

교반막대 추출법과 GC-MS/MS를 이용한 수중의 합성 향물질류 분석 Analysis of Synthetic Fragrances (SFs) in Water Using Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) and GC-MS/MS

서창동 · 손희종[†] · 염훈식 · 최진택 · 류동춘 · 권기원 · 장성호*
Chang-Dong Seo · Hee-Jong Son[†] · Hoon-Sik Yoom · Jin-Taek Choi
Dong-Choon Ryu · Ki-Won Kwon · Seung-Ho Jang*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · *부산대학교 바이오환경에너지학과
Water Quality Institute, Water Authority, Busan

*Department of Bioenvironmental Energy, Pusan National University

(2014년 4월 11일 접수, 2014년 5월 2일 수정, 2014년 5월 30일 채택)

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 11 synthetic fragrances (SFs) 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 < 10.9%). The extraction efficiencies were above 83% for all the compounds. The limits of detections (LOD) and limits of quantification (LOQ) were 2.1~4.1 ng/L and 6.6~12.9 ng/L, respectively. The developed method offers the ability to detect 11 SFs 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 11 SFs. The method developed in the present study has the advantage of being rapid, simple, high-sensitive and both user and environmentally friendly.

Key Words : Synthetic Fragrances (SFs), Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry (GC-MS/MS), Limit of Detection (LOD), Limit of Quantification (LOQ)

요약 : 본 연구에서는 SBSE 전처리 장치와 GC-MS/MS를 이용하여 합성 향물질 11종을 동시 분석할 수 있는 분석법을 개발하기 위해 흡착 bar의 교반시간, 교반속도, 시료수의 pH, 시료수 용량, 염석제 투입량 및 메탄올 주입량 변화 등 SBSE (stir bar sorptive extraction) 전처리 조건과 GC-MS/MS (gas chromatography/tandem mass spectrometry)의 기기조건을 다양하게 변화시켜 SBSE-GC-MS/MS를 이용한 분석법을 개발하였다. 11종의 합성 향물질들에 대한 검출한계(LOD)는 2.1~4.1 ng/L였으며, 정량한계(LOQ)는 6.6~12.9 ng/L였다. 수돗물, 낙동강 원수, 하수처리장 최종방류수 및 해수를 이용하여 시료수의 matrix 영향을 살펴본 결과, 11종의 합성 향물질들의 회수율 및 RSD의 경우 각각 88%~119% 및 0.8%~7.5%로 양호한 결과를 나타내어 시료수의 matrix 영향을 받지 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, 빠르게 자동화된 방법이라는 장점을 가진다.

주제어 : 합성 향물질, 교반막대 추출법, GC-MS/MS, 검출 한계, 정량 한계

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 잠재적 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 10여년 사이에 생활용품이나 개인위생용품에 첨가되는 물질 중 제품의 향기를 만드는 합성 향

물질들(synthetic fragrances, SFs)이 새로운 유해물질로 간주되어 환경 중에서의 잔류성 및 위해성에 대해 많은 연구가 진행되었다.¹⁻⁵⁾

합성 향물질들은 다양한 생활용품이나 개인위생용품의 향기를 만드는 필수적인 물질로 사용되고 있으며, 향수, 화장품, 로션뿐만 아니라 면도용 크림, 샴푸, 비누, 탈취제 등과 같은 개인위생용품 및 섬유 유연제, 세제, 공기 정화제 및 가정용 세정제에 이르는 다양한 가정용품에도 합성 향물질들이 첨가되어 제조되고 있다.⁶⁾ 합성 향물질들은 높은 생물축적성⁷⁾ 때문에 수중 생물들에서의 검출빈도가 높고, 검출되는 농도는 합성 향물질들의 사용량과 비례하는 것으로 보고되었다.^{8,9)} 인체에서의 검출은 성별 및 연령과는 무관하며, 이들의 친지질성(lipophilic) 때문에 인체 내의 다른 조직 보

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4797 Fax: 051-669-4669

다 지방(adipose)에서 가장 높은 농도로 검출되었다고 보고 되었으며, 여성 호르몬인 에스트로젠과 유사한 작용을 하는 것으로 나타나 일종의 내분비계 장애효과를 유발한다고 알려져 있다.¹⁰⁻¹³⁾ 기존의 여러 연구결과들에서 국내의 하수처리장 방류수, 하천수 및 해안 연안에서의 합성 향물질들의 검출을 보고하고 있으며,¹⁴⁻¹⁶⁾ 수중이나 저질 등에 매우 미량으로 잔존하기 때문에 고감도의 분석기기와 분석기술이 필요하다.

수중에 함유된 합성 향물질들과 같은 개인위생용품의 분석을 위한 전처리법의 경우는 대부분이 유기성 용매를 사용하여 추출하는 액액추출법(liquid-liquid extraction, LLE) 및 고상추출법(solid phase extraction, SPE)을 이용하고 있으며,^{14,15,17)} 이러한 전처리법의 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)의 경우는 polydimethylsiloxane (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.^{18,19)} 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.²⁰⁾ 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.^{21,22)}

본 연구에서는 수중에 함유된 합성 향물질류의 분석 시에 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 표준물질들은 염화 사향류인 musk ketone (MK) 1종, 다환 사향류인 ADBI, AHDI, AHTN, ATII, DPMI, HHCB 6종, 대환 사향류인 ambrettolide, cyclopentadecanolide (pentalide), ethylbrassyolate (musk-T) 3종 및 합성 향물질인 OTNE 1종은 Sigma-aldrich사(USA), LGC standard사(UK), Accustandard사(USA) 및 Dr. Ehrenstorfer사(Germany)의 제품을 사용하였으며, 내부표준물질로 사용된 phenanthrene-d₁₀은 Dr. Ehrenstorfer사(Germany)의 제품을 사용하였다. 실험

Table 1. Physico-chemical properties of 11 SFs

Compounds	CAS No.	M.W.	Molecular formula	Log <i>K_{ow}</i>
<i>Nitro musks</i>				
Musk ketone	81-14-1	294.3	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₅	2.11
<i>Polycyclic musks</i>				
ADBI	13171-00-1	244.4	C ₁₇ H ₂₄ O	6.6 ²³⁾
AHDI	15323-35-0	244.4	C ₁₇ H ₂₄ O	6.7 ²³⁾
AHTN	1506-02-1	258.4	C ₁₈ H ₂₆ O	5.7 ²⁴⁾
ATII	68140-48-7	258.4	C ₁₈ H ₂₆ O	8.1 ²³⁾
DPMI	33704-61-9	206.3	C ₁₄ H ₂₂ O	4.9 ²³⁾
HHCB	1222-05-5	258.4	C ₁₈ H ₂₆ O	5.9 ²⁴⁾
<i>Macrocyclic musks</i>				
Ambrettolide	34902-57-3	238.4	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	5.5 ²⁵⁾
Pentalide	106-02-5	240.4	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	6.1 ²⁵⁾
Musk-T	105-95-3	270.4	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	2.9 ²⁵⁾
<i>Other fragrance</i>				
OTNE	54464-57-2	234.4	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	5.6-5.7 ²⁶⁾

에 사용된 11종의 합성 향물질들에 대한 물리화학적인 특성을 Table 1에 나타내었다. 또한, 염석제로 사용된 NaCl과 메탄올은 순도 99% 이상의 Merck사(Germany)의 제품을 사용하였다.

2.2. 표준물질 용액 조제

구입한 11종의 합성 향물질들의 표준물질 각각에 대해 1,000 mg/L 및 200 mg/L의 농도로 메탄올에 녹여 stock solution을 만든 후 이를 이용하여 10 µg/L의 혼합용액을 제조하였으며, 이 혼합용액을 이용하여 검량선을 작성하였다. 내부 표준물질(IS)인 phenanthrene-d₁₀의 경우는 100 µg/L의 농도로 조제하여 11종의 합성 향물질의 검량선 작성용 시료 및 분석시료에 대해 200 ng/L의 농도로 spiking하였다.

2.3. 전처리 방법 및 TD-GC-MS/MS의 분석조건

11종의 합성 향물질들은 PDMS가 코팅된 흡착 bar (L 30 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 수중의 합성 향물질들을 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 합성 향물질들을 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 합성 향물질들을 탈착시켜 GC 컬럼으로 주입하였다(Fig. 1(b)). TD의 경우는 TD 자체에 carrier gas의 유량조절장치가 장착되어 있어 탈착된 합성 향물질들이 GC injector로 주입되지 않고, GC 컬럼으로 직접 주입되도록 구성하였다. 이 때 TD의 focusing

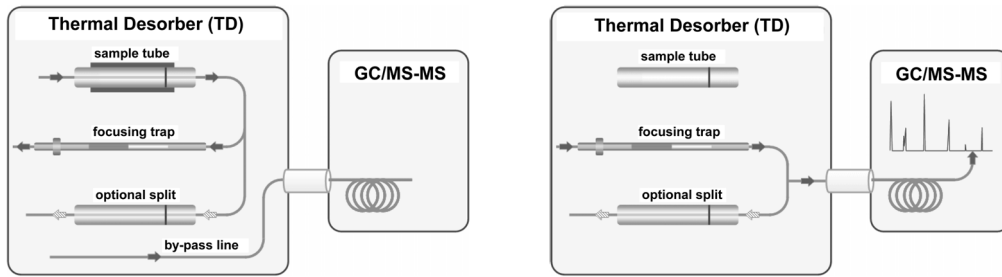


Fig. 1. Schematics depicting the flow path of gas during sample tube desorption (a) and focusing trap desorption (b).

trap에 흡착·농축된 합성 향물질들의 완전 탈착을 위해 TD에서 GC로 유입되는 탈착가스의 split ratio를 10 : 1로 고정하여 실험하였다. 11종의 합성 향물질들의 분석은 DB-5MS (J&W Scientific, USA) 컬럼이 장착된 GC-MS/MS (7890N,

Agilent, USA/7000 GC MS Triple Quad, Agilent, USA)를 사용하였으며, 11종의 합성 향물질들의 분석을 위한 기본적인 TD와 GC의 운전조건을 Table 2, MS/MS의 분석조건을 Table 3에 나타내었다.

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 SFs

Compound	RT (min)	Pre-cursor	Product	
			Quantification	Confirmation
DPMI	20.68	191	91 (40 V)	121 (20 V), 119 (30 V)
OTNE	24.60	191	121 (20 V)	93 (30 V)
ADBI	25.68	229	173 (10 V)	115 (40 V)
AHDI	27.07	229	171 (20 V)	173 (40 V), 156 (40 V)
Phenanthrene-d10 (I.S.)	28.64	188	160 (20 V)	158 (40 V)
Ambrettolide	29.40	238	81 (10 V)	67 (10 V)
ATII	29.52	215	131 (10 V)	91 (40 V)
Pentalide	29.70	96	67 (20 V)	81 (20 V)
HHCB	29.79	243	213 (20 V)	143 (30 V), 183 (40 V)
AHTN	29.90	243	159 (20 V)	57 (30 V)
Must ketone (MK)	32.50	279	91 (40 V)	118 (30 V)
Musk-T	33.60	227	55 (30 V)	69 (20 V)

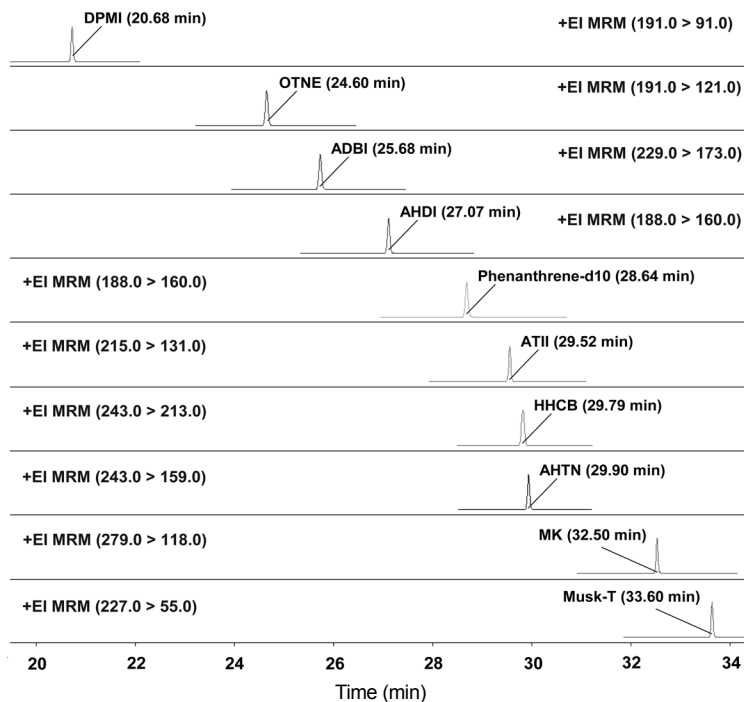


Fig. 2. Chromatographic separation of 9 SFs and internal standard (IS: phenanthrene-d10) using SBSE-GC-MS/MS analysis.

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

최적의 전처리 및 분석조건에서의 합성 향물질 9종과 내부표준물질의 chromatogram을 Fig. 2에 나타내었다. 합성 향물질 11종 및 내부표준물질 각각의 검출시간(retention time, RT)은 DPMI 20.68분, OTNE 24.60분, ADBI 25.68분, AHDI 27.07분, phenanthrene-d₁₀ 28.64분, ambrettolide 29.40분, ATII 29.52분, pentalide 29.70분, HHCB 29.79분, AHTN 29.90분, MK 32.50분 및 musk-T 33.60분이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SBSE 전처리 조건 최적화

3.1.1. 흡착 bar의 최적 교반시간 및 교반속도 결정

11종의 합성 향물질들이 1,000 ng/L의 농도로 혼합된 시료수 30 mL에 대해 SBSE 전처리 장치에서의 흡착 bar의 최적 교반시간 결정을 위해 흡착 bar의 교반강도를 1,000 rpm, 시료수의 pH를 7의 조건으로 하여 각각의 합성 향물질들에 대한 최적의 감도(peak 면적 값)를 조사한 것을 Fig. 3에 나타내었다.

SBSE 전처리법은 시료수와 흡착 bar와의 흡착 평형의 원

리를 이용하였기 때문에 흡착 bar의 교반시간과 교반강도는 분석 효율에 많은 영향을 미친다.²⁷⁾ 본 연구에서는 흡착 bar의 교반시간을 30분부터 150분까지 변화시켜 각각의 합성 향물질에 대한 추출효율을 비교하였다(Fig. 3). Fig. 3에서 볼 수 있듯이 SBSE 전처리 시 흡착 bar의 교반시간이 길어질수록 수중에서 추출되는 합성 향물질들의 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.

11종의 합성 향물질들이 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 11종의 합성 향물질들에 대한 최적의 감도를 peak 면적 비율(area/area_{500rpm})로 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 흡착 bar의 교반속도가 증가할수록 11종의 합성 향물질의 추출효율은 증가하였다. 또한, 흡착 bar의 교반속도를 1,200 rpm 이상의 조건으로 했을 때 과도한 교반속도로 인해 40 mL 유리 바이알의 흔들림과 전도 현상이 자주 발생하였으며, 과도한 교반속도가 흡착 bar의 내구성에도 영향을 미칠 수 있다는 연구결과²⁷⁾도 있어 본 연구에서의 SBSE 전처리 장치의 흡착 bar의 최적 교반속도는 1,100 rpm으로 고정하여 실험을 진행하였다.

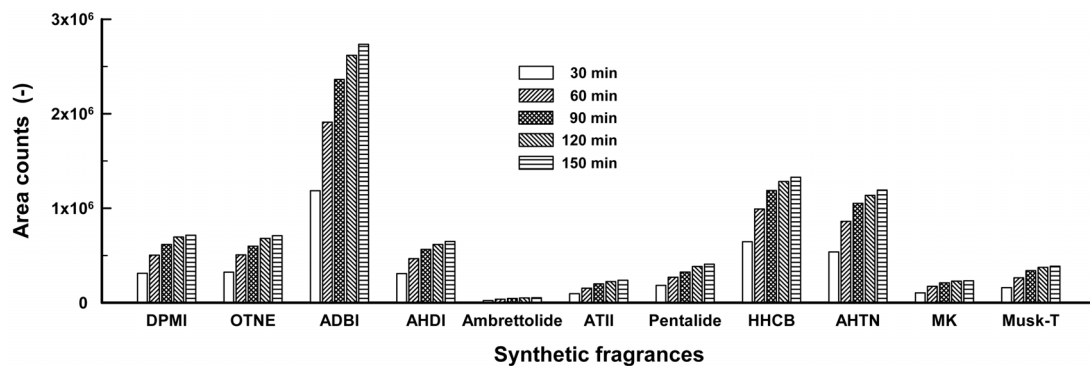


Fig. 3. Effect of stirred time of SBSE on the peak area counts of 11 SFs (sample volume and pH: 30 mL and pH 7, stirring speed: 1,000 rpm).

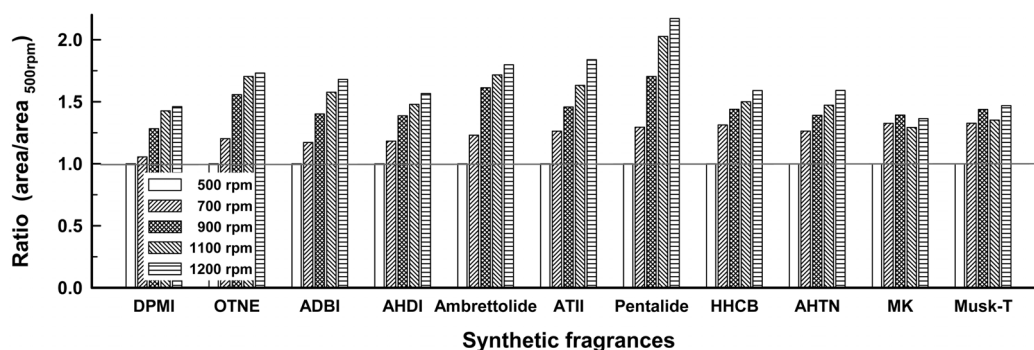


Fig. 4. Effect of stirring rate of SBSE on the extraction efficiency of 11 SFs (sample volume and pH: 30 mL and pH 7, stirring time: 120 min).

3.1.2. 시료수의 pH 및 주입량 결정

11종의 합성 향물질들이 1,000 ng/L의 농도로 혼합된 시료수 40 mL에 대해 SBSE 전처리 시 시료수의 pH 변화에 따른 11종의 합성 향물질들에 대한 최적의 감도를 peak 면적 비율($\text{area}/\text{area}_{\text{pH } 3}$)로 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 SBSE 전처리를 위해 시료수의 pH를 3으로 조절하여 실험한 경우가 11종의 합성 향물질들에 대한 흡착 bar의 흡착효율이 가장 높게 나타났으며, 시료수의 pH가 높아질수록 11종의 합성 향물질들에 대한 흡착 bar의 흡착효율이 점점 저하되었다.

11종의 합성 향물질들이 1,000 ng/L의 농도로 혼합된 시료수의 주입량 변화(10~40 mL)에 따른 각각의 합성 향물질들에 대한 최적의 추출효율을 peak 면적 비율($\text{area}/\text{area}_{10 \text{ mL}}$)로 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 시료수의

주입량이 점점 증가할수록 흡착 bar에 흡착되는 합성 향물질 들 양의 증가로 인해 peak 면적 비율($\text{area}/\text{area}_{10 \text{ mL}}$)은 증가 하였으며, 이후의 추출효율 증진을 위한 염석제(salt) 및 메탄올 투입 실험에서는 염석제와 메탄올 투입 공간 확보를 위해 시료수 주입량을 30 mL로 하여 실험을 수행하였다.²⁰⁾

3.1.3. 추출 보조제(메탄올 및 염석제) 투입 효과

11종의 합성 향물질들이 1,000 ng/L의 농도로 혼합된 시료수 30 mL에 메탄올(MeOH)을 시료수 부피비로 0%~20% 까지 첨가하여 각각의 합성 향물질들에 대한 최적의 추출 효율을 peak 면적 비율($\text{area}/\text{area}_{\text{MeOH } 0\%}$)로 Fig. 7에 나타내었다. 추출 보조제로 사용한 메탄올은 일반적으로 시료 전처리시 유리 재질의 vial 벽에 target 물질들이 부착되는 것을 방지하는 목적으로 사용된다.²⁸⁾

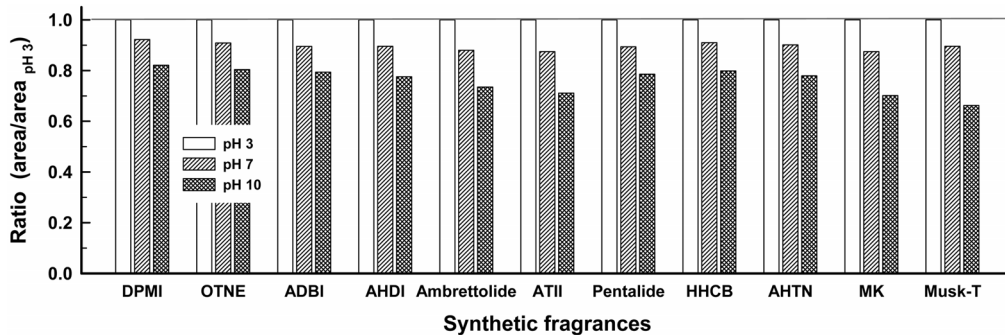


Fig. 5. Effect of pH on the extraction efficiency of 11 SFs filters (sample volume: 40 mL, stirring time and speed: 120 min, and 1,100 rpm).

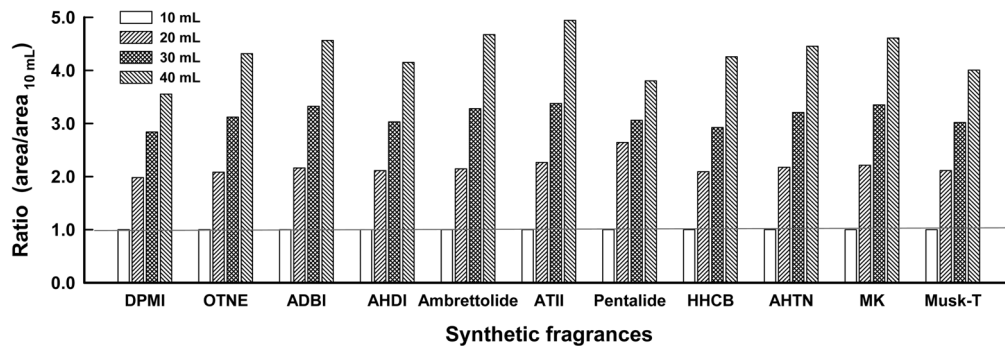


Fig. 6. Effect of sample volume on the extraction efficiency of 11 SFs (pH: 7, stirring time and speed: 120 min, and 1,100 rpm).

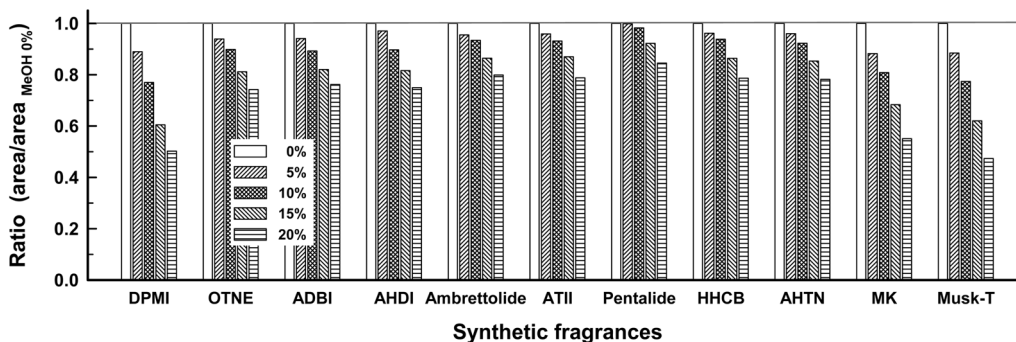


Fig. 7. Effect of MeOH addition on the extraction efficiency of 11 SFs (pH: 3, sample volume: 30 mL, stirring time and speed: 120 min, and 1,100 rpm).

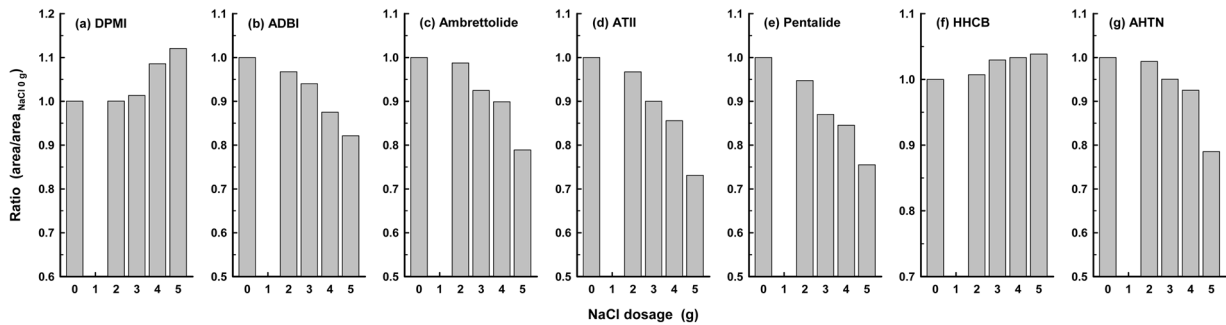


Fig. 8. Effect of the addition of sodium chloride on the extraction efficiency of 11 SFs (pH: 3, sample volume: 30 mL, stirring time and speed: 120 min, and 1,100 rpm).

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 시료수 30 mL에 메탄올의 첨가량이 증가할수록 대부분의 합성 향물질들의 추출효율이 감소하여 메탄올 투입이 오히려 수중의 합성 향물질들이 PD-MS 재질의 흡착 bar에 흡착되는 메카니즘에 방해작용을 유발하는 것으로 평가되었다. 따라서 이후의 실험에서는 메탄올을 첨가하지 않는 조건으로 실험을 진행하였다.

11종의 합성 향물질들이 1,000 ng/L의 농도로 혼합된 시료수 30 mL에 대해 SBSE 전처리시 염석제로 사용된 NaCl 투입량(0~5 g)에 따른 11종의 합성 향물질들에 대한 최적의 분석감도를 peak 면적 비율(area/area_{NaCl 0 g})로 Fig. 8에 나타내었다. OTNE, AHDI, MK 및 musk-T의 경우 염석제 투입량에 따른 큰 변화가 없어 Fig. 8에는 나타내지 않았다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 DPMI와 HHCB의 경우는 염석제로 사용된 NaCl의 투입량이 증가할수록 추출효율이 증가되는 것으로 나타나고 있으나 ADBI, ambrettolide, ATII, pentalide 및 AHTN의 경우는 추출효율이 오히려 감소되는 것으로 나타났다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 ambrettolide와 ATII의 경우는 다른 물질들에 비해 분석감도가 낮기 위해서는 염석제

를 사용하지 않는 것이 효과적인 것으로 나타났다. 일반적으로 염석제를 투입하면 수중의 이온 강도(ionic strength)가 증가되어 동일한 추출조건에서 수중의 용존물질들에 대한 추출효율이 증가한다고 알려져 있으나,²⁹⁾ Rodil과 Moeder의 연구결과²⁰⁾에서는 염석제 투입에 의해 몇몇 물질들에서는 추출효율이 오히려 감소하는 것으로 보고하고 있다. 따라서 이후의 실험에서는 비교적 분석감도가 낮은 ambrettolide와 ATII의 추출효율 증진을 위해 염석제를 사용하지 않는 조건으로 실험을 진행하였다. 따라서 앞의 시료수 주입량 변화(Fig. 6)에서 가장 높은 분석감도를 나타낸 40 mL를 시료수 주입량으로 고정하여 이후의 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 11종의 합성 향물질들에 대

Table 4. Demonstration of method performance. Linearity range, LOD and LOQ based on a 100 ng/L standard for 11 SFs, repeatability (100 ng/L) and reproducibility (100 ng/L and 1,000 ng/L) of 11 SFs

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 (%)	Mean (ng/L)	RSD (%)			
DPMI	10 ¹ ~5 × 10 ³	0,9993	4,1	12,9	97,6	1,5	93,8	3,1	98,2	3,4	913,6	1,6	972,8	2,9
OTNE	10 ¹ ~5 × 10 ³	0,9992	3,7	11,7	95,0	1,4	98,2	7,4	96,5	3,9	942,6	1,4	961,6	1,1
ADBI	10 ¹ ~5 × 10 ³	0,9988	2,1	6,6	96,3	0,8	107,2	3,6	105,5	4,2	1016,1	1,6	1044,9	1,2
AHDI	10 ¹ ~5 × 10 ³	0,9987	2,4	7,6	94,2	0,9	106,5	4,0	107,7	5,0	993,0	2,1	1031,7	1,7
Ambrettolide	10 ¹ ~5 × 10 ³	0,9987	2,6	8,3	82,7	1,5	101,0	5,2	98,7	8,7	1015,3	4,6	1030,9	3,3
ATII	10 ¹ ~5 × 10 ³	0,9982	2,3	7,2	84,5	1,0	95,3	4,9	101,4	7,5	1066,7	3,3	1105,7	2,2
Pentalide	10 ¹ ~5 × 10 ³	0,9998	2,9	9,1	89,6	1,1	95,1	7,2	96,5	2,0	1072,9	2,9	1063,9	1,7
HHCB	10 ¹ ~5 × 10 ³	0,9993	2,3	7,3	99,3	0,8	100,7	7,0	104,5	3,6	994,7	1,2	1018,9	1,3
AHTN	10 ¹ ~5 × 10 ³	0,9987	2,8	8,9	96,2	1,0	94,1	7,1	99,6	4,1	1026,2	1,9	1058,8	1,4
MK	10 ¹ ~5 × 10 ³	0,9976	3,5	11,1	92,0	1,4	97,5	10,9	103,0	10,2	896,5	4,1	949,9	4,7
Musk-T	10 ¹ ~5 × 10 ³	0,9990	4,0	12,6	90,1	1,6	97,6	9,5	104,1	5,4	937,4	2,3	1004,5	4,2

하여 조사하였다.

11종의 합성 향물질들에 대한 분석농도의 직선성 범위 평가실험은 초순수에 각각의 합성 향물질들을 10~5,000 ng/L의 농도범위(9 point)로 투입하여 실험하였으며, 11종의 합성 향물질들에 대한 직선성 범위와 상관계수(r^2)를 Table 4에 나타내었다. 11종의 합성 향물질들 모두 10~5,000 ng/L의 농도범위에서 양호한 직선성을 나타내었다.

11종의 합성 향물질들의 검출한계 및 정량한계의 경우 ADBI가 각각 2.1 ng/L 및 6.6 ng/L로 가장 낮게 나타났으며, DPMI가 각각 4.1 ng/L 및 12.9 ng/L로 가장 높게 나타났다. 15종의 SMCs에 대해 시료수 100 mL를 액액추출법으로 전처리하여 GC-MS로 분석한 Lee 등의 연구결과¹⁵⁾에서는 ADBI 및 DPMI의 검출한계 및 정량한계가 각각 21 ng/L와 78 ng/L 및 67 ng/L와 248 ng/L로 보고하고 있어 본 연구결과 보다 낮은 분석감도를 나타내었다.

본 분석법의 정확도를 평가하기 위해 사용된 시료의 반복 측정성에 따른 재현성(repeatability) 및 시간 변화에 따른 분석의 재현성(reproducibility)을 측정한 결과를 Table 4에 나타내었다. 시료의 반복측정에 따른 재현성의 경우는 11종의 합성 향물질들이 100 ng/L의 농도로 함유된 8개의 시료를 분석하여 구한 결과이며, 평균농도가 82.7~99.3 ng/L였으며, 상대표준편차(RSD)가 0.8%~1.6%로 양호하게 나타났다. 또한, 시간 변화에 따른 분석의 재현성의 경우는 100 ng/L와 1,000 ng/L로 제조된 동일한 시료 4개씩을 기간의 변화(시료수 조제일, 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 시간 변화에 따라 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 96.5~107.7 ng/L 및 2.0%~10.2%로 나타났으며, 시료수를 4°C로 냉장보관 후 기간 변화에 따라 흡착 bar에 흡착하여 분석한 경우는 평균농도 범위와 상대표준편차(RSD)가 각각 93.8~107.2 ng/L 및 3.1%~10.9%로 나타났다. 1,000 ng/L로 제조된 시료수의 경우 흡착 bar에 흡착 후 유리 튜브에 보관하여 분석하였을 때와 시료수를 4°C로 냉장보관 후 보관 기간에 따라 흡착 bar에 흡착하여 분석한 경우의 평균농도 범위와 상대표준편차(RSD)는 각각 896.5~1072.9 ng/L 및 1.2%~4.6%, 949.9~1105.7 ng/L, 1.1%~4.7%로 양호한 결과를 나타내었다. 따라서 흡착 bar에 전처리(흡착) 후 흡착 bar를 실은 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 원수, 하수처리장 최종 방류수 및 해수와 같은 4종류의 시료수들에 합성 향물질 11종을 100 ng/L의 농도로 투입하여 matrix 영향을 평가한 것을 Table 5에 나타내었다.

합성 향물질 11종의 경우는 수돗물, 낙동강 원수 및 해수에서 검출되지 않았으며, 하수처리장 방류수에서는 DPMI, OTNE, HHCb, AHTN 및 MK가 35.4 ng/L, 406.7 ng/L, 2214.6 ng/L, 88.7 ng/L 및 405.9 ng/L로 검출되어 Table 5에는 원 시료수에서 검출된 값을 제외한 농도값을 나타내었다. 11종의 합성 향물질 분석을 위한 본 분석법은 Table 5에서 볼 수 있듯이 서로 다른 matrix를 가진 시료수에서 평균농도(mean), 회수율(recovery) 및 상대표준편차(RSD) 값에 큰 차이를 나타내지 않아 시료수의 matrix 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

Table 5. Estimated concentrations and relative standard deviations (RSD) of 11 SFs 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 = not analyzed)		
	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)
DPMI	96	96	1.6	95	95	1.9	97	97	2.2	97	97	1.0
OTNE	95	95	1.6	102	102	1.2	119	119	1.6	98	98	1.1
ADBI	93	93	1.5	96	96	1.7	94	94	0.8	92	92	1.0
AHDI	96	96	1.4	96	96	1.8	98	98	1.2	93	93	1.4
Ambrettolide	92	92	2.3	93	93	3.2	100	100	1.2	92	92	1.3
ATII	90	90	1.5	94	94	1.4	104	104	1.5	90	90	1.6
Pentalide	91	91	1.8	96	96	1.1	100	100	2.8	89	89	1.2
HHCb	93	93	3.5	107	107	1.4	112	112	7.5	88	88	3.8
AHTN	94	94	1.6	97	97	1.3	97	97	1.7	91	91	2.3
MK	95	95	1.9	93	93	2.7	114	114	2.7	95	95	2.5
Musk-T	94	94	2.6	91	91	3.2	105	105	1.5	96	96	1.6

4. 결론

본 연구에서는 SBSE 전처리 장치와 GC-MS/MS를 이용하여 합성 향물질 11종을 동시 분석할 수 있는 분석법을 개발하기 위해 흡착 bar의 교반시간, 교반속도, 시료수의 pH, 시료수 용량, 염석제 투입량 및 메탄올 투입량 변화 등 SBSE 전처리 조건과 GC-MS/MS의 기기조건을 다양하게 변화시켜 SBSE-GC-MS/MS를 이용한 분석법을 개발하였다.

11종의 합성 향물질들에 대한 검출한계(LOD)는 2.1~4.1 ng/L였으며, 정량한계(LOQ)는 6.6~12.9 ng/L였다. 수돗물, 낙동강 원수, 하수처리장 최종방류수 및 해수를 이용하여 시료수의 matrix 영향을 살펴본 결과, 11종의 합성 향물질들의 회수율 및 RSD의 경우 각각 88%~119% 및 0.8%~7.5%로 양호한 결과를 나타내어 시료수의 matrix 영향을 받지 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 장점을 가진다.

KSEE

Reference

- Rimkus, G. G., "Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment," *Toxicol. Lett.*, **111**, 37~56(1999).
- Gatermann, R., Biselli, S., Hühnerfuss, H., Rimkus, G. G., Hecker, M. and Karbe, L., "Synthetic musks in the environment. Part I: Species-dependent bioaccumulation of polycyclic and nitro musk fragrances in freshwater fish and mussels," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **42**, 437~446(2002).
- Hutter, H. P., Wallner, P., Moshammer, H., Hartl, W., Sattelberger, R., Lorbeer, G. and Kundi, M., "Blood concentrations of polycyclic musks in healthy young adults," *Chemosphere*, **59**, 487~492(2005).
- Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M. and Lanfranchi, M., "Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland," *Chemosphere*, **67**, S16~S21(2007).
- Raab, U., Preiss, U., Albrecht, M., Shahin, N., Parlar, H. and Fromme, H., "Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, organochlorine compounds and nitro musks in mother's milk from Germany (Bavaria)," **72**, 87~95(2008).
- Lee, I. S., Lee, S. H. and Oh, J. E., "Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment," *Water Res.*, **44**, 214~222(2010).
- Tanabe, S., "Synthetic musks-arising new environmental menace?," *Mar. Pollut. Bull.*, **50**, 1025~1026(2005).
- Nakata, H., "Occurrence of synthetic musk fragrances in marine mammals and sharks from Japanese coastal waters," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3430~3434(2005).
- Wan, Y., Wei, Q., Hu, J., Jin, X., Zhang, Z., Zhen, H. and Liu, J., "Levels, tissue distribution, and age-related accumulation of synthetic musk fragrances in Chinese sturgeon (*Acipenser sinensis*): comparison to organochlorines," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 424~430(2007).
- Schreurs, R. H., Sonneveld, E., van der Saag, P. T., Van der Burg, B. and Seinen, W., "Examination of the in vitro (anti)estrogenic, (anti)androgenic and (anti)dioxin-like activities of tetralin, indane and isochroman derivatives using receptor-specific bioassays," *Toxicol. Lett.*, **156**, 261~275 (2005).
- Schreurs, R. H., Sonneveld, E., Jansen, J. H., Seinen, W. and Van der Burg, "Interaction of polycyclic musks and UV filters with the estrogen receptor (ER), androgen receptor (AR) and progesterone (PR) in reporter gene bioassays," *Toxicol. Sci.*, **83**, 264~272(2005).
- Mori, T., Iida, M., Ishibashi, H., Kohra, S., Takao, Y., Takemasa, T. and Arizono, K., "Hormonal activity of polycyclic musks evaluated by reporter gene assay," *Environ. Sci.*, **14**, 195~202(2007).
- Bizarro, C., Ros, O., Vallejo, A., Prieto, A., Etxebarria, N., Cajaravilla, M. P. and Ortiz-Zarragoitia, M., "Intersex condition and molecular markers of endocrine disruption in relation with burdens of emerging pollutants in thicklip grey mullets (*Chelon labrosus*) from Basque estuaries (South-East Bay of Biscay)," *Mar. Environ. Res.*, **96**, 19~28(2014).
- Seo, C. D., Son, H. J., Lee, I. S. and Oh, J. E., "Detection of synthetic musk compounds (SMCs) in Nakdong river basin," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **32**(6), 615~624(2010).
- Lee, I., Lee, C., Heo, S. and Lee, J., "Occurrence of synthetic musk compounds in surface and waste waters in Korea," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **33**(11), 821~826(2011).
- Lee, I., Kim, U., Oh, J., Choi, M. and Hwang, D., "Comprehensive monitoring of synthetic musk compounds from freshwater to coastal environments in Korea: With consideration of ecological concerns and bioaccumulation," *Sci. Total Environ.*, **470-471**, 1502~1508(2014).
- Román, I. P., Chisvert, A. and Canals, A., "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(2011).
- Negreira, N., Rodríguez, I., Ramil, M. and Cela, E. R. R., "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(2009).
- Liu, H., Liu, L., Xiong, Y., Yang, X. and Luan, T., "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(2010).
- Rodil, R. and Moeder, M., "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(2008).

21. Silva, A. R. M. and Nogueira, J. M. F., "New approach on trace analysis of triclosan in personal care products, biological and environmental matrices," *Talanta*, **74**, 1498~1504(2008).
22. Gilart, N., Marcé, R. M., Borrull, F. and Fontanals, N., "New coatings for stir-bar sorptive extraction of polar emerging organic contaminants," *Trends Anal. Chem.*, **54**, 11~23(2014).
23. Balk, F. and Ford, R. A., "Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCB in the EU-I. Fate and exposure assessment," *Toxicol. Lett.*, **111**, 57~79(1999).
24. Paasivirta, J., Sinkkonen, S., Rantalainen, A. L., Broman, D. and Zebuhr, Y., "Temperature dependent properties of environmentally important synthetic musks," *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **9**(5), 345~355(2002).
25. Vallecillos, L., Pocurull, E. and Borrull, F., "Fully automated determination of macrocyclic musk fragrances in wastewater by microextraction by packed sorbents and large volume injection gas chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1264**, 87~94(2012).
26. Scognamiglio, J., Letizia, C. S., Politano, V. T. and Api, A. M., "Fragrance material review on 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,8,8-tetramethyl-2-naphthalenyl)ethanone (OTNE)," *Food Chem. Toxicol.*, **62**, S120~S132(2013).
27. Silva, A. R. M. and Nogueira, J. M. F., "New approach on trace analysis of triclosan in personal care products, biological and environmental matrices," *Talanta*, **74**, 1498~1504(2008).
28. Nguyen, K. T. N., Scapolla, C., Di Carro, M. and Magi, E., "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(2011).
29. Allard, S., Charrois, J. W. A., Joll, C. A. and Heitz, A., "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(2012).