

단일 입자(sp) ICP-MS에 의한 폴리스티렌 미세플라스틱의 입자 크기 분석

Agilent 8900 ICP-QQQ로 ^{13}C 를 모니터링하여
시뮬레이션된 UV 분해 중 플라스틱 오염 조사



저자

Yuxiong Huang¹, Ziyi Liu¹, Dong Yan² 및 Shuofei Dong²

1. Shenzhen International Graduate School(SIGS), 칭화대학교, 선전 518055, 중국
2. Agilent Technologies Co., Ltd. (중국), 베이징 100102, 중국

서론

포장재, 보관 및 식품 용기, 전자 제품, 장난감 및 섬유와 같은 많은 일상 용품에는 플라스틱이 포함되어 있습니다. 플라스틱이 비용 효율적인 재료로 자리잡은 1950년대부터 소비재, 산업, 농업, 해양 활동, 재활용 센터 및 일반 폐기물에서 발생하는 엄청난 양의 플라스틱이 환경을 오염시켰습니다. 플라스틱은 완전히 분해되지 않고 조각화되어 밀리미터에서 나노미터 직경 크기의 입자를 생성하기 때문에 플라스틱 오염 및 플라스틱으로 오염된 물이 문제로 대두되고 있습니다. 5mm~1 μm 크기의 입자를 흔히 미세플라스틱(MP)이라고 하고 1 μm 보다 작은 입자를 나노플라스틱(NP)이라고 합니다. 미세플라스틱으로 인한 위험은 아직 완전히 규명되지 않았기 때문에 신뢰할 수 있는 입자 분석 및 입자 크기 분석법이 필요합니다. 또한 물, 토양, 공기 및 식품의 플라스틱 오염 문제에 대한 대중의 인식이 전 세계적으로 높아지고 있습니다(1). 플라스틱 오염의 규모가 크고 플라스틱 오염 물질 작용에 대한 지식이 보편화되지 않았음을 감안할 때, 생태계와 인간 건강에 미치는 플라스틱 입자의 위험을 이해하려면 더 많은 연구가 필요합니다.

시간에 따른 MP와 NP의 거동을 연구하기 위해 플라스틱 입자의 크기, 양 및 재료 종류를 샘플링하고 분석하기 위한 다양한 분석법이 개발되고 있습니다. 복잡한 환경과 생물학적 매체에서 MP에 대해 이루어지는 대부분의 연구는 크기가 큰 입자에 초점을 맞추고 있는 반면, 5 μm 미만의 MP 특성을 분석하기 위한 미세플라스틱 분석법은 드뭅니다(2).

단일 입자(sp) ICP-MS는 금속 기반 나노 입자를 연구하는 데 널리 사용되어 왔기 때문에 MP 및 NP의 수와 크기를 정량적으로 분석하는 데 실효성 있는 기술입니다(3). 연구자들은 서브 μm 크기에서 합성 Au 코팅 MP의 크기와 수 농도를 정량하기 위해 spICP-MS를 사용하고 있습니다(4, 5). 그러나 이 분석법은 Au 코팅의 간접 분석에 기초하고 있는 관계로 여러 단계의 시료 전처리가 필요합니다. 최근 연구에 따르면 spICP-MS는 ^{13}C 를 모니터링하여 폴리스티렌 MP 입자 크기와 수 농도를 정량할 수 있는 것으로 나타났습니다(6-8). 이 분석법은 통제된 연구 환경에서 MP를 조사할 수 있는 유망한 분석법입니다.

이 연구에서는 실험실 시뮬레이션 환경에서 ^{13}C 신호를 모니터링하여 UV 분해가 진행되는 동안 폴리스티렌 MP의 입자 수와 크기를 정량하는 spICP-MS 분석법을 추가로 개발했습니다.

실험

재료 및 시료 전처리

이 연구에서는 폴리스티렌(PS) 마이크로비드를 MP로 사용했습니다. 입자 크기가 800nm(품번: PL6008-4101, 인증 평균 직경: 805nm) 및 1,000nm(품번: PL6010-4101, 인증 평균 직경: 1,024nm)인 두 가지 PS 마이크로비드 현탁액(구형, 10.0% wt/wt)을 애질런트에서 입수했습니다. 세 가지 다른 크기의 PS(구형, 1.8 μm , 3 μm , 5 μm)를 포함하는 마이크로비드 분말은 Tesulang Inc.(중국 광둥)에서 구입했습니다. 세 가지 PS 마이크로비드 분말의 평균 직경은 주사전자현미경(SEM, Hitachi SU8010, Japan)으로 측정했습니다. 직경은 그림 1과 같이 1.82 \pm 0.11 μm , 2.97 \pm 0.19 μm , 4.96 \pm 0.14 μm 였습니다. 모든 MP 현탁액 시료는 분석 전에 탈이온수(DIW)를 이용해 2~50mg/L 농도 범위(MP 입자 크기에 따라 다름)로 전처리 및/또는 희석했습니다.

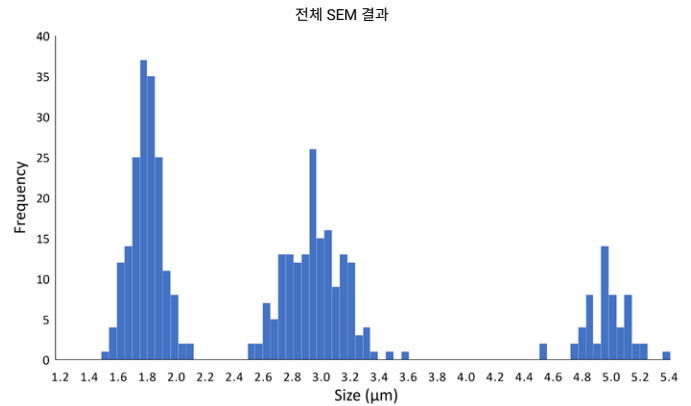


그림 1. 이 연구에 사용된 세 가지 마이크로비드 분말의 전체 SEM 결과. 각 분말에서 측정된 PS의 크기는 각각 1.82 \pm 0.11 μm (n=175), 2.97 \pm 0.19 μm (n=168) 및 4.96 \pm 0.14 μm (n=55)였습니다.

기기

Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS(ICP-QQQ)를 spICP-MS 분석법에 사용했습니다. 시료 도입 시스템은 내경 1.0mm의 주입기가 있는 석영 토치(품번: G3280-80081), 표준 석영 스프레이 챔버, standard glass concentric nebulizer 및 니켈 팁 인터페이스 콘으로 구성되었습니다. 시료는 0.51mm 내경 PTFE 튜브(품번: 8003-0689)를 사용하여 자가 흡인으로 ICP-MS에 도입되었습니다. 8900에는 ORS⁴ 충돌/반응 셀(CRC)의 양쪽에 위치한 두 개의 Quadrupole, Q1 및 Q2가 포함되어 있어 MS/MS 모드 작동이 가능합니다. 본 연구에서는 Q1 및 Q2가 $m/z = 13$ 으로 설정된 MS/MS를 사용하여 ^{13}C 를 no gas 모드로 측정했습니다. 이러한 작동 조건은 더 나은 신호 대 잡음비(S/N) 비율과 더 낮은 크기 검출 한계를 제공했는데, 아마도 MS/MS 모드에서 ^{12}C 의 피크 테일링 오버랩이 제거되었기 때문인 것으로 추측됩니다. 일반적인 기기 작동 파라미터는 표 1에 나와 있습니다. 데이터 수집, 검량, 시료 내 입자 수, 농도 및 입자의 크기 분포 계산에 Agilent ICP-MS MassHunter 소프트웨어 버전 5.1의 단일 입자 모듈을 사용했습니다.

표 1. 폴리스티렌 미세플라스틱의 spICP-MS 분석을 위한 일반적인 Agilent 8900 ICP-QQQ 작동 파라미터와 수집 설정.

파라미터	설정
RF 전력(W)	1600
샘플링 깊이(mm)	6.0
Nebulizer 가스 유속(L/min)	0.78
KED (V)	5
시료 주입구 유속(mL/min)	0.08
Q1 → Q2 질량(m/z)	13 → 13
머무름 시간(ms)	0.1
수집 시간(초)	60

UV 분해 처리

MP의 UV 분해 과정을 연구하기 위해 석영 비커에서 PS MP(5µm) 현탁액을 DIW로 10mg/L까지 다단계 희석하여 제조했습니다. MP가 균일하게 분산되도록 하기 위해 유리 교반기를 사용하여 현탁액을 혼합하고 초음파 및 볼텍싱 처리했습니다. MP의 자외선 분해는 그림 2와 같이 36W UV 램프(CNLIGHT, 중국)를 사용하여 수행했습니다. 실험을 하는 동안 교반을 통해 MP가 현탁액에 잘 분산되도록 했습니다(MP가 비커 벽에 침전되었다는 징후는 없었습니다). UV 분해된 MP는 0, 12, 16 및 20시간 후에 유리 피펫으로 채취했습니다. 그런 다음 시료를 spICP-MS 분석법을 사용하여 분석했습니다.

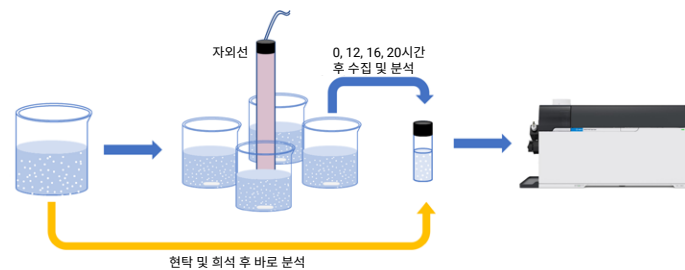


그림 2. 실험 워크플로를 나타낸 그림입니다.

결과 및 토의

각 현탁액에서 PS MP의 크기와 입자 수 농도는 spICP-MS 모드에서 작동하는 8900 ICP-QQQ를 사용하여 측정했습니다. ¹³C 신호의 강도는 PS MP의 크기와 관련되며 획득 시간 내의 피크 이벤트 수는 MP의 입자 수 농도를 측정하는 데 사용됩니다.

PS MP의 크기 및 크기 분포 측정

spICP-MS 분석법으로 ¹³C를 모니터링하여 다양한 PS MP 현탁액(즉, 0.8µm, 1µm, 1.8µm, 3µm 및 5µm)의 크기 분포를 측정했습니다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 각 PS MP 현탁액의 평균 강도 값(초당 카운트, CPS)을 MP 부피(고체 구로 간주됨)의 함수로 나타내었습니다. 5개의 현탁액에 대해 우수한 선형 관계($R^2 = 0.9999$)를 얻었으며, 이는 기기가 0.8~5µm의 입자 크기를 포괄하는 넓은 동적 범위로 PS MP를 분석할 수 있음을 보여줍니다.

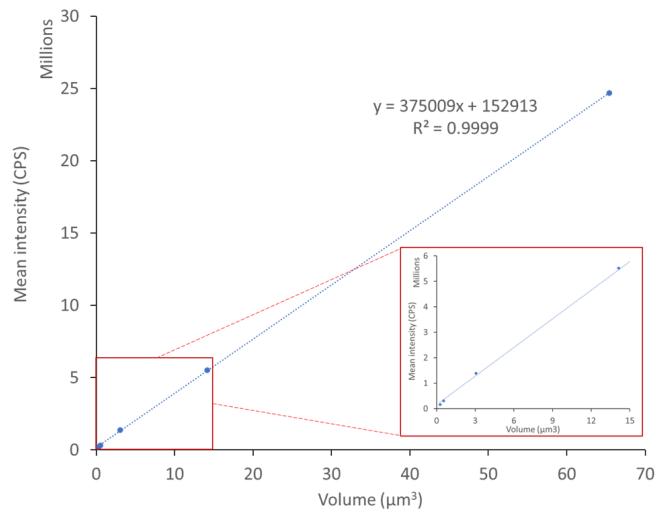


그림 3. spICP-MS에 의해 측정된 PS MP 입자 크기의 검량선. 검량선은 평균 강도(CPS) 대 입자 부피(µm³)로 표시되었습니다. 표 2의 데이터.

1.8µm, 3µm 및 5µm PS MP를 1:4.6:20.1의 질량비로 혼합하고 spICP-MS로 분석했습니다. 측정된 각 입자의 CPS 결과와 검량선을 사용하여 입자 크기 데이터를 계산했습니다. 그림 4에서 볼 수 있듯이, 결과는 테스트한 전체 크기 범위에 걸쳐 SEM 이미징으로 얻은 크기 분포의 통계적 분석과 잘 일치했습니다.

0.8 및 1µm PS MP의 크기 분포도는 그림 3에 표시된 spICP-MS 검량선을 바탕으로 계산되었습니다. 평균 크기는 각각 0.86 ± 0.11 및 $1.03 \pm 0.18\mu\text{m}$ 로, PS 마이크로비드 현탁액의 공칭 값 내에 있었습니다. 이 결과는 spICP-MS 분석법이 PS MP에 대해 정확한 크기 분포 데이터를 제공함을 보여줍니다.

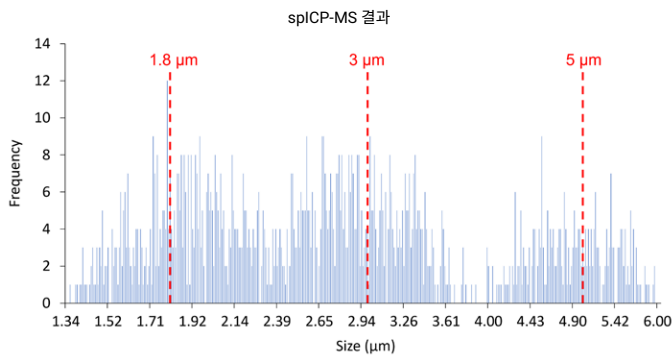


그림 4. 혼합된 PS 마이크로비드 분말의 세 가지 크기에 대한 spICP-MS 결과.

Nebulizer 효율 계산: Nebulizer 효율(η_{neb})은 미지 시료 내 입자의 수 농도를 계산하는 데 필요합니다. 본 연구에서는 PS MP의 η_{neb} 을 수식 1에 기초해 계산했습니다.

$$\eta_{neb} = \frac{N_p}{C_{prepared} \times v \times T} \quad (\text{Eq 1})$$

여기서 N_p 는 수집 시간 내에 검출된 입자의 수입니다. $C_{prepared}$ 는 spICP-MS 분석을 위해 준비된 입자의 수 농도(입자/L)이고, v 는 시료 주입구 유속(L/s), T 는 총 수집 시간(초)입니다.

계산된 결과는 다양한 PS MP 현탁액의 nebulizer 효율이 0.5~1.9% 범위임을 보여줍니다. 표 2는 입자가 클수록 η_{neb} 값이 작아짐을 보여줍니다.

입자 수 농도 검출 한계 계산: 입자 수 농도 검출 한계 (LOD, 입자/L)는 수식 2에 따라 계산했습니다.

$$LOD = 3 \times \frac{1}{\eta_{neb} \times v \times T} \quad (\text{Eq 2})$$

여기서 η_{neb} 는 분무 효율, v 는 시료 주입구 유속(L/s), T 는 총 수집 시간(초)입니다.

수식 2를 사용했을 때 spICP-MS 분석법은 MP의 크기에 따라 $2.0 \times 10^6 \sim 6.9 \times 10^6$ 입자/L 범위 내의 입자 수 LOD를 가졌습니다.

분무 효율은 MP 입자 크기에 따라 크게 다릅니다. 따라서 미지 시료에서 MP의 수 농도를 계산할 때 η_{neb} 는 다양한 크기 분율(즉, $>3\mu\text{m}$, $1.8\text{-}3\mu\text{m}$ 및 $0.8\text{-}1.8\mu\text{m}$)에 따라 사용해야 합니다. 이 접근 방식으로 MP의 수 농도를 더 효과적으로 추정할 수 있습니다.

표 2. 다섯 가지 크기의 PS MP를 분석하기 위한 spICP-MS 분석법의 일반적인 분무 효율과 평균 강도.

입자 크기 (μm)	분무 효율 (%)	평균 강도 (CPS)
0.805	1.9	1.67E+05
1.011	1.5	3.07E+05
1.8	0.8	1.39E+06
3	0.8	5.51E+06
5	0.5	2.47E+07

UV 분해 중 PS MP 크기 변화

$5\mu\text{m}$ PS MP의 입자 수와 크기를 정량하기 위해 개발된 spICP-MS 분석법을 사용하여 실험실 시뮬레이션 환경에서의 UV 분해 효과를 연구했습니다. 초기 연구에서는 시료를 수집하고 UV 노출 0, 12, 16 및 20시간 후에 spICP-MS로 분석했습니다.

그림 5에서 볼 수 있듯이 spICP-MS 측정 결과, UV 분해 과정에서 실험 20시간 이내에 서브 마이크로미터에서 마이크로미터 크기의 2차 MP가 생성된다는 것을 명확히 알 수 있습니다. 측정된 입자 크기 분포는 MP 분해 과정의 메커니즘을 상세하게 추적할 수 있음을 보여줍니다. 분해가 시작되고 처음 12시간 동안 평균 입자 크기가 4.9에서 $4.1\mu\text{m}$ 로 감소했으며 더 작은 크기($<1.8\mu\text{m}$)의 MP도 검출되었습니다. 16시간 및 20시간에 MP 입자 크기 분포의 변화는 평균 크기가 각각 3.3 및 $2.2\mu\text{m}$ 로 감소하였고, $<1.8\mu\text{m}$ 크기의 MP가 더 많이 생성되었음을 보여주었습니다.

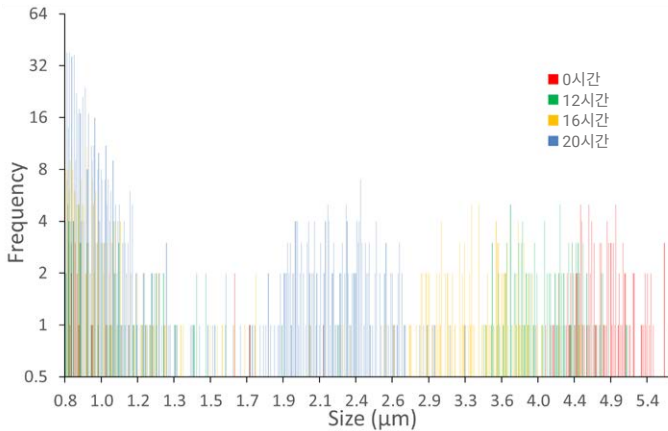


그림 5. UV 분해 실험의 0, 12, 16 및 20시간 후, MP의 spICP-MS 입자 크기 분포 결과.

UV 분해 과정에서 MP의 입자 수 농도 변화의 역학을 이해하기 위해, spICP-MS로 처음 크기가 5 μm 로 측정된 입자에 대한 크기 분획 입자 수 농도를 얻었습니다(표 3). 처음 12시간 동안에는 MP(>3 μm , 1.8-3 μm , 0.8-1.8 μm)의 크기 분획 입자 수 농도에 거의 변화가 없었습니다. 16시간과 20시간 후에 중간 크기(1.8-3 μm) MP의 입자 수 농도가 크게 증가했습니다. 이 증가와 동시에 20시간 후, 큰 크기(>3 μm)의 MP 입자 수 농도가 4.6×10^6 입자/L의 LOD 아래까지 감소했습니다. 또한 12~20시간의 UV 노출 후, 작은 MP(0.8-1.8 μm)의 입자 수 농도가 약 4.14×10^7 에서 3.58×10^8 입자/L로 현저하게 증가했습니다. 작은 입자의 이러한 증가는 UV 분해 과정에서 2차 조각화된 MP가 생성됨을 나타냅니다.

표 3. UV 분해 실험 0, 12, 16 및 20시간 후의 평균 입자 농도 결과입니다. 입자의 원래 크기는 5 μm 였습니다.

시간(h)	입자 농도(입자/L)			
	0.8-1.8 μm	1.8-3 μm	>3 μm	합계
0	7.53E+06	<LOD	1.78E+08	1.87E+08
12	4.14E+07	8.48E+06	1.63E+08	2.13E+08
16	6.08E+07	9.09E+07	1.49E+08	3.01E+08
20	3.58E+08	2.13E+08	<LOD	5.74E+08

결론

Agilent 8900 ICP-QQQ로 ^{13}C 를 측정하여 플라스틱 입자를 측정하기 위한 미세플라스틱 분석법이 개발되었습니다. 단일 입자(sp) ICP-MS 분석법으로 서브 마이크로미터(0.8 μm)부터 마이크로미터(5 μm)까지의 범위를 포괄하는 넓은 크기 범위에서 미세플라스틱 입자 크기와 수 농도를 정확하게 정량할 수 있었습니다. 다양한 크기의 입자에 대한 분무 효율을 고려했을 때 수 농도 검출 한계는 $2.0 \times 10^6 \sim 6.9 \times 10^6$ 입자/L 범위였습니다.

spICP-MS 분석법을 사용하여 폴리스티렌 MP의 자외선 가속 분해 역학을 조사했습니다. 그 결과, 시간 경과에 따른 폴리스티렌 MP의 조각화가 명확하게 나타나, 시뮬레이션된 노출 20시간 동안 많은 수의 나노 및 마이크로 크기 입자가 생성되었습니다.

이 연구에서는 MP의 입자 크기와 수 농도에 대한 분해 역학을 조사하고 정량했습니다. spICP-MS 미세플라스틱 분석법에 의해 제공된 데이터는 장기 2차 MP 생성 과정 및 환경에서 MP의 유지를 추정하는 데 사용될 수 있습니다. 이러한 통찰력은 생태계에 미치는 미세 및 나노 플라스틱 오염의 독성학적 위험을 평가하는 데 필수적입니다.

추가 정보

자세한 내용은 Ziyi Liu 등의 다음 연구 내용을 참조하세요: Quantifying the Dynamics of Polystyrene Microplastics UV-Aging Process. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2022**, 9 (1), 50–56. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00888>.

소모품 목록

- 입자 크기가 800nm인 폴리스티렌 마이크로비드 현탁액(구형, 10.0% wt/wt) (품번: [PL6008-4101](#))
- 입자 크기가 1,000nm인 폴리스티렌 마이크로비드 현탁액(구형, 10.0% wt/wt) (품번: [PL6010-4101](#))
- 내경 1.0mm의 주입기가 달린 석영 토치(품번: [G3280-80081](#))
- 0.51mm 내경 PTFE 튜브(품번: [8003-0689](#))

참고 문헌

1. K. Kannan and K. Vimalkumar, A Review of Human Exposure to Microplastics and Insights Into Microplastics as Obesogens. *Front. Endocrinol.*, **2021**, 12:724989.
2. A.B. Silva, A.S. Bastos, C. I. L. Justino, J. P da Costa, A. C. Duarte, T.A.P. Rocha-Santos, Microplastics in the Environment: Challenges in Analytical Chemistry – A Review. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, 1017, 1–19.
3. F. Laborda, A. C. Gimenez-Ingalaturre, E. Bolea, J. R. Castillo, Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry as Screening Tool for Detection of Particles. *Spectrochim. Acta, Part B*, **2019**, 159, 105654.
4. Y. Lai, L. Dong, Q. Li, P. Li, Z. Hao, S. Yu, J. Liu, Counting Nanoplastics in Environmental Waters by Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy after Cloud-Point Extraction and In Situ Labeling of Gold Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, 55, 4783.
5. J. Jiménez-Lamana, L. Marigliano, J. Allouche, B. Grassl, J. Szpunar, S. Reynaud, A Novel Strategy for the Detection and Quantification of Nanoplastics by Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). *Anal. Chem.* **2020**, 92 (17), 11664–11672.
6. E. Bolea-Fernandez, A. Rua-Ibarz, M. Velimirovic, K. Tirez, F. Vanhaecke, Detection of Microplastics Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) Operated in Single-Event Mode. *J. Anal. At. Spectrom.* **2020**, 35 (3), 455-460.
7. F. Laborda, C. Trujillo, R. Lobinski, Analysis of Microplastics in Consumer Products by Single Particle-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using the Carbon-13 Isotope. *Talanta* **2021**, 221, 121486.
8. R. Gonzalez de Vega, S. Goyen, T. E. Lockwood, P. A. Doble, E. F. Camp, D. Clases. Characterisation of microplastics and unicellular algae in seawater by targeting carbon via single particle and single cell ICP-MS, *Analytica Chimica Acta*, **2021**, 1174, 338737.

www.agilent.com/chem/8900icp-qqq

DE54853577

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
2022년 6월 6일, 한국에서 인쇄
5994-4897KO

한국에질런트테크놀로지스(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