 그 후 시료를 30분간 초음파 처리하고 12시간 동안 밤새 진탕했습니다. 추출물은 빙초산 100μL로 중화하고 얼음으로 냉각했습니다. 냉각 후 C18 100mg과 PSA 50mg을 첨가하여 간섭 화합물을 제거했습니다. 추출물을 약 1분간 교반한 후 원심분리(10°C에서 10,000rpm으로 10분)했습니다. 이 절차는 두 번 반복했습니다. 추출물은 0.45mm Agilent Captiva Polyethersulphone(PES) 시린지 필터(Prem PES 0.45μm, 25mm, 100/pk, 부품 번호 5190-5099)를 사용하여 폴리에틸렌 스냅 캡 11mm(100/pk, 부품 번호 5182-0542)이 있는 폴리프로필렌 크로마토그래피 바이알(1mL, 100/pk, 부품 번호 5182-0567)에 여과했습니다. 시린지 필터는 LC/MS 등급의 메탄올로 미리 헹궈졌습니다.

실제 바이오 고형물 시료는 12개의 배치(시료군)로 추출했으며, 각 배치에는 회수율 측정을 위한 바탕 시료 및 2ng/g 건조 중량(dw)으로 스파이킹 한 관리 시료(산으로 세척한 모래 매트릭스)가 포함되었습니다. 시료는 3회 반복 분석했습니다.

표 1. 분석된 PFAS 화합물, Agilent MassHunter로 최적화된 MRM 파라미터 및 정량 대체 표준물질*.

PFAS 그룹/분류	화합물	약자	전구 이온 (m/z)	생성 이온 (m/z)	CE(V)	RT (min)	대체 표준물질
Perfluorocarboxylic acid (PFCAs)	Perfluorobutanoic acid	PFBA	213	169	6	2.68	PFBA- ¹³ C ₃
	Perfluoropentanoic acid	PFPeA	263	219	6	4.21	PFPeA- ¹³ C ₃
	Perfluorohexanoic acid	PFHxA	313	269(119)	6(22)	4.82	PFHxA- ¹³ C ₂
	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	363	318.9(168.9)	6(18)	5.45	PFOA- ¹³ C ₈
	Perfluorooctanoic acid	PFOA	413	368.9(169)	6(18)	6.11	PFOA- ¹³ C ₈
	Perfluorononanoic acid	PFNA	463	418.9(218.9)	10(18)	6.79	PFDA- ¹³ C ₂
	Perfluorodecanoic acid	PFDA	512.9	469(268.9)	6(18)	7.44	PFDA- ¹³ C ₂
	Perfluoroundecanoic acid	PFUDA	563	518.9(268.9)	12(16)	8.03	PFDA- ¹³ C ₂
	Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	612.9	569(319)	14(22)	8.56	PFDoDA- ¹³ C ₂
	Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	663	618.9(168.9)	14(34)	9.03	PFTeDA- ¹³ C ₂
	Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	712.9	668.9(168.9)	10(38)	9.42	PFTeDA- ¹³ C ₂
Perfluorosulfonic acid (PFSA)	Perfluorobutane sulfonic acid	PFBS	299	80(99)	44(36)	4.35	PFBS- ¹³ C ₂
	Perfluoropentane sulfonic acid	PFPeS	348.9	80(99)	40(36)	4.89	PFHxS- ¹³ C ₃
	Perfluorohexane sulfonic acid	PFHxS	399	80(99, 119)	48(44, 44)	5.49	PFHxS- ¹³ C ₃
	Perfluoroheptane sulfonic acid	PFHpS	449	80(99)	50(46)	6.15	PFOS- ¹³ C ₄
	Perfluorooctane sulfonic acid	PFOS	498.9	80(99)	56(56)	6.80	PFOS- ¹³ C ₄
	1-Nonanesulfonic acid	PFNS	548.9	80(98.9)	76(48)	7.44	PFOS- ¹³ C ₄
	Perfluorodecane sulfonic acid	PFDS	598.9	80(98.9)	60(60)	8.01	PFOS- ¹³ C ₄
	Perfluorododecanesulfonic acid	PFDoDS	698.9	80(98.9)	64(60)	8.99	PFTeA- ¹³ C ₂
Perfluorophosphonic acid (PFPA)	Perfluorohexylphosphonic acid	PFHxPA	398.9	79	56	4.22	PFOPA-Cl
Perfluoroalkyl phosphinic acids (PFPIAs)	Bis(perfluorohexyl)phosphinic acid	6:6 PFPIA	700.9	400.9(63.1)	56(60)	8.81	PFTeA- ¹³ C ₂
	Perfluorohexylperfluorooctyl Phosphinate	6:8 PFPIA	800.9	400.9(501, 63.1)	68(64, 76)	9.51	8:2 diPAP- ¹³ C ₄
	Bis(perfluorooctyl)phosphinic acid	8:8 PFPIA	900.9	500.9(63.1)	76(80)	10.06	8:2 diPAP- ¹³ C ₄
Perfluoroether carboxylic/ sulfonic acids (PFEC/SAs)	2,2,3-Trifluoro-3-(1,1,2,2,3,3-hexafluoro-3-(trifluoromethoxy)propoxy)propanoic acid	ADONA	377	250.9(85)	12(36)	5.54	PFOA- ¹³ C ₈
	9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate	6:2 Cl-PFESA	530.9	350.9(98.9, 83)	28(28, 32)	7.19	PFOS- ¹³ C ₄
	11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonate	8:2 Cl-PFESA	630.9	451(98.9, 83)	32(32, 42)	8.33	PFOS- ¹³ C ₄
Perfluorooctanesulfo- -amides (FOSAs) -amidoethanols (FOSEs) -amidoacetic acids (FOSAA)	Perfluorooctylsulfonamide	FOSA	497.9	78	38	8.07	PFOS- ¹³ C ₄
	Perfluoro-N-methyloctanesulfonamide	MeFOSA	512	169(218.9)	28(28)	9.15	EtFOSA-D ₅
	N-Ethylperfluorooctylsulfonamide	EtFOSA	526	169(218.9)	32(28)	9.52	EtFOSA-D ₅
	2-(N-Methylperfluoro-1-octanesulfonamido)ethanol	MeFOSE	616	59.2	16	9.16	EtFOSE-D ₉
	2-[N-Ethyl-N-(perfluorooctylsulfonyl) amino]ethanol	EtFOSE	630	59.2	44	9.51	EtFOSE-D ₉
	N-[(heptadecafluorooctyl)sulfonyl] Glycine	FOSAA	556	498(78)	32(48)	7.35	EtFOSAA-D ₅
	2-(N-Methylperfluorooctanesulfoamido) acetic acid	MeFOSAA	570	418.9(512, 168.9)	20(20, 32)	7.73	EtFOSAA-D ₅
	2-(N-Ethylperfluorooctanesulfonamido) acetic acid	EtFOSAA	584	418.9(526, 168.9)	20(20, 36)	8.03	EtFOSAA-D ₅
SAmPAP	Bis(2-perfluorooctylsulfonyl-Nethylaminoethyl) Phosphate ammonium salt	diSAmPAP	1203	525.9(168.9)	48(72)	10.65	8:2 diPAP- ¹³ C ₄

PFAS 그룹/분류	화합물	약자	전구 이온 (m/z)	생성 이온 (m/z)	CE(V)	RT (min)	대체 표준물질
Fluorinated telomer carboxylic acids (FTCAs)	3:3 Fluorotelomer carboxylic acid	3:3 FTCA	241	177(117.1)	4(36)	4.18	PFPeA- ¹³ C ₃
	5:3 Fluorotelomer carboxylic acid	5:3 FTCA	341	237(217)	12(28)	5.56	PFOA- ¹³ C ₈
	7:3 Fluorotelomer carboxylic acid	7:3 FTCA	441	336.9(316.9)	8(24)	6.97	PFOA- ¹³ C ₈
Fluorinated telomer sulfonic acids (FTSAs)	4:2 Fluorotelomer sulfonic acid	4:2 FTSA	327	307(81)*	16(44)*	4.76	6:2 FTSA- ¹³ C
	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid	6:2 FTSA	426.9	407(81, 80)	28(44, 44)	6.07	6:2 FTSA- ¹³ C
	8:2 Fluorotelomer sulfonic acid	8:2 FTSA	526.9	507(80)	32(52)	7.41	6:2 FTSA- ¹³ C
	10:2 Fluorotelomer sulfonic acid	10:2 FTSA	627	607(80.1)	36(56)	8.56	PFOS- ¹³ C ₄
Di-substituted polyfluoroalkylphosphate esters (diPAPs)	Bis[2-(perfluorohexyl)ethyl] phosphate	6:2 diPAP	789	97(79)			PFTeA- ¹³ C ₂
	Bis(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl)	8:2 diPAP	989	(97.1)79.1			8:2 diPAP- ¹³ C ₄
	Phosphoric acid, mono(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl) mono(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl) ester	6:2, 8:2 diPAP	889	97(442.9, 79)	40(20, 80)	9.95	8:2 diPAP- ¹³ C ₄

* Wang 등⁵ 및 Wellington Laboratories⁶에 기초한 순서와 명칭

LC/MS/MS 기기

PFAS의 LC/MS 분석에는 Agilent 1290 Infinity II 액체 크로마토그래피(LC)-Agilent 6495 QQQ LC/MS 시스템을 사용했습니다.

LC 파라미터는 표 2에 기재되어 있습니다. 1290 Infinity II LC에는 Agilent ZORBAX Eclipse Plus 가드 컬럼과 Agilent ZORBAX Eclipse Plus RRHD C18 컬럼 (3.0 × 50mm, 1.8μm)이 장착되었습니다. 5mM 아세트산 암모늄을 함유한 초순수 (A) 및 MeOH(B)을 사용하여 400μL/분의 기울기 용출을 수행했으며, 처음 1.5분 동안 폐액 방향으로 전환했습니다. 주입에서 주입까지의 총 실행 시간은 약 15분으로, 기존 46개의 PFAS를 27분 만에 측정하는 분석법보다 개선되었습니다.⁷ 이 연구에 사용된 분석법은 Agilent 응용 자료 *Agilent 6495 QQQ LC/MS를 사용한 수질 중 50종 이상의 기존 및 신종 PFAS 분석에 설명되어* 있습니다.⁸

Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD, 4.6 × 50mm, 3.5mm 지연 컬럼을 용매 믹서와 주입기 모듈 사이에 설치하여 시스템의 백그라운드 오염을 제어했습니다. Ethylene Tetrafluoroethylene(ETFE) 라인과 유리/Polytetrafluoroethylene (PTFE) 용매 필터를 대체하기 위해 니들

세척 시스템에 PEEK 튜빙 및 스테인리스 스틸 용매 필터를 설치했습니다. 주입 후 흡착으로 인한 오염을 줄이기 위한 니들 세척 절차는 50/50 초순수/MeOH로 10초간 세척한 다음 90/10 초순수/MeOH로 10초간 니들 시트를 백플러싱하도록 구성했습니다.

표 2. Agilent 1290 LC 파라미터.

파라미터	값																		
액체 크로마토그래피 시스템	1290 Infinity II LC(p/n)																		
지연 컬럼	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD, 4.6 × 50mm, 3.5μm (p/n 959943-902)																		
가드 컬럼	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 2.1 × 5mm, 1.8μm(p/n 821725-901)																		
분석 컬럼	Agilent ZORBAX Eclipse Plus RRHD C18, 3.0 × 50mm; 1.8μm (p/n 959757-302)																		
주입 부피	2μL																		
컬럼 온도	30°C																		
이동상	A) 5mM 아세트산 암모늄 초순수 증류수 용액 B) 5mM 아세트산 암모늄 메탄올(LC/MS 등급) 용액																		
유속	400μL/분																		
그라디언트	<table> <tr> <th>시간(분)</th><th>%B</th></tr> <tr><td>0.0</td><td>10</td></tr> <tr><td>0.5</td><td>10</td></tr> <tr><td>2.5</td><td>55</td></tr> <tr><td>9</td><td>90</td></tr> <tr><td>9.5</td><td>100</td></tr> <tr><td>11.5</td><td>100</td></tr> <tr><td>11.6</td><td>10</td></tr> <tr><td>14</td><td>10</td></tr> </table>	시간(분)	%B	0.0	10	0.5	10	2.5	55	9	90	9.5	100	11.5	100	11.6	10	14	10
시간(분)	%B																		
0.0	10																		
0.5	10																		
2.5	55																		
9	90																		
9.5	100																		
11.5	100																		
11.6	10																		
14	10																		
분석 시간	15분																		

Agilent 6495 QQQ LC/MS 파라미터는 표 3에 기재되어 있습니다. 질량 분석기에는 전기분무 이온화원(ESI)이 장착되었으며 음이온 및 다중 반응 모니터링(MRM) 모드로 작동되었습니다. MRM 파라미터 (표 1)는 최적의 감응을 위해 Agilent MassHunter Optimizer 도구를 사용하여 최적화했습니다.

표적 분석물질은 Agilent MassHunter 정량 분석 소프트웨어를 사용하여 머무름 시간 및 두 개의 이온 전이에 의해 측정되었습니다. 각 화합물에 대하여, 하나의 전이는 정량을 위해 사용하였고, 두 번째 전이는 정성 확인을 위해 사용했습니다. 정량은 Coggan 등이 기술한 대체 표준물질 화합물의 동위원소 희석법으로 이루어졌습니다.⁹

분석법 보고 한계(MRL)는 10:1 이상의 신호 대 잡음비(S/N) 감응으로 측정했으며, 가장 낮은 검량 포인트(0.01ng/mL) 또는 방법 바탕 시료(MB) 내 각 화합물 농도의 3배 중 더 높은 것으로 정의했습니다. 이러한 기준에는 부합하지 않으나 존재하는 시료는 <MRL로 보고했으며 통계 요약 작성 시 MRL의 절반으로 할당했습니다. 각 분석물질의 검출 한계(LOD)는 S/N비 <3:1로 정의했으며 표 4에 나타난 통계 요약 작성 시 0으로 정의했습니다.

표 3. 질량 분석기 파라미터.

파라미터	값
질량 분석기	Agilent 6495 QQQ LC/MS
이온화 모드	음이온
건조 가스 온도	250°C
가스 유속	11L/min
Nebulizer	25psi
Sheath 가스 온도	375°C
Sheath 가스 유속	11L/min
캐필러리 전압	2,500V
고압 iFunnel RF 전압	90V
저압 iFunnel RF 전압	60V

표 4. 실제 바이오 고형물 시료의 다중 계열 표적 PFAS 분석에 따른 통계 결과 요약 (N은 분석된 시료 수, Det는 PFAS 화합물이 검출된 시료 수, % Det는 시료 수 기준 PFAS 화합물이 검출된 시료 퍼센트.)

PFAS 그룹/분류	약자	N	Det	% Det.	Mean (ng/g)	St. Dev.	Min (ng/g)	Median (ng/g)	Max (ng/g)
Perfluorocarboxylic acid (PFCAs)	PFBA	19	18	95	0.80	1.0	ND	<MRL	3.8
	PFPeA	19	19	100	2.0	2.3	<MRL	1.6	9.6
	PFHxA	19	19	100	2.8	3.7	<MRL	2.1	17
	PFHpA	19	19	100	0.90	1.9	<MRL	<MRL	8.5
	PFOA	19	19	100	8.3	10.4	<MRL	4.9	45
	PFNA	19	18	95	0.90	1.1	ND	0.8	4.9
	PFDA	19	19	100	14	11.2	<MRL	13.2	34
	PFUnDA	19	19	100	0.60	0.8	ND	<MRL	3.0
	PFDoDA	19	19	100	5.9	5.4	<MRL	4.0	18
	PFTTrDA	19	18	95	0.50	0.5	ND	0.3	1.8
	PFTeDA	19	19	100	1.2	1.3	<MRL	0.7	4.2
Perfluorosulfonic acid (PFSA)	PFBS	19	12	63	2.3	3.7	ND	0.7	15
	PFPeS	19	6	32	0.20	0.6	ND	ND	2.5
	PFHxS	19	11	58	1.8	3.6	ND	<MRL	13
	PFHpS	19	7	37	0.5	1.1	ND	ND	3.9
	PFOS	19	19	100	23	44.2	0.9	7.4	190
	PFNS	18	2	11	<MRL	0.1	ND	ND	0.40
	PFDS	19	4	21	<MRL	0.4	ND	ND	1.5
	PFDoS	18	4	22	0.6	1.4	ND	ND	5.6
Perfluoroalkyl phosphinic acids (PFPIAs)	6:6 PFPIA	17	7	41	<MRL	0.4	ND	ND	1.7
	6:8 PFPIA	17	6	35	<MRL	0.4	ND	ND	1.3
	8:8 PFPIA	17	10	59	0.5	0.5	ND	<MRL	1.4
Perfluoroether carboxylic/sulfonic acids (PFEC/SAs)	ADONA	17	0	0	<MRL	0.0	ND	ND	ND
	6:2 Cl-PFESA	17	0	0	<MRL	0.0	ND	ND	ND
	8:2 Cl-PFESA	17	0	0	<MRL	0.0	ND	ND	ND

결과 및 토의

회수율 및 일반적인 LC/MS/MS 성능

그림 1에 나타난 바와 같이, 2ng/g(건조 중량)에서 관리 시료 내 PFAS의 평균 회수율은 허용 가능한 수준이었으며, 6:8 PFPiA(67%), 8-8 PFPiA(69%), FOSAA(44%), 3:3 FTCA(172%)를 제외하고 70~130% 였습니다. 제외된 이들 화합물은 실제 바이오 고형물 시료에서는 빈번하게 검출되지 않았습니다. 방법 바탕 시료(MB)는 모든 경우에서 검출 한계보다 낮게(<LOD) 나타났습니다.

1290 Infinity II LC-6495 QQQ LC/MS 시스템을 이용한 PFAS의 LC/MS/MS 분석에 대한 일반적인 크로마토그래피 성능, 기기 검출 한계(IDL), 방법 검출 한계(MDL)는 애질런트 응용 자료 *애질런트 6495 QQQ LC/MS를 사용한 수질 중 50종 이상의 기존 및 새로운 PFAS 분석에서 확인할 수 있습니다.*⁸

PFAS 그룹/분류	약자	N	Det	% Det.	Mean (ng/g)	St. Dev.	Min (ng/g)	Median (ng/g)	Max (ng/g)
Perfluorooctanesulfo- -amides (FOSAs) -amidoethanols (FOSEs) -amidoacetic acids (FOSAA)	FOSA	17	7	41	0.5	0.9	ND	ND	3.0
	MeFOSA	17	2	12	<MRL	0.1	ND	ND	0.4
	EtFOSA	17	2	12	<MRL	0.1	ND	ND	0.30
	MeFOSE	17	14	82	3.6	6.7	ND	1.9	29
	EtFOSE	17	5	29	3.8	14	ND	ND	57
	FOSAA	17	10	59	1.2	1.6	ND	0.3	4.6
	MeFOSAA	17	13	76	6.0	14	ND	1.6	56
	EtFOSAA	17	12	71	6.3	13	ND	1.6	50
SAmPAP	diSAmPAP	17	8	47	0.7	2.3	ND	ND	9.5
Fluorinated telomer carboxylic acids (FTCAs)	3:3 FTCA	16	0	0	<MRL	0.0	ND	ND	ND
	5:3 FTCA	17	15	88	16	21	ND	4.6	61
	7:3 FTCA	17	16	94	12	13	ND	6.9	41
Fluorinated telomer sulfonic acids (FTSAs)	4:2 FTSA	16	0	0	<MRL	0.0	ND	ND	ND
	6:2 FTSA	17	6	35	0.4	0.9	ND	ND	3.5
	8:2 FTSA	16	5	31	0.7	1.3	ND	ND	4.0
	10:2 FTSA	17	11	65	0.7	0.7	ND	0.30	1.9
Di-substituted polyfluoroalkylphosphate esters (diPAPs)	6:2 diPAP	17	16	94	47	73	ND	32	190
	8:2 diPAP	17	16	94	67	76	ND	40	240
	6:2, 8:2 diPAP	17	16	94	47	73	ND	26	300
Σ ₁₁ PFCAs		19	19	100	39	30	2.3	33	123
Σ ₈ PFSAAs		19	19	100	28	50	0.9	11	220
Σ ₃ PFPiAs		17	14	82	0.8	0.8	ND	0.5	2.5
Σ ₃ PFEC/SAs		17	0	0	0.0	0.0	ND	0.0	0.0
Σ ₈ FOSA/E/AAs		17	15	88	19	44	ND	5.9	200
Σ ₁ SAmPAP		17	8	47	0.6	2.2	ND	0.0	9.5
Σ ₃ FTCAs		17	16	94	24	31	ND	5.7	96
Σ ₄ FTSAs		17	12	71	1.5	2.0	ND	0.5	6.3
Σ ₃ diPAPs		17	16	94	140	190	ND	95	730
Σ ₄₄ PFAS		19	19	100	260	220	4.2	280	910

실제 바이오 고형물 시료 분석

표 4는 호주에서 채취한 19개의 바이오 고형물 시료에서 각 표적 PFAS의 측정 농도, 각 PFAS 계열별 합계 및 총 PFAS 합계에 대한 통계 분석을 요약한 것입니다. 통계 분석법은 Moodie 등⁴을 통해 설명된 바 있습니다.

단일 추출 프로토콜을 사용한 이 분석법은 실제 시료에서 다중 계열 PFAS 44종의 동시 정량에 매우 효과적인 것으로 입증되었습니다. 9개 계열에 걸친 모든 표적 PFAS는 19개의 바이오 고형물 시료에서 측정 가능한 수준으로 검출되었습니다. Σ_{44} PFAS 평균 농도는 260ng/g(중앙값 280ng/g)였으며 농도는 4.2~910ng/g의 넓은 범위로 분포했습니다. 모든 시료에서 검출된 PFCA 계열과 PFSA계열이 가장 보편적이었습니다. 94%의 시료에서 검출된 diPAP는 일반적으로 가장 높은 농도를 보였습니다. PFPiA, FOSA, SAmPAP, PFEC/SA계열은 거의 검출되지 않았으나 존재하는 경우 3ng/g 미만으로 측정되었으며, 모두 합하여 Σ_{44} PFAS의 1.5% 미만을 차지했습니다.

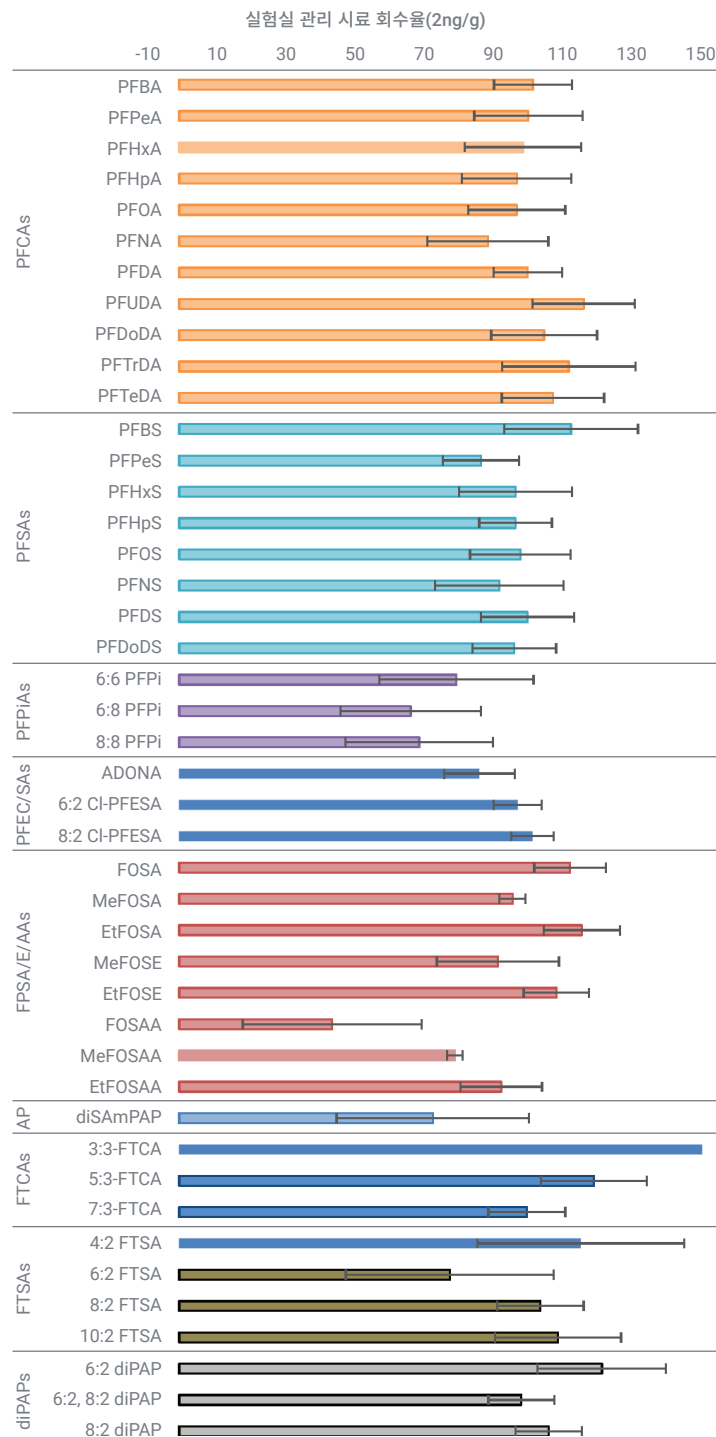


그림 1. 2ng/g dw로 스파이크한 관리 시료의 평균 회수율 및 표준 편차(n = 3).

결론

본 응용 자료는 Agilent 6495 QQQ LC/MS 시스템과 Agilent 1290 Infinity II LC를 결합 사용하여 바이오 고형물로부터 9개의 하위 계열에 걸친 44종 PFAS를 추출 및 정량하는 간단하고 견고한 절차에 대해 설명합니다. 해당 분석법은 2ng/g(건조 중량)에서 관리 시료 내 PFAS에 대한 허용 가능한 회수율을 보였으며, 실제 바이오 고형물 시료의 경우는 빈번하게 검출되지 않는 화합물인 6:8 PFPiA(67%), 8-8 PFPiA(69%), FOSAA(44%), 3:3 FTCA(172%)를 제외하고 70~130% 범위를 보였습니다. 또한 이 분석법은 실제 시료 내 존재하는 다중 계열 PFAS의 동시 정량에 매우 적합했습니다. 단일 추출 프로토콜을 사용하여 분석된 19개의 바이오 고형물 시료에서 44개의 표적 PFAS가 모두 측정 가능한 수준으로 검출되었습니다. 요약하자면, 본 애질런트 솔루션은 실제 바이오 고형물 시료에 대하여 우수한 회수율과 전반에 걸친 적용 가능성을 제공했습니다.

참고 문헌

1. United States Environmental Protection Agency. Research on Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). Retrieved October 11, **2017**. <https://www.epa.gov/chemical-research/research-and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>
2. Washington, J. W. *et al.* Concentrations, Distribution, and Persistence of Perfluoroalkylates in Sludge-Applied Soils near Decatur, Alabama, USA *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 22, 8390–8396
3. Yoo, H. *et al.* Quantitative determination of perfluorochemicals and fluorotelomer alcohols in plants from biosolid-amended fields using LC/MS/MS and GC/MS. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 7985e7990.
4. Damien Moodie, D. *et al.* Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Australian biosolids, *Chemosphere* May **2021**, 270, 129143.
5. Wang, Z. *et al.* A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *Environmental Science & Technology* **2017**, 51, 2508–2518.
6. Wellington Laboratories. Reference and Handling Guide: Perfluoroalkyl Compounds. **2018**.
7. Houde, M. *et al.* Biomagnification of Perfluoroalkyl Compounds in the Bottlenose Dolphin (*Tursiops truncatus*) Food Web. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40(13), 4138–4144.
8. Coggan, T. L. *et al.* Analysis of >50 Legacy and Emerging PFAS in Water Using the Agilent 6495B Triple Quadrupole LC/MS. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-0919EN. May **2019**.
9. Coggan, T. L. *et al.* A Single Analytical Method for the Determination of 53 Legacy and Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous Matrices. *Anal. Bioanal. Chem.* **2019a**. 411, 3507e3520.

www.agilent.com/chem

DE44405.4964467593

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
2021년 8월 10일, 한국에서 발행
5994-3920KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com