

ORIGINAL ARTICLE

## 교반막대 추출법과 GC/MS-MS를 이용한 수중의 자외선 차단제 분석

서창동 · 손희종 · 정종문 · 최진택 · 장성호<sup>1)\*</sup>

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소, <sup>1)</sup>부산대학교 바이오환경에너지학과

### Analysis of UV Filters in Water using Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) and GC/MS-MS

Chang-Dong Seo, Hee-Jong Son, Jong-Moon Jung, Jin-Taek Choi, Seong-Ho Jang<sup>1)\*</sup>

Water Quality Institute, Water authority, Busan, 609-817, Korea

<sup>1)</sup>Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

#### Abstract

A highly sensitive analytical method based on stir bar sorptive extraction (SBSE) technique and gas chromatography/tandem mass spectrometry (GC/MS-MS) has been developed, allowing the simultaneous multi-analyte determination of seven UV filters in water samples. The stir bar coated with polydimethylsiloxane (PDMS) was added to 40 mL of water sample at pH 3 and stirred at 1,100 rpm for 120 min. Other SBSE parameters (salt effect and presence of organic solvent) were optimised. The method shows good linearity (coefficients >0.990) and reproducibility (RSD < 12.9%). The extraction efficiencies were above 84% for all the compounds. The limits of detections (LOD) and limits of quantification (LOQ) were 2.1~8.6 ng/L and 6.8~27.5 ng/L, respectively. The developed method offers the ability to detect 8 UV filters at ultra-low concentration levels with only 40 mL of sample volume. Matrix effects in tap water, river water, wastewater treatment plant (WWTP) final effluent water and seawater were investigated and it was shown that the method is suitable for the analysis of trace level of 7 UV filters except of benzophenone (BP). The method developed in the present study has the advantage of being rapid, simple, high-sensitive and both user and environmentally friendly.

**Key words** : UV filters, Sunscreen agents, Stir bar sorptive extraction (SBSE), Gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC/MS-MS), Water samples

#### 1. 서론

최근에는 우리들이 생활하면서 사용한 후 폐기 또는 유출되어 환경오염을 유발하는 다양한 생활기인 오염물질들에 대한 관심이 증가하고 있다. 이들 생활기인 오염물질들은 의약품들과 개인위생 용품 등이 주종을 이루며, 이들은 환경 중에서의 높은 잔류성과 생물들에 대한 잠

재적 위험성으로 인해 새로운 유해물질로 부각되고 있다. 환경 중에 잔류하는 의약품들 및 개인위생 용품들은 PPCPs (pharmaceuticals and personal care products) 라는 용어로 일컬어지며, 전 세계적으로 환경 중에서의 PPCPs 분포에 대한 조사가 활발히 진행 중이다.

최근에는 자외선 량의 증가 및 자외선 노출에 따른 일광 화상, 피부노화 및 피부암 등의 위험성으로 인해 자외선

Received 19 March, 2014; Revised 14 April, 2014;

Accepted 16 April, 2014

\*Corresponding author: Seong-Ho Jang, Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea  
Phone: +82-55-350-5435  
E-mail: jangsh@puan.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

차단제품의 사용이 증가하였다(Gasparro, 2000). 자외선 차단제품에 함유되는 자외선 차단물질은 유기계와 무기계로 분류되며(Gasparro 등, 1998), 유기계에는 benzophenon 계열과 cinnamate 계열이 있고, 무기계에는 Titanium dioxide ( $TiO_2$ )와 Zinc oxide (ZnO)가 있으며, 유기계 자외선 차단물질의 사용량이 월등히 많은 것으로 보고되고 있다(Rodil과 Moeder, 2008). 유기계 자외선 차단제는 다양한 계열로 분류되며, 일반적으로 *para*-amino benzoate계, cinnamate계, benzophenone계, dibenzoylmethane계, camphor derivative계 및 benzimidazole계 등이 있다(Giokas 등, 2007; Shaath, 2010).

유기계 자외선 차단제는 자외선으로부터 피부 보호 목적뿐만 아니라 스킨, 크림 및 로션과 같은 각종 화장품류와 헤어 스프레이, 샴푸 등 우리 생활에 필요한 각종 용품 등에 함유되어 있어 해마다 사용량이 증가하고 있는 추세이며, 각종 화장품류와 헤어 스프레이, 샴푸 등에 함유되는 자외선 차단제의 함유량은 0.1%~10% 정도인 것으로 보고되고 있다(Schlumpf 등, 2001).

최근에는 자외선 차단지수(sun protect factors, SPF)가 높은 제품의 제조 및 사용이 증가하는 추세이며, 각종 섬유, 플라스틱, 페인트 및 자동차 광택제 등에 첨가되어 사용된다(Román 등, 2011). 이들 자외선 차단제들은 두 가지 경로를 통하여 수 환경 중으로 유입되며, 첫 번째 경로는 계곡이나 강에서의 물놀이나 수영 또는 목욕을 통한 직접적인 유입이며, 두 번째 경로는 각 가정에서 샤워 및 수건이나 옷의 세탁으로 인한 하수로의 유입으로 이 경우는 하수처리장에서 완전히 제거되지 못한 자외선 차단제들이 강이나 호수와 같은 수 환경 중으로 유출된다(Balmer 등, 2005; Peck, 2006; Plagellat 등, 2006). 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA)의 경우는 하수처리장에서의 제거율이 단지 21% 정도이며, 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone (benzophenone-3, BP-3)와 5-benzoyl-4-hydroxy-2-methoxy-benzenesulfonic acid (benzophenone-4, BP-4)의 경우는 대략 60% 정도로 보고되고 있다(Rodil 등, 2012). 하절기에 지표수에서의 최대 검출농도는 2,700 ng/L에 육박하는 것으로 보고되고 있다(Balmer 등, 2005; Poiger 등, 2004).

몇몇 유기계 자외선 차단제들은 친유성(lipophilic) 특

성을 나타내어 생물 농축성이 높기 때문에 어류를 비롯한 다양한 수생 생물들의 생체에서 비교적 고농도로 검출되며(Buser 등, 2006; Fent 등, 2010; Gago-Ferrero와 Diaz-Cruz, 2012; Poiger 등, 2004), 또한, 이들은 생체 내에서 발정 및 항발정 호르몬 작용(estrogenic and antiestrogenic activity)을 유발한다(Fent 등, 2008; Santos 등, 2012). 유기계 자외선 차단제인 BP-3와 BP-4의 경우 어류의 성호르몬 장애를 유발하여 생식에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Bluthgen 등, 2012; Gago-Ferrero와 Diaz-Cruz, 2012; Zucchi 등, 2011). 또한, 최근의 연구결과에서는 어류의 간과 콩팥에 장기 독성(chronic toxicity)을 유발하는 것으로 보고되고 있다(Garbicova 등, 2013).

수중에 함유된 유기계 자외선 차단제들의 분석시 전처리 방법으로 사용되는 액액추출법(liquid liquid extraction) (Kupper 등, 2006)과 고체상 추출법(solid-phase extraction) (Román 등, 2011)의 경우는 유기용매를 사용하기 때문에 전처리 시간이 비교적 길고, 추출 및 농축과정을 거치면서 많은 오차를 유발할 가능성이 높다. 또한, 무엇보다도 유기용매의 사용으로 인한 분석자의 건강에 위해를 가할 수도 있다. 또한, 고체상 미량추출법(solid-phase micro extraction)(Liu 등, 2010; Negreira 등, 2009)의 경우는 polydimethyl-siloxane (PDMS)라는 흡착제가 코팅된 미세 침을 이용하여 분석 바이알의 시료수에서 headspace로 휘발된 목적물질들을 미세 침에 흡착시키는 전처리법으로 그 간편성으로 인해 유기성 오염물질의 전처리법으로 많이 이용되고 있다(Liu 등, 2010; Negreira 등, 2009). 그러나 SPME 전처리법은 유기성 오염물질의 흡착제로 사용되는 PDMS가 코팅된 양이 적다는 것과 수중에 함유된 유기성 오염물질을 직접 흡착하는 방식이 아닌 샘플 바이알의 headspace로 휘발된 유기성 오염물질들을 흡착하여 분석하는 방식이기 때문에 분석감도가 낮다는 단점을 가지고 있다(Rodil과 Moeder, 2008). 최근에는 이러한 단점들을 보완하기 위해 PDMS의 코팅된 양을 증가시킨 bar를 시료수에 직접 투입하여 일정시간 동안 교반시키면서 분석하고자 하는 대상물질을 stir bar에 흡착하는 교반막대 추출법(stir bar sorptive extraction, SBSE)이 각광받고 있다(Gilart 등, 2014; Silva 등, 2008).

본 연구에서는 수중에 함유된 유기계 자외선 차단제

들의 분석시에 효과적이고 효율적인 전처리 방법을 개발하고자 최근에 유기성 미량오염물질들에 대해 효율적인 전처리법으로 알려져 있는 교반막대 추출법(SBSE)을 이용하여 간편하고 자동화된 고감도 분석법을 개발하는 것이 목적이다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 표준물질 및 시약

실험에 사용된 표준물질들인 isoamyl benzoate (IBZ), benzophenone (BP), ethylhexyl salicylate (EHS), homosalate (HS), benzophenone-3 (BP-3), 4-methylbenzylidene-camphor (4-MBC), benzylcinamate (BZC), ethylhexyl-methoxycinnamate (EHMC)는 Sigma-aldrich사(USA), TCI사(Japan) 및 Accustandard사(USA)의 제품을 사용하였으며, 내부표준물질로 사용된 BP-d<sub>10</sub>은 Sigma-aldrich사(USA)의 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 8종류의 자외선 차단제에 대한 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 또한, 염색제로 사용된 NaCl과 메탄올은 순도 99% 이상의 Merck사의 제품을 사용하였다.

### 2.2. 표준물질 용액 조제

구입한 8종의 자외선 차단제 표준물질 각각에 대해 1,000 mg/L 및 10 mg/L의 농도로 메탄올에 녹여 stock solution을 만든 후 이를 이용하여 10 µg/L의 혼합용액을 제조하였으며, 이 혼합용액을 이용하여 검량선을 작

성하였다. 내부 표준물질(IS)인 BP-d<sub>10</sub>의 경우는 100 µg/L의 농도로 조제하여 8종의 자외선 차단제의 검량선 작성용 시료와 분석시료에 대해 200 ng/L의 농도로 spiking하였다.

### 2.3. 전처리 방법 및 TD-GC/MS-MS의 분석조건

8종의 자외선 차단제는 PDMS가 코팅된 흡착 bar (L 32 mm, SPE-tD cartridge, Markes, UK)와 magnetic stir를 시료수가 들어있는 40 mL VOCs 분석용 바이알에 함께 투입하여 SBSE (magnetic emotion, 2-mag, Germany) 장치를 이용하여 일정한 교반강도와 교반시간 동안 교반시키면서 수증의 자외선 차단제들을 추출(흡착)하였다. 추출 후 흡착 bar는 lint-free 티슈를 이용하여 수분을 제거한 다음 샘플 튜브에 넣어서 thermal desorber (TD-100, Markes, UK)를 이용하여 흡착되어 있던 자외선 차단제들을 Fig. 1 (a)에서 볼 수 있듯이 270 °C에서 10분 동안 열탈착시켜 10 °C로 설정된 focusing trap에 흡착-농축시켰다. Focusing trap에서 흡착-농축 후 focusing trap을 300 °C로 승온시켜 5분간 자외선 차단제들을 탈착시켜 GC 컬럼으로 주입하였다 (Fig. 1 (b)). TD의 경우는 TD 자체에 carrier gas의 유량조절장치가 장착되어 있어 탈착된 자외선 차단제들이 GC injector로 주입되지 않고, GC 컬럼으로 직접 주입되도록 구성하였다. 이 때 TD의 focusing trap에 흡착-농축된 자외선 차단제들의 완전 탈착을 위해 TD에서 GC로 유입되는 탈착가스의 split ratio를 10 : 1로 고정하여 실험하였다. 8종의 자외선 차단제의 분석은

**Table 1.** Physico-chemical properties of 8 UV filters

Compounds	Abbreviation	CAS No.	M.W.	Molecular formula	Log <i>K<sub>ow</sub></i>
Isoamyl benzoate	IBZ	94-46-2	192.2	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	4.14
Benzophenone	BP	119-61-9	182.2	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	3.2
Ethylhexyl salicylate	EHS	118-60-5	250.3	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	5.97 <sup>a</sup>
Homosalate	HS	118-56-9	262.3	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	-
Benzophenone-3	BP-3	131-57-7	228.2	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	3.79 <sup>a</sup>
4-methylbenzylidene-camphor	4-MBC	36861-47-9	254.4	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O	4.95 <sup>a</sup>
Benzylcinamate	BZC	103-41-3	238.3	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	-
Ethylhexyl-methoxycinnamate	EHMC	5466-77-3	290.4	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	5.80 <sup>a</sup>
Benzophenone-d10 (IS)	BP-d <sub>10</sub>	22583-75-1	192.3	C <sub>13</sub> D <sub>10</sub> O	-

<sup>a</sup> Experimental values from database of physico-chemical properties, Syracuse Research Corporation: <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>.

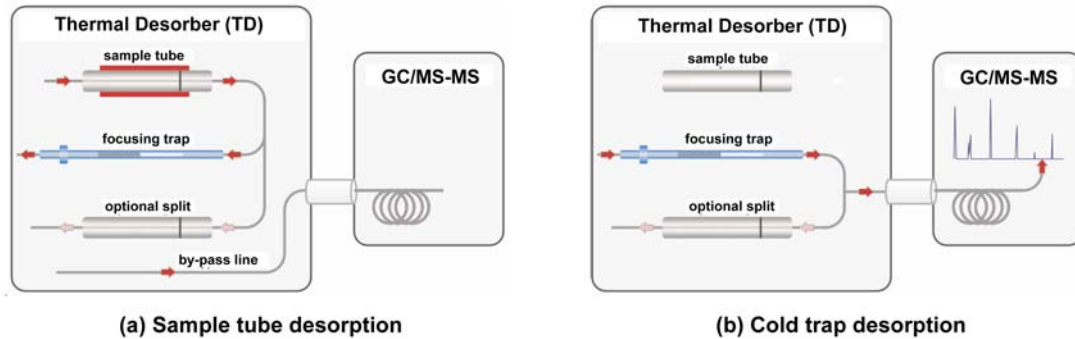


Fig. 1. Schematics depicting the flow path of gas during sample tube desorption (a) and focusing trap desorption (b).

DB-5MS (J&W Scientific, USA) 컬럼이 장착된 GC/MS-MS (7890N, Agilent, USA/7000 GC MS Triple Quad, Agilent, USA)를 사용하였으며, 8종의 자외선 차단제 분석을 위한 기본적인 TD와 GC의 운전조건을 Table 2, MS-MS의 분석조건을 Table 3에 나타내었다.

최적의 SBSE 전처리 조건 선정을 위해 흡착 bar의 교반 시간, 교반속도, 시료수 용량, 시료수의 pH, 염석제 투입량 및 메탄올 주입량 등의 변화에 따른 최적의 분석조건을 조사하였다.

Table 2. Analytical conditions of the TD and GC

TD	
- Pre-purge : 2 min	
- Desorption temperature : 270 °C	
- Desorption time : 10 min	
- Trap setting	
· pre-trap fire purge 1 min, trap low 10 °C	
· heating rate : 100 °C/sec	
· trap high 300 °C, trap hold 5 min	
- Split flow (ratio) : 9 mL/min (10 : 1)	
- Flow path temp. : 180 °C	
GC	
- Column: 60 m (L) × 250 μm (ID) × 0.25 μm (film thickness)	
- Oven Temp.	
· Initial Temp. 60 °C, Hold 2 min	
· 1st rate 10 °C to 200 °C, Hold 10 min	
· 2nd rate 10 °C to 280 °C, Hold 12 min	

Table 3. Analytical parameters of MS-MS for UV filters

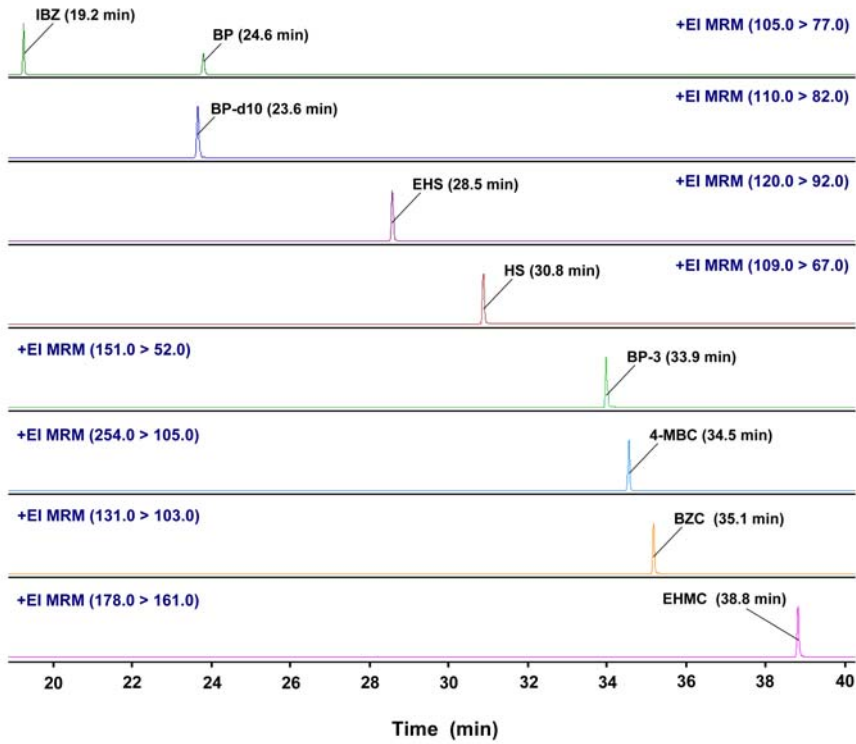
Compound	RT (min)	Precursor	Product	
			Quantification	Confirmation
IBZ	19.320	105	77 (10 V)	51 (40 V)
BP-d10 (IS)	23.768	110	82 (20 V)	54 (40 V)
BP	23.907	105	77 (20 V)	51 (40 V)
EHS	28.698	120	92 (10 V)	63 (40 V)
HS	30.971	109	67 (10 V)	81 (20 V)
BP-3	34.065	151	52 (40 V)	95 (20 V)
4-MBC	34.641	254	105 (30 V)	106 (20 V)
BZC	35.265	131	103 (10 V)	77 (30 V)
EHMC	38.952	178	161 (20 V)	133 (20 V)

최적의 전처리 및 분석조건에서의 자외선 차단제 8종과 내부표준물질의 chromatogram을 Fig. 2에 나타내었다. 자외선 차단제 8종 및 내부표준물질 각각의 검출시간 (retention time, RT)은 IBZ는 19.2분, BP는 24.6분, BP-d10은 23.6분, EHS는 28.5분, HS는 30.8분, BP-3는 33.9분, 4-MBC는 34.5분, BZC는 35.1분 및 EHMC는 38.8분이었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. SBSE 전처리 조건 최적화

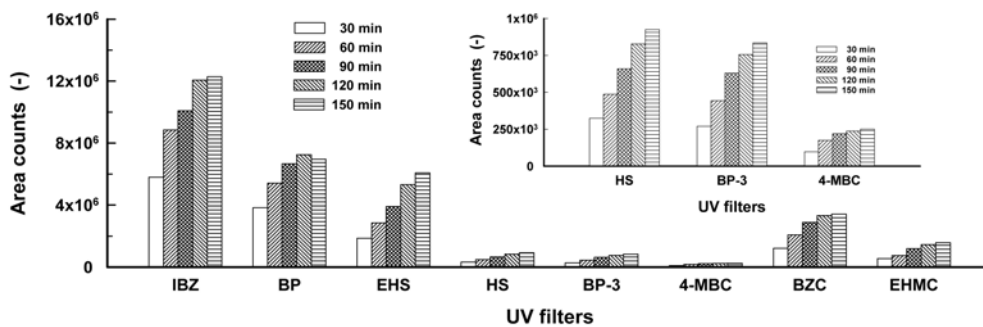
3.1.1. 흡착 bar의 최적 교반시간 및 교반속도 결정  
8종의 자외선 차단제들이 1,000 ng/L의 농도로 혼합



**Fig. 2.** Chromatographic separation of 8 UV filters and internal standard using SBSE-GC/MS-MS analysis (internal standard (IS): BP-d<sub>10</sub>).

된 시료수 30 mL에 대해 SBSE 전처리 장치에서의 흡착 bar의 최적 교반시간 결정을 위해 흡착 bar의 교반강도를 1,000rpm, 시료수의 pH를 7의 조건으로 하여 각각의 자외선 차단제들에 대한 최적의 감도(peak 면적 값)를 조사한 것을 Fig. 3에 나타내었다.

SBSE 전처리법은 시료수와 흡착 bar와의 흡착 평형의 원리를 이용하였기 때문에 흡착 bar의 교반시간과 교반강도는 분석 효율에 많은 영향을 미친다(Silva 등, 2008). 본 연구에서는 흡착 bar의 교반시간을 30분부터 150분까지 변화시켜 각각의 자외선 차단제에 대한



**Fig. 3.** Effect of stirred time of SBSE on the peak area counts of 8 UV filters (sample volume and pH, 30 mL and pH 7; stirring speed, 1,000 rpm).

추출효율을 비교하였다(Fig. 3). Fig. 3에서 볼 수 있듯이 SBSE 전처리 시 흡착 bar의 교반시간이 길어질수록 수 중에서 추출되는 자외선 차단제들의 양은 점점 증가하고 있으나 흡착 bar의 교반시간 120분 이상의 조건에서는 추출효율의 큰 증가는 나타나지 않아 분석시간 등을 고려하여 SBSE 전처리 장치에서 최적의 흡착 bar 교반시간은 120분으로 고정하여 실험을 진행하였다.

8종의 자외선 차단제들이 1,000 ng/L의 농도로 혼합된 시료수 30 mL에 대해 SBSE 전처리 장치에서의 흡착 bar의 최적 교반속도 결정을 위해 흡착 bar의 교반시간을 120분으로 하여 흡착 bar의 교반속도 변화에 따른 8종의 자외선 차단제들에 대한 최적의 감도를 peak 면적 비율( $\text{area}/\text{area}_{700\text{rpm}}$ )로 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 흡착 bar의 교반속도가 증가할수록 7종의 자외선 차단제들의 추출효율은 증가하고 있으나, 4-MBC의 경우는 흡착 bar의 교반속도 증가에도 불구하고 추출효율의 증가는 나타나지 않았다. 또한, 흡착 bar의 교반속도를 1,200rpm 이상의 조건으로 했을 때 과도한 교반속

도로 인해 40 mL 유리 바이알의 흔들림과 전도 현상이 자주 발생하였으며, 과도한 교반속도가 흡착 bar의 내구성에도 영향을 미칠 수 있다는 연구결과(Silva와 Nogueira, 2008)도 있어 본 연구에서의 SBSE 전처리 장치의 흡착 bar의 최적 교반속도는 1,100rpm으로 고정하여 실험을 진행하였다.

### 3.1.2. 시료수의 주입량 및 pH 결정

8종의 자외선 차단제들이 1,000 ng/L의 농도로 혼합된 시료수의 주입량 변화(10~40 mL)에 따른 각각의 자외선 차단제들에 대한 최적의 추출효율을 peak 면적 비율( $\text{area}/\text{area}_{10\text{ mL}}$ )로 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 시료수의 주입량이 점점 증가할수록 흡착 bar에 흡착되는 자외선 차단제들 양의 증가로 인해 peak 면적 비율( $\text{area}/\text{area}_{10\text{ mL}}$ )은 증가하였으며, 이후의 추출효율 증진을 위한 염석제(salt) 및 메탄올 투입 실험에서의 염석제와 메탄올 투입 공간 확보를 위해 시료수 주입량을 30 mL로 하여 실험을 수행하였다(Rodil과 Moeder, 2008).

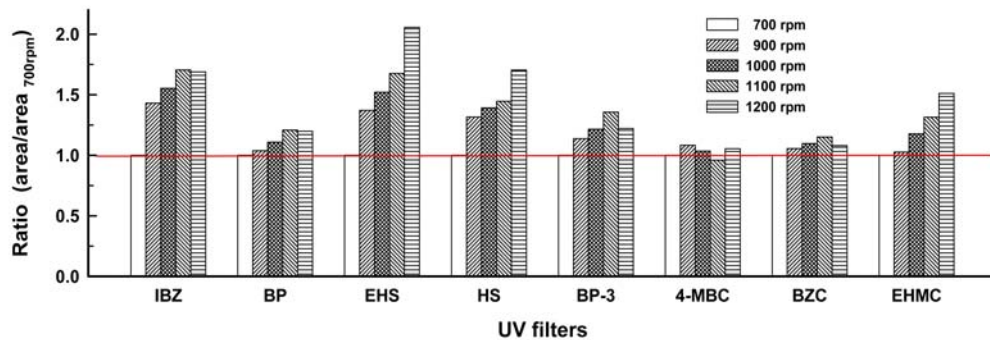


Fig. 4. Effect of stirring rate of SBSE on the extraction efficiency of 8 UV filters (sample volume and pH, 30 mL and 7; stirring time, 120 min).

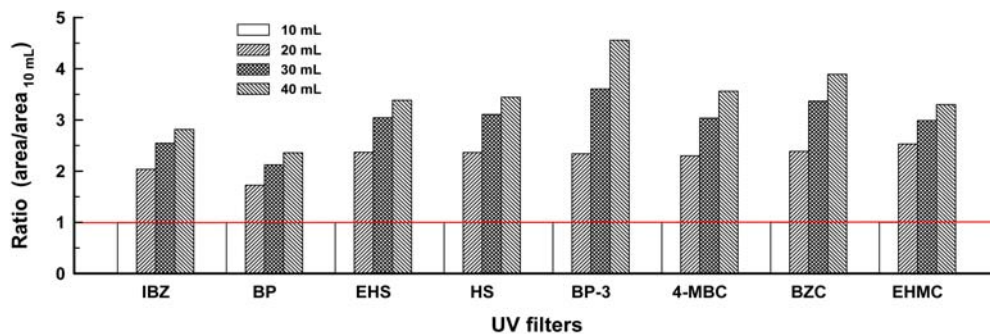


Fig. 5. Effect of sample volume on the extraction efficiency of 8 UV filters (pH, 7; stirring time and speed, 120 min and 1100 rpm).

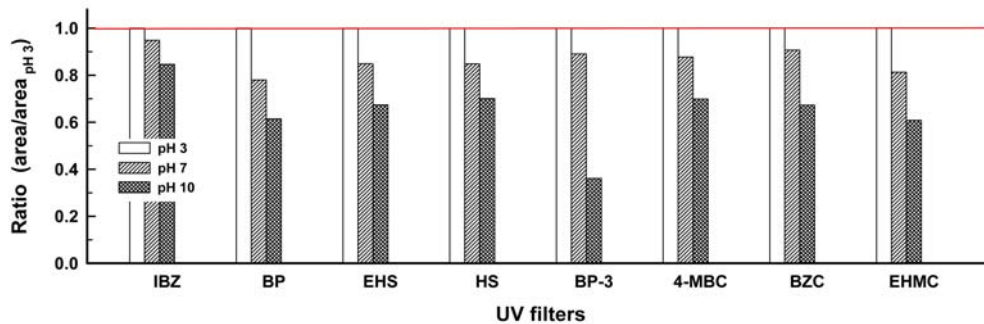


Fig. 6. Effect of pH on the extraction efficiency of 8 UV filters (sample volume, 40 mL; stirring time and speed, 120 min and 1,100 rpm).

8종의 자외선 차단제들이 1,000 ng/L의 농도로 혼합된 시료수 40 mL에 대해 SBSE 전처리시 시료수의 pH 변화에 따른 8종의 자외선 차단제들에 대한 최적의 감도를 peak 면적 비율(area/area<sub>pH 3</sub>)로 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 SBSE 전처리를 위해 시료수의 pH를 3으로 조절하여 실험한 경우가 8종의 자외선 차단제들에 대한 흡착 bar의 흡착효율이 가장 높게 나타났으며, 시료수의 pH가 높아질수록 8종의 자외선 차단제들에 대한 흡착 bar의 흡착효율이 점점 저하되었다.

### 3.1.3. 추출 보조제(메탄올 및 염석제) 투입 효과

8종의 자외선 차단제들이 1,000 ng/L의 농도로 혼합된 시료수 30 mL에 메탄올(MeOH)을 시료수 부피비로 0% ~20%까지 첨가하여 각각의 자외선 차단제들에 대한 최적의 추출효율을 peak 면적 비율(area/area<sub>MeOH 0%</sub>)로 Fig. 7에 나타내었다. 추출 보조제로 사용한 메탄올은 일반적으로 시료 전처리시 유리 재질의 vial 벽에

자외선 차단제들이 부착되는 것을 방지하는 목적으로 사용된다(Nguyen 등, 2011).

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 시료수 30 mL에 메탄올의 첨가량이 증가할수록 대부분의 자외선 차단제들의 추출 효율이 감소하여 메탄올 투입이 오히려 수중의 자외선 차단제들이 PDMS 재질의 흡착 bar에 흡착되는 메커니즘에 방해작용을 유발하는 것으로 평가되었다. 따라서 이후의 실험에서는 메탄올을 첨가하지 않는 조건으로 실험을 진행하였다.

8종의 자외선 차단제들이 1,000 ng/L의 농도로 혼합된 시료수 30 mL에 대해 SBSE 전처리시 염석제로 사용된 NaCl 투입량(0~5 g)에 따른 8종의 자외선 차단제들에 대한 최적의 분석감도를 peak 면적 비율(area/area<sub>NaCl 0 g</sub>)로 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 BP, BP-3, BZC 및 EHMC의 경우는 염석제로 사용된 NaCl의 투입량이 증가할수록 추출효율이 증가되는 것으로 나타나고 있으나 EHS, HS 및 4-MBC의

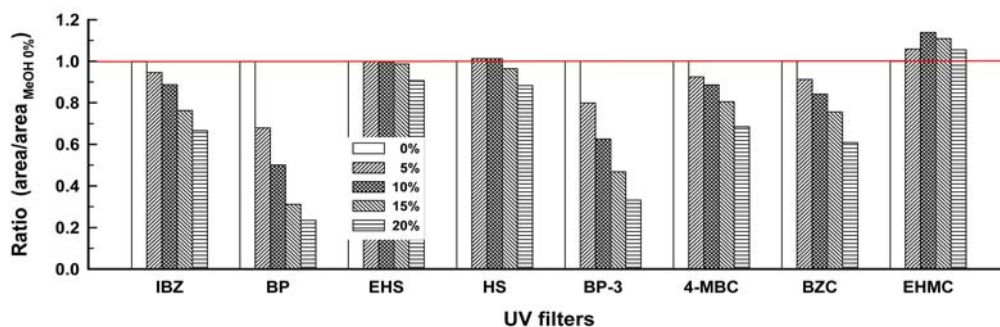


Fig. 7. Effect of MeOH addition on the extraction efficiency of 8 UV filters (pH, 3; sample volume, 30 mL; stirring time and speed, 120 min and 1,100 rpm).

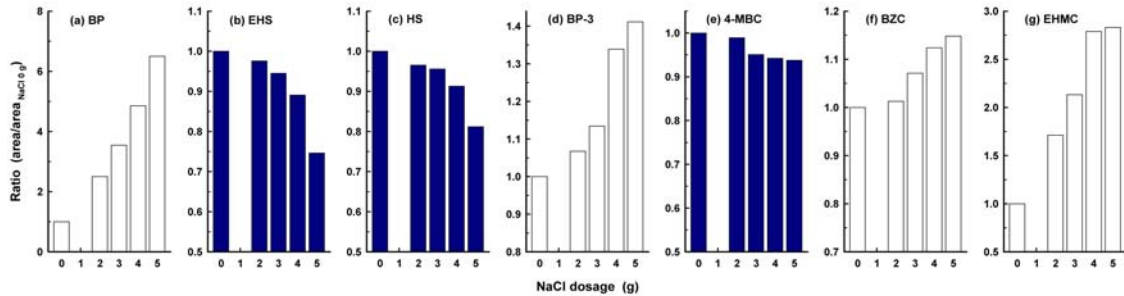


Fig. 8. Effect of the addition of sodium chloride on the extraction efficiency of 7 UV filters (pH, 3; sample volume, 30 mL; stirring time and speed, 120 min and 1,100 rpm).

경우는 반대로 염석제 투입량이 증가할수록 추출효율이 감소되는 것으로 나타났다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 HS와 4-MBC의 경우는 NaCl을 투입하여 추출효율이 증가하는 BP, BZC 및 EHMC에 비해 분석감도가 낮기 때문에 HS와 4-MBC의 분석감도를 높이기 위해서는 염석제를 사용하지 않는 것이 효과적인 것으로 나타났다. 일반적으로 염석제를 투입하면 수중의 이온 강도(ionic strength)가 증가되어 동일한 추출조건에서 수중의 용존 물질들에 대한 추출효율이 증가한다고 알려져 있으나 (Allard 등, 2012), Rodil과 Moeder의 연구결과(2008)에서는 염석제 투입에 의해 몇몇 물질들에서는 추출효율이 오히려 감소하는 것으로 보고하고 있다. 따라서 이후의 실험에서는 비교적 분석감도가 낮은 HS와 4-MBC의 추출효율 증진을 위해 염석제를 사용하지 않는 조건으로 실험을 진행하였다.

### 3.2. SBSE-GC/MS-MS 분석법 테스트

#### 3.2.1. 직선성, 검출한계 및 정량한계

SBSE-GC/MS-MS 분석법의 정확성을 평가하기 위해 분석농도의 직선성 범위(linearity range), 검출한계(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantification, LOQ), 시료의 반복측정에 따른 재현성(repeatability) 및 기간의 변화에 따른 재현성(reproducibility)을 8종의 자외선 차단제들에 대하여 조사하였다.

8종의 자외선 차단제들에 대한 분석농도의 직선성 범위 평가실험은 초순수에 각각의 자외선 차단제들을 10~5,000 ng/L의 농도범위(9 point)로 투입하여 실험하였으며, 8종의 자외선 차단제들에 대한 직선성 범위와 상관계수( $r^2$ )를 Table 3에 나타내었다. 8종의 자외선 차단

제들 중에서 IBZ, EHS 및 BP-3의 경우 10~5,000 ng/L의 농도범위에서 양호한 직선성을 나타내었으며, HS, 4-MBC 및 BZC의 경우는 20~5,000 ng/L의 농도범위에서 양호한 직선성을 보였고, BP와 EHMC의 경우는 50~5,000 ng/L의 농도범위에서 양호한 직선성을 나타내었다.

8종의 자외선 차단제들의 검출한계 및 정량한계의 경우 IBZ가 각각 2.1 ng/L 및 6.8 ng/L로 가장 낮게 나타났으며, BP가 각각 14.9 ng/L 및 47.5 ng/L로 가장 높게 나타났다.

본 분석법의 정확도를 평가하기 위해 사용된 시료의 반복측정에 따른 재현성(repeatability) 및 기간 변화에 따른 분석의 재현성(reproducibility)을 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. 시료의 반복측정에 따른 재현성의 경우는 8종의 자외선 차단제들이 100 ng/L의 농도로 함유된 8개의 시료를 분석하여 구한 결과이며, 평균농도가 91.6~102.1 ng/L였으며, 상대표준편차(RSD)가 1.5%~11.1%로 양호하게 나타났다. 또한, 기간 변화에 따른 분석의 재현성의 경우는 100 ng/L와 1,000 ng/L로 제조된 동일한 시료 4개씩을 기간의 변화(시료수 조제 일, 1일 후, 3일 후 및 5일 후)에 따라 분석하여 구한 결과이다. 이 경우 조제된 시료수를 흡착 bar에 흡착한 후 보관 기간 동안 상온에서 유리튜브에 넣어서 보관한 경우(storage after adsorption)와 조제된 시료수를 보관기간 동안 4°C 냉장조건에서 보관 후 흡착 bar에 흡착시켜 분석한 경우(adsorption after storage)로 나누어 평가하였다. 먼저, 100 ng/L로 제조된 시료수 4개를 흡착 bar에 흡착 후 유리 튜브에 보관하여 분석한 경우의 평균농도 범위와 상대표준편차(RSD)는 각각 93.5~111.7 ng/L



**Table 3.** Demonstration of method performance. Linearity range, LOD and LOQ based on a 100 ng/L standard for 8 UV filters, repeatability (100 ng/L) and reproducibility (100 ng/L and 1,000 ng/L) of 8 UV filters

Compound	Linearity		Repeatability				Reproducibility							
	Range (ng/L)	$r^2$	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Mean (ng/L)	RSD (%)	100 ng/L		1,000 ng/L					
							Storage after adsorption	Adsorption after storage	Storage after adsorption	Adsorption after storage				
							Mean (ng/L)	RSD (%)	Mean (ng/L)	RSD (%)				
IBZ	$10^1 \sim 5 \times 10^3$	0.9987	2.1	6.8	98.1	1.5	97.3	1.8	98.6	2.3	923.8	1.8	936.9	1.9
BP	$5 \times 10^1 \sim 5 \times 10^3$	0.9998	14.9	47.5	102.1	8.7	93.5	7.6	100.0	11.4	942.9	0.8	922.8	1.2
EHS	$10^1 \sim 5 \times 10^3$	0.9929	3.3	10.4	93.3	6.0	106.6	12.5	108.2	11.1	1,083.8	6.0	1,088.4	9.1
HS	$2 \times 10^1 \sim 5 \times 10^3$	0.9944	3.8	12.2	95.2	4.3	108.8	6.8	113.0	6.9	1,054.5	4.7	1,069.8	5.4
BP-3	$10^1 \sim 5 \times 10^3$	0.9904	3.4	10.7	91.6	11.1	111.0	11.9	118.1	8.6	887.5	5.6	991.2	12.9
4-MBC	$2 \times 10^1 \sim 5 \times 10^3$	0.9972	6.5	20.7	94.8	7.0	111.7	9.0	114.6	4.2	944.8	1.3	976.5	2.8
BZC	$2 \times 10^1 \sim 5 \times 10^3$	0.9969	6.2	19.7	93.1	9.7	109.0	10.3	115.3	4.7	902.0	2.1	957.5	4.2
EHMC	$5 \times 10^1 \sim 5 \times 10^3$	0.9937	8.6	27.5	91.6	9.5	106.8	7.8	120.3	6.0	1,070.8	6.2	1,102.9	9.4

및 1.8%~12.5%로 나타났으며, 시료수 4℃ 냉장보관 후 기간에 따라 흡착한 경우는 평균농도 범위와 상대표준편차(RSD)가 각각 98.6~120.3 ng/L 및 2.3%~11.4%로 나타났다. 1,000 ng/L로 제조된 시료수의 경우 흡착 bar에 흡착 후 유리 튜브에 보관하여 분석하였을 때와 시료수 4℃ 냉장보관 후 기간에 따라 흡착한 경우 평균농도 범위와 상대표준편차(RSD)는 각각 887.5~1,083.8 ng/L 및 0.8%~6.2%, 922.8~1,102.9 ng/L,

1.2%~12.9%로 양호한 결과를 나타내었다. 따라서 흡착 bar에 전처리(흡착) 후 흡착 bar를 실온 보관한 경우와 시료수 자체를 냉장 보관한 후 전처리(흡착 bar에 흡착)한 경우 모두 기간재현성(reproducibility)에는 거의 영향을 미치지 않았다.

### 3.2.2. 시료수의 matrix 영향 평가

SBSE-GC/MS-MS 분석법에서 시료수의 matrix 변화에 따른 영향을 평가하기 위하여 수돗물, 낙동강 원

**Table 4.** Estimated concentrations and relative standard deviations (RSD) of 7 UV filters spiked at 100 ng/L in 4 different water (n=5)

Compound	Water matrices											
	Tap water (DOC = 1.68 mg/L)			River water (DOC = 3.51 mg/L)			WWTP effluent water (DOC = 3.79 mg/L)			Sea water (DOC = N.A.)		
	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)
IBZ	98	98	1.3	95	95	1.7	94	94	0.6	93	93	0.9
EHS	92	92	4.4	97	97	6.1	93	93	1.7	91	91	4.0
HS	96	96	3.0	100	100	5.4	86	86	1.9	93	93	4.3
BP-3	99	99	11.2	100	100	7.3	111	111	6.8	110	110	7.7
4-MBC	99	99	5.9	96	96	4.6	105	105	2.8	97	97	3.4
BZC	95	95	5.8	95	95	6.5	103	103	3.4	98	98	4.9
EHMC	93	93	5.8	92	92	12.1	90	90	3.5	84	84	5.3

N.A.: not analyzed

수, 하수처리장 최종 방류수 및 해수와 같은 4종류의 시료수들에 자외선 차단제 8종을 100 ng/L의 농도로 투입하여 matrix 영향을 평가하여 BP를 제외한 7종의 결과를 Table 4에 나타내었다. BP의 경우는 4종류의 시료수들에서 spiking 전·후의 농도값에 거의 변화가 없었거나 오히려 spiking 전보다 낮은 농도값을 나타내어 matrix의 영향이 있는 시료수의 경우 PDMS 재질의 흡착 bar를 SBSE 전처리법으로 사용하는 것은 적합하지 않았으며, 향후 흡착 bar 재질에 대한 영향평가가 필요한 것으로 나타났다.

BP를 제외한 자외선 차단제 7종의 경우는 수돗물, 낙동강 원수 및 해수에서 검출되지 않았으며, 하수처리장 방류수에서는 IBZ와 BZC를 제외한 EHS, HS, BP-3, 4-MBC 및 EHMC가 28.4 ng/L, 39.3 ng/L, 142.3 ng/L, 31.1 ng/L 및 45.6 ng/L로 검출되어 Table 4에는 원 시료수에서 검출된 값을 제한 농도값을 나타내었다. Table 4에서 볼 수 있듯이 자외선 차단제 7종의 경우 서로 다른 matrix를 가진 시료수에서 평균농도(mean), 회수율(recovery) 및 상대표준편차(RSD) 값에 큰 차이를 나타내지 않아 시료수의 matrix 영향은 받지 않는 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 SBSE 전처리 장치와 GC/MS-MS를 이용하여 자외선 차단제 8종을 동시 분석할 수 있는 분석법을 개발하기 위해 흡착 bar의 교반시간, 교반속도, 시료수 용량, 시료수의 pH, 염석제 투입량 및 메탄올 주입량 변화 등 SBSE 전처리 조건과 GC/MS-MS의 기기조건을 다양하게 변화시켜 SBSE-GC/MS-MS를 이용한 분석법을 개발하였다.

8종의 자외선 차단제들 중 BP의 경우는 실제 시료수에서 matrix의 영향으로 SBSE 전처리법을 적용하기에는 문제가 있었으며, 나머지 7종에 대한 검출한계(LOD)는 2.1~8.6 ng/L였으며, 정량한계(LOQ)는 6.8~27.5 ng/L였다. 수돗물, 낙동강 원수, 하수처리장 최종방류수 및 해수를 이용하여 시료수의 matrix 영향을 살펴본 결과, BP를 제외한 나머지 7종의 자외선 차단제들의 회수율 및 RSD의 경우 각각 84%~111% 및 0.6%~12.1%로 양호한 결과를 나타내어 시료수의 matrix 영향을 받

지 않는 것으로 나타났다.

본 연구에서 개발된 SBSE-GC/MS-MS 분석법은 40 mL 정도의 적은 시료수량으로도 고감도 분석이 가능하며, 용매류를 사용하지 않기 때문에 분석자의 건강 및 환경친화적인 분석법이라는 장점뿐만 아니라 간편하고 빠르며 자동화된 방법이라는 장점도 있다.

#### 참 고 문 헌

- Allard, S., Charrois, J. W. A., Joll, C. A., Heitz, A., 2012, Simultaneous analysis of 10 trihalomethanes at nanogram per liter levels in water using solid-phase microextraction and gas chromatography mass-spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1238, 15-21.
- Balmer, B. E., Buser, H. R., Muller, M. D., Poiger, T., 2005, Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 953-962.
- Blüthgen, N., Zucchi, S., Fent, K., 2012, Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (*Danio rerio*), *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 263, 184-194.
- Buser, H. R., Balmer, M. E., Schmid, P., Kohler, M., 2006, Occurrence of UV filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various swiss rivers with inputs from wastewater treatment plants, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1427-1431.
- Fent, K., Kunz, P. Y., Gomez, E., 2008, UV filters in the aquatic environment induce hormonal effects and affect fertility and reproduction in fish, *Chimia*, 62, 368-375.
- Fent, K., Zenker, A., Rapp, M., 2010, Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland, *Environ. Pollut.*, 158, 1817-1824.
- Gago-Ferreiro, P., Diaz-Cruz, M. S., 2012, An overview of UV-absorbing compounds (organic UV filters) in aquatic biota, *Anal. Bioanal. Chem.*, 404, 2597-2610.
- Garbicova, K., Fedorova, G., Burkina, V., Steinbach, C., Schmidt-Posthaus, H., Zlabek, V., Kroupova, H. K., Garbic, R., Randak, T., 2013, Presence of UV filters in surface water and the effects of phenylbenzimidazole sulfonic acid on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)

- following a chronic toxicity test, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 96, 41-47.
- Gasparro, F. P., 2000, Sunscreens, skin photobiology, and skin cancer: The need for UVA protection and evaluation of efficacy, *Environ. Health Perspect.*, 108, 71-78.
- Gasparro, F. P., Mitchnick, M., Nash, J. F., 1998, A review of sunscreen safety and efficacy, *Photochem. Photobiol.*, 68, 243-256.
- Gilart, N., Marcé, R. M., Borrull, F., Fontanals, N., 2014, New coatings for stir-bar sorptive extraction of polar emerging organic contaminants, *Trends Anal. Chem.*, 54, 11-23.
- Giokas, D. L., Salvador, A., Chisvert, A., 2007, UV filters: from sunscreens to human body and the environment, *Trends Anal. Chem.*, 26, 360-374.
- Kupper, T., Plagellat, C., Brändli, R. C., de Alencastro, L. F., Grandjean, D., Tarradellas, J., 2006, Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment, *Water Res.*, 40, 2603-2612.
- Liu, H., Liu, L., Xiong, Y., Yang, X., Luan, T., 2010, Simultaneous determination of UV filters and polycyclic musks in aqueous samples by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1217, 6747-6753.
- Negreira, N., Rodríguez, I., Ramil, M., Cela, E. R. R., 2009, Sensitive determination of salicylate and benzophenone type UV filters in water samples using solid-phase microextraction, derivatization and gas chromatography tandem mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 638, 36-44.
- Nguyen, K. T. N., Scapolla, C., Di Carro, M., Magi, E., 2011, Rapid and selective determination of UV filters in seawater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with stir bar sorptive extraction, *Talanta*, 85, 2375-2384.
- Peck, A. M., 2006, Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices, *Anal. Bionanal. Chem.* 386, 907-939.
- Plagellat, C., Kupper, T., Furrer, R., Alencastro, L. F., Grandjean, D., Tarradellas, J., 2006, Concentrations and specific loads of UV filters in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland, *Chemosphere.*, 62, 915-925.
- Poiger, T., Buser, H. R., Balmer, M. E., Bergqvist, P. A., Muller, M. D., 2004, Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes, *Chemosphere*, 55, 951-963.
- Rodil, R., Moeder, M., 2008, Development of a method for the determination of UV filters in water samples using stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1179, 81-88.
- Rodil, R., Quintana, J. B., Concha-Grana, E., Lopez-Mahia, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodriguez, D., 2012, Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain), *Chemosphere*, 86, 1040-1049.
- Román, I. P., Chisvert, A., Canals, A., 2011, Dispersive solid-phase extraction based on oleic acid-coated magnetic nanoparticles followed by gas chromatography-mass spectrometry for UV-filter determination in winter samples, *J. Chromatogr. A*, 1218, 2467-2375.
- Santos, A. J. M., Miranda, M. S., Esteves da Silva, J. C. G., 2012, The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions, *Water Res.*, 46, 3167-3176.
- Schlumpf, M., Cotton, B., Conscience, M., Haller, V., Steinmann, B., Lichtensteiger, W., 2001, In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens, *Environ. Health Perspect.*, 109, 239-244.
- Shaath, N. A., 2010, Ultraviolet filters, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 9(4), 464-469.
- Silva, A. R. M., Nogueira, J. M. F., 2008, New approach on trace analysis of triclosan in personal care products, biological and environmental matrices, *Talanta*, 74, 1498-1504.
- Silva, A. R. M., Portugal, F. C. M., Nogueira, J. M. F., 2008, Advances in stir bar sorptive extraction for the determination of acidic pharmaceuticals in environmental water matrices: comparison between polyurethane and polydimethylsiloxane polymeric phases, *J. Chromatogr. A*, 1209, 10-16.
- Zucchi, S., Bluthgen, N., Ieronimo, A., Fent, K., 2011, The UV-absorber benzophenone-4 alters transcripts of genes involved in hormonal pathways in zebrafish (*Danio rerio*) eleuthero-embryos and adult males, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 250, 137-146.