LDPE 중 PFOS의 분석법 개발과 비교속련도 결과

정재학 · 이영규[†] · 명승운[‡] · 정남용^{‡,§,*}

KOTITI 시험연구원 미래환경사업본부

[†]영남대학교 중앙기기센터

[‡]경기대학교 화학과

[§]KATRI 환경분석센터

(접수 2012. 10. 24; 게재확정 2012. 11. 21)

Determination of PFOS in LDPE and the Result for Proficiency Testing

Jung Jae Hak, Lee Young Kyu[†], Myung Seung Woon[‡], and Cheong Nam Yong^{‡,§,*}

Future Environmental Business Division, KOTITI Testing & Research Institute, Seongnam 462-807, Korea

[†]Yeungnam University Center for Research Facilities, Gyeongsan 712-749, Korea

[‡]Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

[§]Environmental Analysis Center, KATRI, Seoul 130-070, Korea. *E-mail: nychyeong@katri.re.kr

(Received October 24, 2012; Accepted November 21, 2012)

요 약. 전기전자 부품 및 제품상에서 주로 사용되는 Plastic 중 함유된 Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS)의 정량 분석법을 개발하기 위해 LDPE 시료를 대상으로 soxhlet 용매추출과 액체크로마토그래피/질량분석법(LC/MS)을 사용하여 시험방법 유효화를 진행하였다. 그 결과 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)는 각각 2.58 µg/L, 7.82µg/L 였으며, 회수율은 96–102%를 나타내었다. LC/MS의 검량선은 7.82–100 µg/L 농도범위에서 r^2 값 0.9992의 직선성을 확인하였다. 또한 EU 환경규제 대응을 위한 전기전자 제품 중의 PFOS 분석법 표준화를 위해서 국내외 시험기관을 대상으로 비교속련도 시험을 실시하였다. 그 결과 참여한 10개 시험기관 중 3개 시험기관이 이상값을 제출하였다. 이에 ^{19}F 핵자기공명분광분석법(^{19}F NMR)을 사용하여 이상값의 원인을 규명한 결과 그 주요 원인이 표준시약 및 시료 중에 존재하는 PFOS 이성질체들에 대한 결과처리의 오류였음을 확인하였다.

주제어: 탄화플루오르옥탄술폰산, 액체크로마토그래프/질량분석기, 비교속련도, ^{19}F 핵자기공명분광분석

ABSTRACT. In order to develop a quantitation method for Perfluorooctanesulfonic acid(PFOS) contained in plastics that are mainly used in electric and electronic equipment, this study consisted of conducting method validations with LDPE samples using soxhlet solvent extraction and LC/MS. As a result, the limits of detection and quantitation (LOD, LOQ) were 2.58 µg/L and 7.82 µg/L, respectively. Additionally, the recovery was 96–102%. For the correlation coefficient of LC/MS, the r^2 value was 0.9992 in the concentration range of 7.82–100 µg/L, which confirmed its linearity. Furthermore, for the standardization of the analysis method for PFOS in electric and electronic equipment to correspond to EU environmental regulations, we conducted a proficiency test with a number of domestic and international testing laboratories. Three of the ten testing laboratories that participated in the proficiency test submitted outliers. Accordingly, we examined the cause of the outliers using the ^{19}F NMR, finding that the main cause was an error in the processing of the results for isomers in PFOS that existed in standard solutions and samples.

Key words: PFOS, LC/MS, Proficiency testing, ^{19}F NMR

서 론

PFOS (perfluorooctane sulfonate)는 과불소화합물(perfluorochemicals, PFCs)의 일종으로 방수성과 발유성이 우수하여 주로 반도체, 섬유, 전기전자 분야에서 코팅, 표면처리, 계면활성제, 종이 및 각종 첨가제에서 특수한 기능을 부여하는 물질로 널리 사용되어 왔다. 그러나 PFOS 물질의 특성상 지속성, 생물축적, 독성 및 장거리 이동 잠재성을

가지는 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)로서 대량 섭취 시 발육의 장애를 줄 수 있고 간암이나 면역체계에 영향을 줄 수 있다고 알려져 있어 EU의 경우 예외조항을 제외하고 제조 및 수출입 모두를 금지하고 있는 상황이다.^{1,2,3} EU PFOS 규제의 주요 내용으로 물질 또는 조제물의 성분으로 사용될 경우 50 mg/kg 미만이며, 반제품 및 완제품의 경우 1000 mg/kg 미만을 금지하고 있으며 직물(textiles)과 기타 코팅된 자재(coated materials)

의 경우 그 허용기준을 $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 로 정하고 있다.¹ 최근에는 미국 환경청 또한 이 규제를 추진하고 있으며, 호주 및 캐나다 등에서도 이와 관련된 규제를 준비 중이고 한국의 경우 환경부를 중심으로 POPs 후보물질로서 규제를 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.⁴ PFOS 관련된 외국의 연구 사례를 보면 LC/MS 또는 LC/MS/MS가 상용화되어 활용된 2000년 이후에 주로 환경시료에서는 ng/kg 수준으로, 인체 혈액시료의 경우 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 수준으로 검출에 대한 연구가 많이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.⁵⁻⁸ 또한 일본의 경우 다이옥신 및 과불소화합물과 같은 다양한 유기불소화합물에 대한 효율적이면서도 빠른 분석이 가능한 screening 방법으로 연소IC (combustion ion chromatography)를 채택하여 총 불소의 정량을 측정하는 방법에 대해서 2006년 이후 지속적인 연구가 되고 있다.⁹⁻¹¹ 한국의 경우는 2008년 연소IC를 이용한 플라스틱 중 할로겐 물질을 정량하는 방법에 관한 연구 중에서 브롬계 난연제 및 PFOS를 포함한 다양한 할로겐 함유 유해물질에 대한 screening 방법에 대해서 발표하였고,¹² LC/ESI/TOF/MS를 활용한 인체 혈액에 대한 PFOS 및 PFOA (perfluorooctanoic acid) 함유량 조사 연구가 발표되기도 하였다.¹³

이에 본 연구에서는 EU의 PFOS 환경규제¹에 대응하고자 전기전자 제품 중 플라스틱에 함유되어 있는 PFOS의 함유량을 정량분석하기 위해 LDPE (low density polyethylene) 매질의 시료에 대하여 soxhlet 추출과 LC/MS를 사용하여 시험방법에 대한 유효화를 한 후, 국내외 10개 시험기관을 대상으로 비교 속련도 시험을 주관하여 실시하였다. 그 결과 이상값을 기록한 시험기관들의 문제점이 무엇인지를 파악하기 위해 ^{19}F NMR을 사용하였다. 결론적으로 이상값의 원인을 규명함으로써 전기전자 부품 및 제품 중에 함유된 PFOS의 정량에 적합한 시험방법을 제시하고자 한다.

실험방법

시약 및 기기

본 연구에서 사용된 PFOS 표준용액은 AccuStandard사 (New Haven, CT, USA)의 PFOS (potassium perfluorooctanesulfonate, $100 \mu\text{g}/\text{mL}$)를 구입하였고, 내부표준물질로는 Wellington사의 MPFOSi (Sodium perfluoro-1-[1,2,3,4-13C4]-octanesulfinate, $50 \mu\text{g}/\text{mL}$)를 사용하였다. 용매로 사용된 methanol, acetonitrile은 Burdick & Jackson사(Muskegon, MI, USA)의 HPLC grade 시약을 구입하였고, 10 mM ammonium acetate (97%)는 Sigma Aldrich사(St. Louis, Mo, USA)의 고순도 시약을 사용하였다. 증류수는 모두 비저항 값이 $18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 이상인 Millipore사(Bedford, MA, USA)의 Milli-Q plus 시스템의 정제수를 사용하였고, 표준용액, 내부표준물

질은 methanol을 사용하여 $1000 \mu\text{g}/\text{L}$ 의 농도로 만든 후 냉장고에 저장하였고, 사용 시는 methanol로 희석하여 사용하였다. 본 연구에 사용한 LC/MS는 Thermo Finnigan사(San Jose, CA, USA)의 LCQ Deca XP plus를 사용하였고 LC column은 Agilent사(Palo Alto, CA, USA)의 Eclipse XDB C18 (2.1 mm I.D. , 100 mm length , $3.5 \mu\text{m particle size}$)을 사용하였다. PFOS의 이성질체의 분석에 사용된 NMR은 Agilent사의 600 MHz FT-NMR spectrometer (Palo Alto, CA, USA)이며, ^{19}F NMR 기준물질인 $\alpha\alpha\alpha$ -trifluorotoluene (0.05% in deuterobenzene)은 Agilent사(Palo Alto, CA, USA)에서 구입한 NMR standard를 사용하였고, NMR 용매인 methanol- d_4 (99.8%)는 Cambridge Isotope Lab.사(Andover, MA, USA)에서 공급하는 용매를 사용하였다.

시료 전처리

화학적 전처리가 필요한 LC/MS에 적용되는 고체 시료의 전처리 과정은 크게 시료분쇄, 용매추출 및 정제의 순서로 구성된다. 모든 고체 시료들은 추출효율을 최대로 하기 위해 $500 \mu\text{m}$ 이하의 분말상태로 분쇄되었다. 사용된 분쇄기는 Fritsch사(Oberstein, Germany)의 Speed rotor mill (Analysette 3PRO)과 Vibratory micro mill (Pulverisette 14)을 사용하였고, 추출효율을 좋게 하기위해서 분쇄된 시료는 $500 \mu\text{m}$ sieve를 통과한 시료만을 활용하였다.

분쇄된 시료의 추출은 속슬렛추출기를 사용하였으며 본 연구에서는 LDPE 시료의 추출에 적합한 용매로 methanol을 선정하였다. 분쇄된 시료는 1 g을 칭량하여 250 mL의 flask에 투입 후 methanol 100 mL로 눈금을 맞춘 다음 50°C 온도조건에서 9시간 동안 속슬렛추출을 실시하였다. 추출된 시료에 대한 정제는 추출된 용액을 Zymark사(Hopkinton, MA, USA)의 Turbovap[®] LV evaporator를 이용하여 1 mL로 농축한다. 이후 농축된 용액은 $0.45 \mu\text{m}$ 지용성 filter를 이용하여 정제하였다.

표준시료

PFOS에 대한 분석법 개발을 위해 외부 기관의 도움을 받아 sheet 상태로 표준시료를 제작하였다. PFOS 검출용 시료 제작에 사용된 PFOS는 Fluka사(Milwaukee, WI, USA)의 PFOS potassium salt ($\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{O}_3\text{S.K.}$, 98 wt%)가 사용되었고 매질로서는 LG화학(Korea)의 LDPE (LDPE CB2030, 99 wt%)를 사용하였다. 제조된 PFOS 시료(PFOS_L, PFOS_H)는 EU PFOS 규제¹ 농도를 고려하여 $30 \text{ mg}/\text{kg}$ 및 $250 \text{ mg}/\text{kg}$ 농도로 제작되었다.

비교 속련도용 시료의 균질성 조사

시험기관간 비교 속련도를 위해서 준비한 시료는 외부

기관에서 제조된 LDPE 재질의 저농도(PFOS-L)와 고농도(PFOS-H) 2종으로 이들 숙련도 평가용 시료들을 각 시험 기관에 배포하기 전에 시료의 균질성 평가를 실시하였다. 각각의 시료들은 독일 Fritsch사의 냉동분쇄기(Pulverisette 14)를 사용하여 500 μm 이하로 분쇄 후 균질하게 섞은 다음 원추사분법으로 시료를 50 mL centrifuge tube에 각 농도 10개씩 나누어 담아서 시료균질도 조사용으로 사용하였다. 각 tube에서 0.1 g의 시료를 취하여 LC/MS를 사용하여 균질성 평가를 실시하였다.

분석기기 조건 최적화

LC/MS: PFOS 분석을 위한 LC/MS의 컬럼에서 유속은 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, column 온도는 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. Gradient 용매 조건은 acetonitrile (용매A)과 10 mM ammonium acetate (용매B)를 A : B = 30% : 70%로 1분간 유지시키고, 7분까지 용매A를 95%로 만든 후 15분 까지 유지하였다. LC/MS의 이온화 방법으로는 전자분무이온화(electrospray ionization, ESI) 법의 음이온 모드를 사용하였으며, 각종 파라미터는 Table 1에 그리고 PFOS 분석을 위한 전처리 및 분석 절차를 Fig. 1에 나타내었다.

NMR: 본 연구에서는 600 MHz FT-NMR (Varian NMR Systems 600)에서 ^{19}F NMR (564 MHz) 스펙트럼을 얻었다. PFOS 표준시료 및 표준용액의 모든 ^{19}F NMR 실험은 5 mm broad band probe를 사용하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90 $^{\circ}$ 펄스로 5초 이상의 이완시간을 주어서 측정하였고, $\alpha\alpha\alpha$ -trifluorotoluene (0.05% in deuterobenzene)을 external reference (-63 ppm)로 사용하였다.

시험법 유효화

시험방법 유효화 시에 참조한 시험규격으로는 전처리 방법으로 EPA Method 3540C¹⁴이며, 분석장비 관련 시험

Fig. 1. Flow diagram of the sample preparation and analysis.

규격으로는 EPA Method 8000C¹⁵를 참조하였다. 유효화 방법론 전개는 International Conference on Harmonization (ICH) 가이드¹⁶를 근거로 시험법에 대한 유효화를 실시하였다. PFOS 표준용액을 이용하여 직선성을 검토하였고, 각 표준용액을 20, 50, 70 $\mu\text{g}/\text{L}$ 농도별로 7회 반복 측정하여 각 농도에 대한 area와 retention time (RT)의 표준편차(standard deviation, SD)와 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 구하여 정밀성을 검토하였다. 회수율을 측정하기 위하여 표준용액을 spiking하여 회수율을 7회 반복 측정하였다. 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 다음과 같은 계산식으로 구하였다.

Table 1. LC-MS conditions for the determination of the PFOS

Parameter	Conditions
Column	Eclipse XDB C18, 2.1 mm I.D., 100 mm length, 3 μm particle size
Mobile phase	A: acetonitrile B: 10 mM ammonium acetate
Gradient	Time (min) 0 7 15 Solvent A (%) 30 95 95
Column flow rate	100 $\mu\text{L}/\text{min}$
Injection volume	10 μL
Column temperature	25 $^{\circ}\text{C}$
Ionization mode	Negative ion electrospray
Gas temperature	250 $^{\circ}\text{C}$
Gas flow	8 L/min (N_2)
Nebulizer	35 psi
Characteristic ions (m/z)	Confirmation and quantitation ion (499)

$LOD = 3.3 \times (\sigma/S)$, $LOQ = 10 \times (\sigma/S)$, σ 는 공시료를 분석한 표준편차이며 S는 검량선의 기울기를 나타낸다.

속련도 시험

시료 균질도가 검증된 2종의 시료를 준비하여 국내외 10개 시험기관에게 시료를 배분하였다. 시료 중 측정 대상성분의 농도 수준은 제조 기준으로 30 mg/kg과 250 mg/kg으로서 속련도 시료들은 PFOS-L, PFOS-H로 각각 표기하였다. 시험에 참여한 각 기관에 송부된 시료량은 5 g/종이다. 참여한 10개 시험기관 중 8개의 국내 시험기관은 모두 ISO/IEC 17025 인정을 받은 국제공인시험기관이며, 그 외에 홍콩 및 일본 내 PFOS 전문시험기관이 본 시험기관간 비교속련도에 참여하였다. 시료전처리는 모든 시험기관이 속슬렛 추출법을 사용하였으며, 동일 추출시간(9 시간 이상)과 동일한 용매로 methanol를 사용하도록 하였다. 그 외 분석방법은 각 시험기관이 적용하고 있는 방법들을 사용하도록 하였으며 적용된 시험장비에 대해서 결과 회신 시 같이 제출하도록 하였다.

결과 및 고찰

시험방법의 유효화

직선성: Fig. 2는 10, 20, 40, 60, 80, 100 µg/L 6개의 농도로 표준용액을 조제한 다음 LC/MS를 사용하여 각 농도별 3회씩 반복 측정한 평균값으로 검량선을 작성한 결과이다. 이때 얻어진 검량선의 r^2 값은 0.9992를 나타냄에 따

Fig. 2. Calibration curve with standard solutions of d by LC-MS.

Table 2. Relative standard deviations (RSD) of retention times and peak areas of standard solutions (PFOS), (n=7)

Analyte	Concentration (µg/L)	Peak area (µS × min)			Retention time (min)		
		Average	SD	RSD (%)	Average	SD	RSD (%)
PFOS	20	127,336,994	916,526	0.72	1.86	0.012	0.653
	50	269,303,861	1,077,186	0.40	1.87	0.014	0.739
	70	353,875,009	1,199,372	0.34	1.87	0.006	0.309

라 직선성이 양호하여 본 분석방법은 적합함을 알 수 있었다.

정밀도: 직선성 내 범위에서 PFOS 3개의 농도로 각각 7회 반복 측정하여 각 농도에 대한 peak area와 retention time의 표준편차와 상대표준편차를 측정한 결과를 Table 2에서 보여주고 있다. Peak area 값의 경우 RSD가 0.34–0.72% 수준이었으며, retention time의 경우 0.31–0.65% 수준으로 양호한 결과값을 보여주었다. Fig. 3에서는 PFOS 20 µg/L 농도가 함유된 표준용액을 LC/MS로 측정한 결과를 보여주고 있다.

회수율: 표준용액을 이용하여 spiking한 후 PFOS의 회수율을 측정한 결과를 Table 3에 나타내었다. 각각 7회 반복 시험한 결과 평균 회수율은 96–102%의 결과를 보였다. 또한 반복시험에 의한 정밀도(RSD)는 0.39–2.33%로 나타났다.

검출한계(LOD), 정량한계(LOQ) 및 측정범위(Range): Table 4에서는 LC/MS를 사용하여 측정된 검출한계와 정량한계를 보여주고 있다. LC/MS를 사용하여 PFOS의 검출한계를 구하기 위해서 표준용액을 직선성 검정에서 사용하였던 농도로 제조하고 각각 3회씩 시료 주입하여 얻은 intensity로 slope 값과 y 절편값을 ICH 가이드¹⁶ 계산식에 대입하여 검출한계를 추정하였다. PFOS의 검출한계는 2.58 µg/L이었고, 정량한계는 7.82 µg/L이었다. 측정범위는 직선성, 정밀도, 정확도가 유지되는 구간은 7.82–100 µg/L 농도범위에서 유지되는 것으로 나타났다.

속련도 평가 결과

시료의 균질성 평가 결과: 본 연구에 사용된 시료의 균질성 평가는 LC/MS로 수행되었으며 특성이온을 선택하여 검출하는 selected ion monitoring (SIM법)으로 m/z 499로 설정하여 정량을 실시하였다. 그 결과는 Table 5와 같다. 각 시료별로 균질성 평가 결과, 상대표준편차 값이 저농도(PFOS-L)는 1.60% 고농도(PFOS-H)가 1.59%로 균질한 결과를 보여주었다.

정밀분석 결과: Table 6에서는 각 시험기관에서 제출한 결과값, 분석전처리 방법 및 분석장비를 보여주고 있다. 측정한 결과를 비교해보면 저농도(PFOS-L)의 경우 시험기관 평균 30.5 mg/kg, 표준편차는 7.04, 고농도(PFOS-H)의 경우 시험기관 평균 250 mg/kg, 표준편차는 64.9, 시험

RT: 0.00 - 20.00 SM: 13B

Fig. 3. Chromatogram and mass spectra of PFOS (20 $\mu\text{g/L}$) and ISTD (MPFOS, 100 $\mu\text{g/L}$) detected by LC/MS.

Table 3. Recoveries of PFOS (n=7)

Analyte	Spiked level (µg/L)	Con. Average (µg/L)	SD	Recovery (%)	RSD (%)
PFOS	30	30.0	0.7	100	2.33
	40	38.2	0.3	95.5	0.79
	50	51.2	0.2	102.5	0.39

Table 4. Limits of detection and quantitation (LOD, LOQ), range of the PFOS

Analyte	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	Linear regression		Range (µg/L)
			Regression equation	Correlation coefficient (r ²)	
PFOS	2.58	7.82	y = 0.2360x - 0.3630	0.9992	7.82–100

LOD = $3.3 \times (\sigma / S)$, LOQ = $10 \times (\sigma / S)$, σ : Standard deviation of y-intercept, S : Slope of the calibration curve

Table 5. Homogeneity test results of PFOS sample by using LC/MS

Sample	Results (mg/L)										Average	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
PFOS-L	30.7	31.7	30.8	31.6	31.5	31.9	30.4	31.2	31.7	31.2	31.3	1.60
PFOS-H	269	263	270	273	270	263	269	259	266	265	267	1.59

Table 6. Proficiency testing result of PFOS by using precision method

Lab. Code	PFOS_L		PFOS_H		Instrument	Pretreatment
	Con. (mg/kg)	Z-Scores	Con. (mg/kg)	Z-Scores		
L-1	32.4	0.12	260	0.00	Thermo (Deca-XP plus)	Soxhlet extraction
L-2	32.0	0.00	256	-0.07	Thermo (LTQ)	
L-3	33.0	0.29	273	0.22	Agilent (1100)	
L-4	32.3	0.09	300	0.68	Agilent (1200 SL)	
L-5	31.9	-0.03	304	0.75	Agilent (1200 SL)	
L-6	27.8	-1.23	219	-0.70	Agilent (1100 Trap XCT)	
L-7	22.0	-2.93	221	-0.67	Shimadzu (Quattro Premier XE)	
L-8	17.4	-4.28	93.0	-2.85	Agilent (1200 SL)	
L-9	43.6	3.40	323	1.08	Waters (ZQ 4000)	
L-10	33.0	0.28	250	-0.17	Thermo (TSQ)	
SD	7.04		64.9			
Average	30.5		250			
RSD (%)	23.1		26.0			

기관별 RSD값이 23.1–26.0% 수준으로 몇 개 시험기관에서 제출한 상이한 결과값의 영향을 많이 받은 것으로 보여진다. 전체 결과 중에 저농도(PFOS-L)의 경우 L-8, L-9 두 시험기관의 결과가 전체 시험기관 평균값 대비 큰 차이를 보이고 있으며, 고농도(PFOS-H)는 L-8의 경우 전체 시험기관 평균값 대비 큰 차이를 나타내었다.

Robust Z-score 검토 결과: 시험기관별 각 원소별로 Robust Z-score에 대한 결과를 Fig. 4에서 보여주고 있다. 각 도표의 x축 하단의 숫자는 참가한 시험기관의 번호이며 y축의 값은 Z-score를 나타낸다. Z-score는 기준값 보다 는 전체 시험기관 측정결과의 중위수(median)와의 상대적인 차이 및 분산 정도에 의해 결정되는 상대적인 값이다. 따라서 다른 시험기관 측정결과와의 상대적인 비교값

이며, 두 개 시료 간의 재현성 정도를 나타내는 값이다. Z-score가 0에 가까우면 다른 시험기관들의 결과와 잘 일치한다는 것을 의미한다. 일반적으로 Z-score는 절대값 기준으로 하여 2 이하이면 만족을, 2에서 3 사이이면 의심, 3 이상이면 불만족으로 평가된다.

Fig. 4에서 PFOS-L (저농도)의 경우 L-7, L-8, L-9 시험기관을 제외하고는 모두 Z-score가 절대값 기준으로 ± 2 이하로 양호한 결과를 보여주고 있으며, PFOS-H (고농도)의 경우 전체 10개 기관 중에서 L-8 시험기관만 -2.85의 이상값(outlier)이 발생되었다. Fig. 5에서는 중위수와 평균값을 기준으로 하여 각 시험기관의 측정결과와 불확도 측정값에 대한 분포를 볼 수 있다. 불확도를 산출하는 방법이 각 시험기관마다 상이하므로 절대적으로 비교는 어렵지만

Fig. 4. Proficiency testing results of PFOS-L and PFOS-H.

Fig. 5. Proficiency testing Z-score results of PFOS-L and PFOS-H.

Fig. 6. Comparison of the PFOS chromatogram according to the laboratories.

시료전처리 방법과 분석방법을 통일화하여 실시한 숙련도 시험을 고려할 시 L-6 시험기관의 불확도가 타 시험기관 대비 상대적으로 크을 볼 수 있었다.

상기 Z-score 값에서 이상값이 발생한 원인을 밝히기 위해 각 시험기관에서 제출한 LC/MS의 크로마토그램 및 검량선 작성용 표준용액을 비교 검토하였다. Fig. 6에서 볼 수 있듯 시험기관별로 PFOS 크로마토그램에는 모두 앞 또는 뒤에 이성질체가 존재함을 확인할 수 있었다. 시

험기관에서 검량선을 작성 시, 이러한 이성질체를 PFOS 값과 합하여 반영한 시험기관과 반영하지 않은 시험기관 (L-7, L-8)과의 차이가 이상값 발생의 주요 원인으로 확인되었다. Z-score가 -2 보다 낮게 평가된 기관은 모두 이성질체를 검량선에서 부터 반영하지 않았고, 실제 숙련도용 시료에서도 그 결과 처리에서 이성질체를 결과값 합산에 누락함에 따라서 전체적으로 Z값이 낮은 경향의 이상치를 보여준 것으로 확인되었다. 이는 이성질체를 결과값에

Fig. 7. ^{19}F NMR spectrum (32 h) and PFOS structure of PFOS standard solution (Wellington 50 $\mu\text{g/mL}$).

합산할 경우 속련도 평가에서 Z-score가 절대값 기준으로 2 이하의 양호한 시험기관들의 결과와 유사함을 확인하였다. 그러나 L-9 시험기관에서 제출한 +3.40 값에 대한 이상값 발생의 원인 판명은 불가하였다.

NMR 측정 결과

상기 속련도 평가 결과에서 문제점으로 도출된 표준시약 및 시료에 대한 이성질체들 및 불순물 여부 등에 대한 정확한 분석이 필요한 바 ^{19}F NMR을 사용하여 속련도 시험에 사용된 표준시약 및 시료에 대해서 PFOS의 구조적

분석을 실시하였다.

표준시약에 대한 측정 결과: Fig. 7은 90° 펄스로 32시간 동안 측정된 PFOS 표준물의 ^{19}F NMR (564 MHz) 스펙트럼 및 구조식을 보여주고 있다. ^{19}F NMR 측정에 사용된 표준물은 LC/MS/MS에서 순도가 가장 우수한 것으로 모니터링 된 50 $\mu\text{g/mL}$ 농도의 Wellington사의 제품이다. PFOS는 한 종류의 화합물이 아니라, 여러 개의 이성질체를 포함하는 것으로 G. Arsenault 등은 연구결과¹⁷에서 소개하였고, 그 11개의 PFOS 이성질체의 구조들을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7에서 보듯 Wellington사의 표준시약은

Fig. 8. Structures of the 11 major PFOS isomers.¹⁷

Fig. 9. ^{19}F COSY spectrum of PFOS standard solution (Wellington 50 $\mu\text{g/mL}$).

거의 99.9% 순도의 PFOS 형태만이 존재하는 표준물임을 확인할 수 있었다.

숙련도에 사용한 시료들의 ^{19}F NMR 측정 결과 G Arsenault 등이 소개한 이성질체들을 포함하기는 하나, 실온에서는 일반적인 체인형의 PFOS의 구조를 가지는 것으로 나타났다. 원소들 중에 수소가 없는 탄소와 전기 음성도가 가장 큰 불소들로 이루어진 PFOS의 정확한 구조 분석을 위하여 분자 내 결합(bond)에 의한 상관관계 정보를 제공하는 ^{19}F COSY 스펙트럼을 측정하여 Fig. 9에 나타내었다.

^{19}F COSY 스펙트럼을 분석한 결과, 8번 탄소와 SO_3^- 작용기의 영향력이 가장 작은 6번 CF_2 가 불소들 중에서 전자의 차폐 정도가 가장 큰 -127 ppm에 나타나 가장 안정하고 전자가 풍부한 것으로 나타났다. 이는 전기음성도가 매우 큰 불소의 특성으로 간주된다. 두번째로 오른쪽에 나타난 -123 ppm 봉우리는 6번 CF_2 에 반해 차폐 효과가 약하지만 전자가 풍부한 7번 CF_2 를 나타내고, 6번과 7번 불소의 영향으로 전자가 매우 부족해진 8번 CF_3 는 -82 ppm에서 나타나게 된다. 8번 CF_3 와 상대적으로, SO_3^- 작용기가 공명구조 때문에 전자적으로 안정한 형태를 취하고 있기는 하지만 전자들을 당기는 유발효과(-I effect)로 인하여 1번 CF_2 가 -115 ppm에서 봉우리를 보인다. -121 ppm에 나타난 봉우리는 SO_3^- 작용기의 영향으로 전자밀도가 조금 벗겨진 2번 CF_2 에 해당한다. -122 ppm 영역에 나타난 3개의

봉우리는 왼쪽부터 3, 4, 5번 탄소에 붙은 CF_2 들로 나타났다.

Fig. 10에는 각 제조사별 PFOS 표준시약들을 측정한 ^{19}F NMR 스펙트럼들을 나타내었다. (A)와 (A1)은 AccuStandard사에서 공급하는 표준시약의 스펙트럼이고, (B)는 Wellington사에서 공급하는 표준시약을 각각 측정한 스펙트럼이다. 이 스펙트럼들을 비교하여 보면 고순도로 확인된 Wellington사와 유사하게 공인된 표준물 제조사인 AccuStandard사의 순도 차이가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 앞서 설명한 것과 같이 Wellington사의 경우, 불순물이 거의 없는 PFOS 구조의 스펙트럼을 얻었으나, AccuStandard사의 스펙트럼에서는 -71 ~ -81 ppm 영역에서 일반적 PFOS의 구조와는 무관한 불소 봉우리들이 다수 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 주된 PFOS 이외에 유사한 구조의 또다른 이성질체 또는 불소 화합물의 불순물들이 존재하는 것으로 예측할 수 있다. 그리고 상대적인 불소의 양에 관계된 봉우리들의 면적을 비교해 볼 때 가장 큰 봉우리인 -82 ppm의 면적값에 대해 -73 ppm의 불순물 봉우리가 약 1/3의 면적을 차지하는 것으로 보아 이성질체 또는 불순물들이 상당 양 존재하는 것으로 파악된다. 본 스펙트럼들은 각각 6시간씩 측정한 결과로써 불순물의 여부를 확인할 수 있는 충분한 시간 동안 측정한 것이다. NMR의 특성상 고농도일 경우 짧은 측정 시간에도 봉우리가 나타나는 특성을 고려할 때, 상단 우측 (A1)에 나타난 15분 동안 측정한 AccuStandard사

Fig. 10. ^{19}F NMR spectra of PFOS standard solution for each manufacturing companies (A) AccuStandard 100 $\mu\text{g/mL}$ (6 h), (A1) AccuStandard 100 $\mu\text{g/mL}$ (15 min), (B) Wellington 50 $\mu\text{g/mL}$ (6 h).

Fig. 11. ^{19}F NMR spectra of raw material (PFOS standard) used in proficiency test.

의 스펙트럼을 살펴보면 이미 -73 ppm에서 불순물 봉우리가 나타나는 것으로 보아 앞서 설명한 논리를 뒷받침하

고 있다.

표준시료에 대한 측정 결과: Fig. 11에는 금번 비교 속

Table 7. Determination of the distribution in PFOS by ^{19}F NMR spectroscopy¹⁷

Isomers	PFOS-3M	PFOS-TCI	PFOS-Matrix	PFOS-Fluka	PFOS-Fluka#2 ^a	br-PFOSK	L-PFOSK
1	75.4	67.0	68.3	78.9	78.8	76.6	99.02
2	1.53	3.18	1.15	0.99	1.19	0.84	0
3	1.13	1.57	1.57	0.61	0.62	1.03	0
4	3.66	5.40	4.86	2.03	1.93	2.74	0
5	3.27	4.75	4.53	2.24	2.22	3.23	0
6	4.65	6.94	6.97	4.47	4.50	4.88	0
7	8.99	9.64	10.92	9.93	10.02	9.89	0.98
8	0.20	0.27	0.34	0.25	0.22	0.22	0
9	0.04	0.08	0	0.04	0.03	0	0
10	0.72	1.01	0.92	0.46	0.40	0.40	0
11	0.45	0.27	0.41	0.07	0.07	0.20	0

^a ^{19}F NMR repeated on a separate PFOS-Fluka sample originating from the same lot.

련도용 표준 시료 제작에 사용된 원재료의 ^{19}F NMR 스펙트럼을 보여주고 있다. 이번 숙련도 제작용 원료 물질은 공업용 고순도 화합물이지만 시판되고 있는 수입용 표준 시약 대비 순도가 많이 떨어지는 것으로 판단된다. Fig. 10에 나타난 표준시약 제조사별 스펙트럼들과 비교하여 볼 때, 일반적 PFOS 구조의 불소 봉우리들과 함께 많은 영역에서 이성질체 또는 불순물로 보이는 봉우리들이 존재함을 확인할 수 있다. Fig. 11에서 box (A) 영역의 봉우리들은 표준 시약 제조사인 AccuStandard사의 PFOS에서도 확인된 불순물들과 동일한 것으로 파악되지만 box (B1), box (B2)와 box (C) 영역의 봉우리들은 다른 제조사들의 표준물에서는 측정되지 않은 새로운 이성질체 또는 불순물로 판단된다. Box (A)의 경우는 CF_3 끝가지가 많거나 체인이 더 긴 형태의 불순물 구조로 예측되며(예를 들어 Fig. 8의 7번, 8번, 9번, 10번, 11번), box (B1)의 경우는 SO_3 작용기에 가까운 1, 2번 탄소의 CF_3 줄기 영역(Fig. 8의 1번, 2번, 3번), box (B2)의 봉우리들은 5, 4, 3번 탄소의 CF_2 줄기 영역(Fig. 8의 4번, 5번, 6번)에서 변형된 다른 형태의 화합물 구조가 예측된다. Box (C)의 경우는 8개 탄소 체인이 아닌 작은 크기의 탄소 불소 단량체 화합물의 불순물로 예측해 볼 수 있지만, 일반적인 PFOS 구조 이외에 표준 시약에 포함된 이성질체 및 불순물 등의 구조는 좀 더 연구해 볼 필요가 있을 것이다.

Table 7에는 G. Arsenault 등이 연구한 논문¹⁵에 소개된 바와 같이 각 시판되는 PFOS 고순도 표준시약들도 마찬가지로 다양한 PFOS의 이성질체가 존재함을 보여주고 있다. 본 표준 시료 제작에 사용된 Fluka사의 PFOS 시약도 마찬가지로 다양한 이성질체가 존재함을 알 수 있었다. 또한 금번 숙련도에서 어느 회사의 표준시약을 사용해 검량선을 구하고 정량값을 얻었느냐에 따라라도 희석 배수를 고려할 때 측정값 차이가 일부 있을 수 있기 때문에 표준화 작업을 위해서는 표준물 및 숙련도 시료 제조에 좀 더 면밀한 검토가 필요할 것으로 사료된다.

결론

본 연구에서는 LDPE 중의 PFOS 정량분석을 LC/MS를 사용하여 개발하였다. 유효화를 실시한 결과 7.82–100 $\mu\text{g/L}$ 농도범위에서 $r^2 = 0.9992$ 값을 보였고, 검출한계(LOD)는 2.58 $\mu\text{g/L}$, 정량한계(LOQ)는 7.82 $\mu\text{g/L}$ 의 결과를 얻었다. 본 결과를 토대로 국내 최초로 EU의 PFOS 규제 대응을 위한 국내외 10개 시험기관과 숙련도 시험을 통하여 PFOS 규제 대응에 필요한 시험기관별 분석방법 비교를 하였으며, 숙련도 평가 결과에서 대부분의 기관들이 Z-Scores $< \pm 2$ 를 만족하는 유사한 값을 제출하였는데, 그 중에서 L-8, L-9 두 시험기관의 경우 낮은 결과값을 보였다. 이에 그 원인을 파악하기 위해서 ^{19}F NMR을 사용하여 표준시약 및 표준시료를 확인한 결과, 이상치를 보인 기관들은 표준시약 및 시료의 순도로 인하여 이성질체에 대한 표준 검량선 및 시료 결과 처리에 문제가 발생하였음을 확인하였다. 본 연구를 통해 노출된 표준시약의 이성질체에 대한 문제점을 보완함으로써 실험조건에서 제시된 속슬렛 용매 추출의 시료전처리 과정과 LC/MS를 사용한 PFOS 분석방법이 EU PFOS 규제 대응에는 적합한 방법임을 확인하였다.

추가적으로 ^{19}F NMR 측정 결과에서 보듯 현재 널리 사용하고 있는 PFOS 표준물질에 대한 순도와 표준물질 및 시약에 포함된 다양한 이성질체들 또는 불순물의 분리 및 구조 분석은 추후 발전된 분석 기술을 이용하여 규명해야 하는 과제로 남아 있다.

Acknowledgments. 본 연구를 위해 표준시료를 제작해주신 LS전선과 시험기관간 비교 숙련도에 참여해주신 국내외 시험기관에게 감사사를 드립니다.

REFERENCES

1. The European parliament and of the council of 12 December

- 2006, directive 2006/122/EC, restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (perfluorooctane sulfonates, PFOS).
2. Danish EPA, *More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA*; 2005.
 3. OECD, *Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts*; Report ENV/(NV/JM/RD(2002)17/FINAL; Paris, 2002.
 4. Ministry of Environment, *Master plan of the 2nd hazardous chemical substances management*; 2006.
 5. Schröder, H. F. Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurised liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents. *J. Chromatogr., A* **2003**, 1020, 131.
 6. Tseng, C.; Liu, L.; Chen, C.; Ding, W. Analysis of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in water and biological tissue samples by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry. *J. Chromatogr., A* **2006**, 1105, 119.
 7. González, S.; Barceló, D.; Petrovic, M. Advanced liquid chromatography-mass spectrometry methods applied to wastewater removal and the fate of surfactants in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2007**, 26, 116.
 8. Xiao-Lan, H.; Hui-Qin, W.; Fang, H.; Xiao-Shan, L.; Zhi-Xin, Z. Determination of perfluorooctane sulphonate in fabrics and leathers using liquid chromatography-mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2007**, 35, 1591.
 9. Miyake, Y.; Kato, M. and Urano, K. *J. Chromatogr., A* **2007**, 1139, 63.
 10. Miyake, Y.; Yamashita, N.; Rostkowski, P.; So, M. K.; Taniyasu, S.; Lam, P. K. and Kannan, K. *J. Chromatogr., A* **2007**, 1143, 98.
 11. Miyake, Y.; Yamashita, N.; Rostkowski, P.; So, M. K.; Taniyasu, S.; Lam, P. K. and Kannan, K. *J. Chromatogr., A* **2007**, 1154, 214.
 12. Jung, J. H.; Kim, H. K.; Lee, Y. H.; Lee, L. S.; Shin, J. K.; Lee, S. H. Determination of halogen elements in plastics by using combustion ion chromatography. *Korea Society of Analytical Sciences* **2008**, 21, 284-295.
 13. Chung, J.; Yoon, H.-S.; Ryu, H.-Y.; Won, J. U.; Paeng, K.-J.; Kim, Y. The survey of exposure level for PFOS and PFOA in human plasma from several residential areas in Korea. *Korea Society of Analytical Sciences* **2008**, 21, 183-190.
 14. USEPA (United States Environmental Protection Agency), Method 3540C, Soxhlet Extraction; Washington, DC, 1996.
 15. USEPA (United States Environmental Protection Agency), Method 8000C, Determinative Chromatographic Separations, Revision 3; Washington, DC, 2003.
 16. ICH Steering Committee, *Validation of analytical procedures*; METHODOLOGY Q2B; Nov 6, 1996.
 17. G. Arsenault, B. Chittim, A. McAlees, R. McCrindle, N. Riddell, B. Yeo, Some issues relating to the use of perfluorooctanesulfonate samples as reference standards. *Chemosphere* **2008**, 70, 616.
-