

고분해능 GC/Q-TOF를 사용한 토양 및 귀리 식물 내 PFAS 및 기타 환경 오염물질 분석

저자

Luann Wong, Gabrielle Black
및 Thomas Young
캘리포니아 대학교,
토목환경공학과, Davis
Sofia Nieto, Matthew
Giardina, Matthew Curtis 및
Tarun Anumol
Agilent Technologies, Inc.

개요

토양은 과불화화합물(PFAS)의 주요 환경 저장소 중 하나이며¹, 토양에 PFAS가 존재하면 잠재적으로 지하수와 식품 오염을 초래할 수 있습니다. 현재 PFAS 분석법은 일반적으로 40-80개의 PFAS만을 대상으로 하며 질량 균형 연구를 기반으로 많은 환경 시료에서 이 물질들의 존재를 흔히 과소평가합니다.^{2,3} 또한, 액체 크로마토그래피/질량 분석법(LC/MS)은 PFAS의 일부 휘발성 물질 분석과 관련하여 상당한 제한이 있으며, 가스 크로마토그래피/질량 분석법(GC/MS)을 중요한 보완 기술로 간주해야 합니다.

이 연구에서는 Agilent 7250 가스 크로마토그래피/Quadrupole ToF 질량 분석기(GC/Q-TOF)를 사용하여 토양과 식물에서 PFAS를 추출하고 분석하는 다양한 접근법을 설명합니다. PFAS 및 기타 환경 오염물질의 accurate mass 개별 화합물 데이터베이스 및 라이브러리(PCDL)를 기반으로 한 표적 스크리닝 분석법을 사용하여 이러한 오염물질을 검출했습니다. 또한, 비표적 스크리닝과 광범위한 단위 질량 NIST23 라이브러리를 사용하여 폴리염화비페닐(PCB), 폴리브롬화 디페닐 에테르(PBDE) 및 난연제 등 토양 및 식물 시료에서 더 광범위한 오염물질을 식별했습니다.

서론

PFAS는 생물축적 가능성이 있는 잔류성 합성 유기 오염물질입니다.⁴ 환경 보호국(EPA)에서 선별한 PFAS 물질 목록에는 현재 구조에 따라 약 8,000개의 PFAS 화학물질이 포함되어 있습니다.⁵ 이러한 화학물질은 어디에나 있는 플루오로텔로머 알코올(FTOH)과 같은 휘발성 PFAS부터 가장 흔히 검출되는 퍼플루오로옥탄산(PFOA) 및 퍼플루오로옥탄 설펜네이트(PFOS)를 포함하는 긴 사슬의 PFAS에 이르기까지 다양합니다. 긴 사슬 PFAS의 생산이 단계적으로 중단되고 있는 반면, 휘발성이 더 높은 PFAS는 독성이 덜하다는 생각 때문에 더 짧은 사슬 길이의 PFAS 제조는 증가하고 있습니다. 6:2 FTOH와 같이 사슬 길이가 짧은 PFAS는 확립된 분석법을 사용하여 LC/MS로 검출하기가 더 어렵고, 최근 연구에 따르면 사슬 길이가 짧은 PFAS도 독성이 동일하다는 것이 밝혀졌습니다.^{6,7}

토양은 PFAS뿐만 아니라 기타 많은 지속적인 환경 오염물질의 중요한 저장소이므로 지하수, 대기 및 생물군을 오염시킬 수 있습니다. 따라서 이러한 오염물질의 출처와 이동을 더 잘 이해하기 위해 Agilent 7250 GC/Q-TOF를 사용하여 토양과 식물 추출물을 모두 분석했습니다.

PFAS 검출의 민감도를 최대화하기 위해 PFAS accurate mass 라이브러리를 기반으로 한 표적 스크리닝 접근법이 사용되었습니다. 이 연구에 사용된 PFAS PCDL에는 머무름 시간(RT) 및 머무름 지수(RI)와 함께 150개 이상의 전자 이온화(EI) PFAS 스펙트럼이 포함되어 있으며, 별도로 설명합니다.⁸

PFAS 외에도 토양과 식물 모두에서 많은 잔류성 오염물질이 확인되었으며, 이를 위해 표적 및 비표적 스크리닝 워크플로가 모두 사용되었습니다. 이러한 오염물질에는 농약, 다방향족 탄화수소(PAH), PCB, PBDE 및 난연제가 포함되었습니다.

실험

시료 채취

토양과 귀리 식물은 역사적으로 생물학적 고형물을 받은 캘리포니아의 두 밭(F1 및 F2)에서 샘플링했습니다. 토양 시료는 생물학적 고형물을 적용하기 전에 채취되었습니다(사전 적용을 의미하는 PreA로 표시). 퇴비(Comp)와 퇴비 및 석회(C&L)로 하위 플롯을 처리하기 전에 인증된 USDA 유기농(Org) 밭도 샘플링했습니다. 퇴비도 채취했습니다. 수확 시기(Hvst)의 토양도 샘플링했습니다. 식물은 토양 시료와 동일한 지역에서 채취했습니다.

시료 전처리

토양 및 식물 시료는 액체 주입을 위해 염화메틸렌(DCM)으로 추출하거나 헤드스페이스 고체상 미량추출(HS-SPME)을 적용했습니다. DCM 추출을 위해 2g의 토양을 계량하여 50mL 유리 원심분리 튜브에 넣고 5mL의 DCM을 첨가했습니다. 시료가 들어 있는 50mL 원심분리 튜브를 Heidolph Multi Reax Vibrating Test Tube Shaker를 사용하여 속도 5에서 5분간 볼텍싱하고 3,000rpm에서 5분간 원심분리했습니다. 약 0.5mL의 상층액 추출물을 2mL 자동 시료 주입기 바이알에 옮겼습니다. 줄기, 잎, 씨앗 및 씨앗 꼬투리를 포함하는 전체 식물 시료를 2-5mm 조각으로 절단했습니다. 이후 토양과 동일한 방법으로 식물 시료 2g을 염화메틸렌으로 추출했습니다. 각 세트에 대해 분석법 바탕 시료도 생성했습니다.

HS-SPME의 경우, 토양(2g)과 잘게 자른 식물 재료(1g)를 20mL 헤드스페이스 바이알에 옮기고 각각 2mL 또는 3mL의 탈이온수를 첨가했습니다.

SPME 조건

HS-SPME는 Agilent PAL 3 CTC 자동 시료 주입기를 사용하여 수행했습니다. 4개의 서로 다른 fiber를 테스트하고(Agilent 100µm PDMS, 95µm CWR/PDMS, 65µm DVB/PDMS 및 80µm DVB/CWR/PDMS, 부품 번호 5191-5878) SPME 조건을 최적화했습니다. fiber 컨디셔닝을 300°C에서 5분간 반응이 일어나도록 했습니다. 시료를 10분 동안 평형을 이루게 하고 SPME fiber를 바이알 헤드스페이스에 삽입했습니다. 추출은 300rpm에서 35분 동안 50°C로 수행되었으며(10초 켜짐, 2초 꺼짐 주기로 프로그래밍됨) GC 주입구로 250°C에서 7분 동안 탈착되었습니다. GC 주입 포트에는 SPME 분석을 위한 0.75mm 내경 라이너와 내마모성 Merlin Microseal 셉타가 장착되어 있습니다.

데이터 수집

GC/MS 분석은 Agilent 7250 GC/Q-TOF 시스템을 사용하여 수행했습니다. 모든 데이터는 전체 스펙트럼 수집 모드에서 수집했습니다. 두 개의 GC 컬럼을 사용하여 데이터를 수집했습니다. DB-624는 중간 극성 GC 컬럼으로 GC가 허용되는 PFAS 화합물에 대해 최고의 머무름과 분리 성능을 제공했습니다. 이 컬럼은 PFAS PCDL을 사용한 PFAS 스크리닝에 사용되었습니다. NIST23 라이브러리에 티 스펙트럼이 있는 모든 화합물에 대해 사용할 수 있는 RI 정보를 활용하기 위해 비극성 DB-5ms 컬럼도 사용되었습니다. 표 1에 데이터 수집 파라미터가 나와 있습니다.

표 1. 데이터 수집 파라미터.

	Agilent DB-5ms	Agilent DB-624
MS	Agilent 7250 GC/Q-TOF	
GC	Agilent 8890 GC	
주입구	멀티모드 주입구, Agilent Ultra Inert 4mm 라이너, 단일 테이퍼, 유리솜 포함	
주입구 온도	0.01분 동안 70°C, 300°C/분의 속도로 250°C까지 승온	
주입량	1µL	
컬럼	Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert(UI), 30m × 0.25mm, 0.25µm	Agilent DB-624 Ultra Inert, 30m × 0.25mm, 1.4µm
오븐 온도 프로그램	35°C에서 2분간 유지, 7°C/분의 속도로 210°C까지 승온, 20°C/분의 속도로 300°C까지 승온, 4분 동안 대기	30°C에서 2분간 유지, 3°C/분의 속도로 75°C까지 승온, 2°C/분의 속도로 110°C까지 승온, 10°C/분의 속도로 210°C까지 승온, 20°C/분의 속도로 240°C까지 승온, 2분 동안 대기
컬럼 유속	1.2mL/분 일정 유속	1mL/분 일정 유속
운반 가스	헬륨	
이송 라인 온도	250°C	
사중극자 온도	150°C	
이온화원 온도	200°C	
전자 에너지	70eV	
방출 전류	시간 세그먼트에 따라 가변적, 0.01-5µA	
스펙트럼 수집 속도	5Hz	
질량 범위(톤)	50-1,200m/z	

데이터 처리

비표적 워크플로는 Agilent MassHunter Unknowns Analysis 소프트웨어(버전 12.1)에서 수행되었으며 SureMass 크로마토그래피 디콘볼루션 및 NIST23 티 라이브러리 검색이 포함되었습니다. RI와 accurate mass 정보를 사용하여 화합물을 식별했습니다. MassHunter Quantitative Analysis 소프트웨어(버전 12.1)의 GC/Q-TOF screener 도구와 농약 및 PFAS에 대한 accurate mass 라이브러리를 사용하여 추정 물질 스크리닝을 수행했습니다.

결과 및 토의

PFAS의 특징적인 티 조각화

복잡한 매트릭스에서 PFAS 스크리닝에 도움이 될 수 있는 접근법 중 하나는 높은 검출 민감도와 특이성이 가능한 추정 물질 스크리닝 접근법입니다. 고분해능 accurate mass GC/MS를 사용하는 경우 이론상 제한이 없는 다수의 표적 화합물을 스크리닝하기 위해 accurate mass 라이브러리를 사용하면 이 접근법의 이점이 크게 확장될 수 있습니다. 따라서 이전에 생성된 100개 이상의 휘발성 및 반휘발성 PFAS 화합물에 대한 accurate mass GC/MS PCDL⁶가 토양 및 식물 시료 내 PFAS 스크리닝을 위해 본 연구에 사용되었습니다. PCDL의 PFAS 화합물 부류에는 퍼플루오로알킬 요오다이드(PFAI), 플루오로텔로머 요오다이드(FTI), 플루오로텔로머 알코올(FTOH), 플루오로텔로머 올레핀(FTO), 플루오로텔로머 아크릴레이트(FTAC), 플루오로텔로머 메타크릴레이트(FTMAC), 플루오로텔로머 카르복실산(FTCA), 플루오로텔로머 불포화 카르복실산(FTUCA), 퍼플루오로알칸 설펜아미드(FASA)가 포함되며 이 중 다수는 GC/MS로 분석하기에 특히 편리합니다. 화학적 이온화에 비해 보다 보편적인 기술인 전자 이온화(EI) 모드가 PFAS PCDL에 선택되었습니다. 티는 더 넓은 범위의 PFAS 화합물 부류를 포괄하며 사용자가 동일한 데이터 파일에서 다른 오염물질을 쉽게 스크리닝할 수 있습니다. 많은 PFAS 화합물은 티에서 고도로 조각화될 수 있지만 대부분은 GC/Q-TOF 추정 물질 스크리닝 알고리즘에 의해, 또는 수동으로 표적 또는 정성 이온으로 분류할 수 있는 특이적 조각 이온을 가지고 있습니다. 다양한 PFAS 화합물 부류에 대한 가장 일반적이고 특이적인 조각 중 일부를 표 2에 나타내었습니다.

표 2. 티에서 휘발성 PFAS의 특징적 조각.

특징적 조각	중성 손실(m/z)	PFAS 부류; 주어진 PFAS 부류에 대해 관찰된 최대값인 염기 이온의 %							
		FTOH	PFAI	FTI	FTAC	FTMAC	FTO	PFAL	FASA
[M]+	0	-	40	100	30	90	-	-	-
[M- I]+	126.9045	-	100	-	-	-	-	-	-
[M-H ₂ O-HF]+	38.0168	100	-	-	-	-	-	-	-
[M-CHO-F]+	48.011	-	-	-	-	-	-	90	-
[M-H ₂ O-F-HF-C ₂ H ₂]+	83.0308	80	-	-	-	-	-	-	-
[M-H ₂ O-2F]+	56.0074	70	-	-	-	-	-	-	-
[M-C ₂ F ₅]+	118.992	-	-	50	-	-	-	-	-
[M-HF- I]+	146.9107	-	-	50	-	-	-	-	-
[M-H ₂ O-CF ₃]+	87.0058	30	-	-	-	-	-	-	-
[M-H ₂ O-2F-CF ₃]+	126.0026	30	-	-	-	-	-	-	-
[M-F]+	18.9984	6	-	-	10	5	5	-	1
[M-CHO-2F]+	66.9995	-	-	-	-	-	-	25	-
[M-SO ₂ -CH ₃]+	78.9854	-	-	-	-	-	-	-	25
[M-H ₂ O-CF ₂]+	68.0074	25	-	-	-	-	-	-	-
[M-HF]+	20.0062	20	-	-	-	-	-	-	-
[M-2F-CF ₃]+	106.992	-	-	-	-	-	20	-	-
[M-H]+	1.0078	15	-	1	-	-	-	-	-
[M-CH ₃]+	15.0235	-	-	-	-	10	-	-	5
[M-H-HF]+	21.0141	15	-	-	-	-	-	-	-
[M-F-2HF]+	59.0109	15	-	-	-	-	-	-	-
[M-H ₂ O-F]+	37.009	15	-	-	-	-	-	-	-
[M-CF ₃ -HF]+	89.0014	-	-	10	-	-	5	-	-
[M-F-HF]+	39.0046	-	-	-	-	-	10	-	-
[M-NH ₂ SO ₂]+	79.9806	-	-	-	-	-	-	-	10
[M-C ₂ H ₃ -2F]+	65.0203	-	-	-	-	-	10	-	-
[M-CHO]+	29.0027	-	-	-	-	-	-	5	-
[M-SO ₂ -H]+	64.9697	-	-	-	-	-	-	-	5
[M-SO ₂ -F]+	82.9603	-	-	-	-	-	-	-	5
[M-SO ₂ -CF ₃ -HF]+	152.9633	-	-	-	-	-	-	-	5

토양 분석을 위한 SPME fiber 선택

토양에서 휘발성 화합물(PFAS 포함)을 얼마나 잘 추출할 수 있는지 알아보기 위해 다음 4가지 SPME fiber를 평가했습니다: PDMS, CWR/PDMS, DVB/PDMS 및 DVB/CWR/PDMS. 이 테스트는 동일한 위치에서 채취한 토양(2g)을 물 2mL와 혼합하여 동일한 SPME 조건에서 수행했습니다. 테스트한 각 fiber에서 얻은 총 이온 크로마토그램(TIC)이 그림 1에 나와 있습니다. DVB/PDMS 및 DVB/CWR/PDMS fiber 모두 상당한 수의 피크를 생성했으며 광범위한 화합물을 추출할 수 있음을 보여주었습니다.

식별 가능한 피크의 수도 각 fiber을 위해 평가했습니다(표 3). DVB/PDMS 및 DVB/CWR/PDMS는 라이브러리 매치 결과 수가 대등했으며 DVB/CWR/PDMS에 대해 약간 더 높았습니다. 따라서 추가 분석을 위해 DVB/PDMS 및 DVB/CWR/PDMS를 선택했습니다.

표 3. SPME fiber 테스트 결과. SureMass 디콘볼루션 알고리즘에 의해 생성된 성분 수와 NIST23 라이브러리 매치 결과 수(라이브러리 매치 스코어 컷오프 75)를 표시했습니다.

Fiber 종류	성분 수	매치 결과 수
PDMS	422	228
CWR-PDMS	514	419
DVB-PDMS	687	560
DVB-CWR-PDMS	683	570

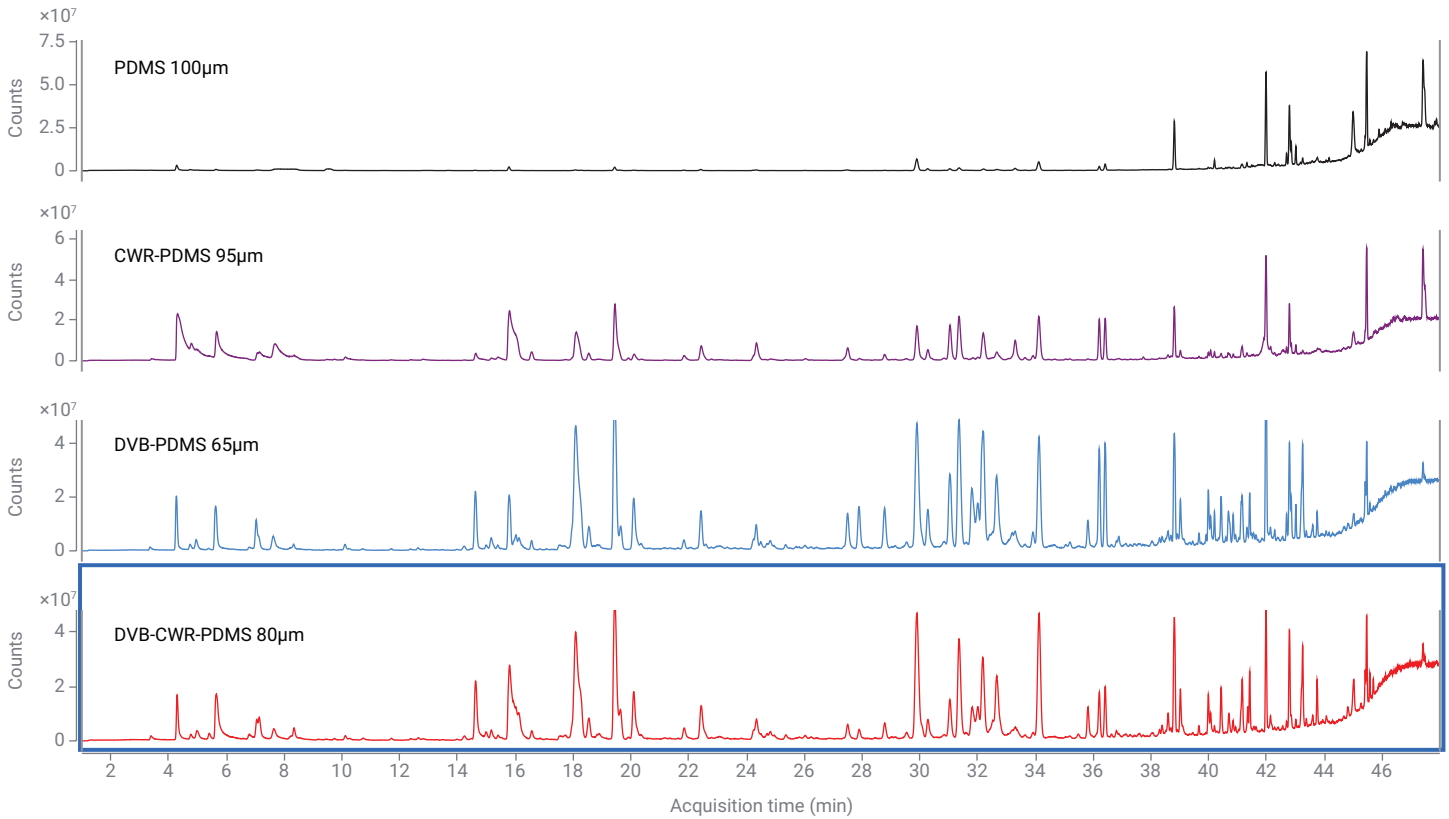


그림 1. 토양 시료에서 SPME fiber 테스트 결과

Accurate mass PFAS 라이브러리를 사용한 토양 및 식물 시료 내 휘발성 PFAS 검출

GC/Q-TOF에 accurate mass PFAS PCDL을 사용한 PFAS 검출에는 중간 극성 DB-624 GC 컬럼(자세한 내용은 표 1 참조)이 사용되었습니다.

토양 및 식물 시료 내 PFAS를 식별하기 위해 각각 GC/Q-TOF 스크리너 및 Unknowns Analysis 소프트웨어를 이용한 표적화 및 비표적화 분석법을 모두 사용했습니다. 비표적 분석은 accurate mass 라이브러리뿐만 아니라 NIST와 같은 대규모 공개 라이브러리를 사용하여 재주입 없이 동시에 오염물질을 스크리닝할 수 있다는 이점이 있습니다.

온전하게 MassHunter Quantitative Analysis 소프트웨어에서 수행하고 표적화된 PCDL 기반의 추정 물질 선별 접근법(이전에 자세히 설명함)에는 여러 가지 이점이 있습니다.^{9,10} 이 접근법의 주된 이점으로는 데이터 분석법 설정 및 결과 검증의 높은 유연성 및 자동화와 높은 감도가 포함됩니다. 검증 과정에서 최소한의 수작업만 거치면 보고서가 작성됩니다. 전반적으로, 이 접근법은 표적 분석을 위한 매우 효과적이고 시간을 절약해 주는 도구를 제공합니다.

SPME의 데이터를 분석할 때 몇 가지 PFAS 화합물이 검출되었습니다. GC/Q-TOF 스크리너를 사용하여 몇 가지 토양 및 식물 시료에서 식별된 화합물의 예가 그림 2에 나와 있습니다. 이 화합물은 휘발성 6:2 Fluorotelomer Alcohol로, 환경 매트릭스에서 흔히 검출됩니다. 이 화합물은 미량이기 때문에 비표적 접근법에서는 발견되지 않았습니다.

시료: 토양, F1

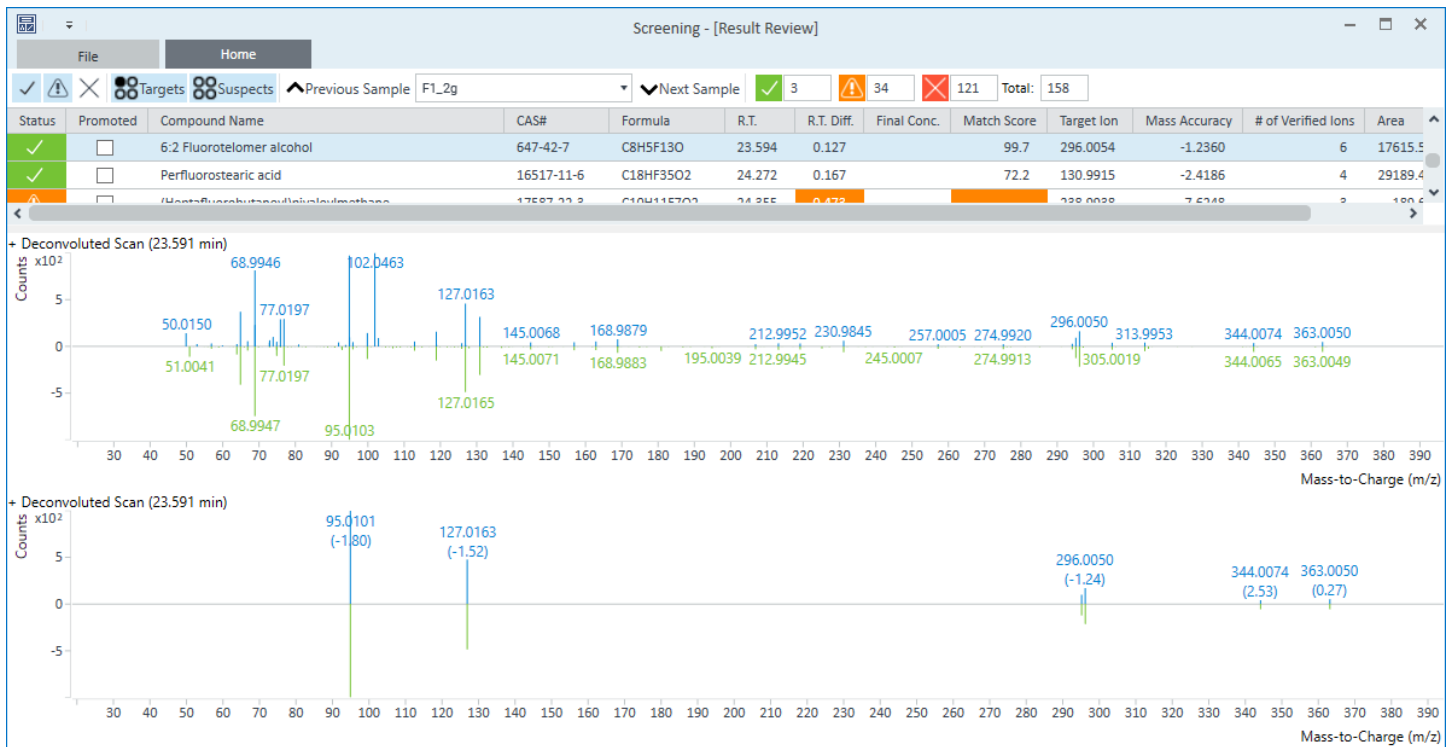


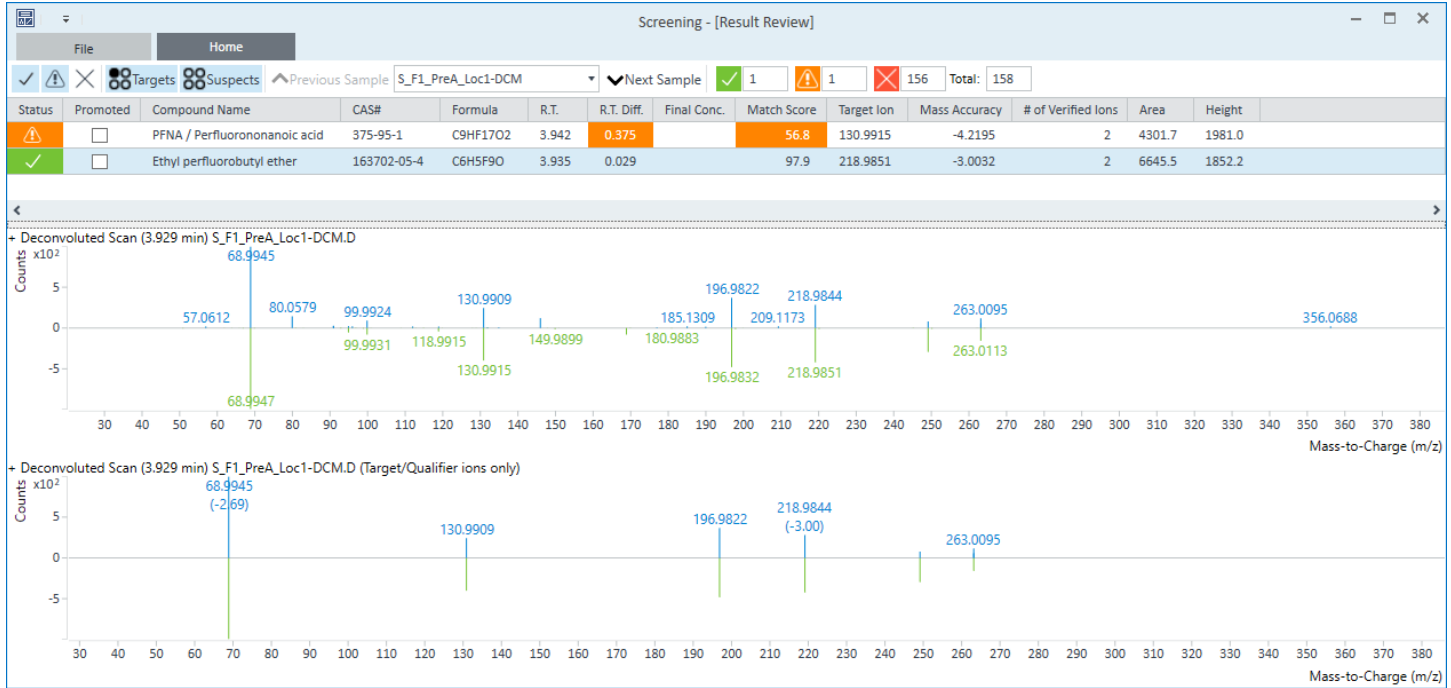
그림 2. SPME 및 PFAS PCDL 기반 스크리닝 접근법을 사용하여 토양에서 6:2 FTOH가 검출되었습니다. 상단의 미리 플롯은 디콘볼루션 화합물 스펙트럼과 PFAS PCDL의 스펙트럼을 비교하여 보여줍니다. 하단의 미리 플롯에는 표적 및 정성 이온만 표시되어 있습니다

비표적 분석을 수행할 때 크로마토그래피 디콘볼루션은 스펙트럼 추출의 속도, 감도 및 무결성을 보장하기 위해 특히 고분해능 데이터에 최적화된 SureMass 알고리즘을 사용합니다. 추정 물질 스크리닝 접근법은 가장 높은 감도를 제공하고 더 많은 PFAS

화합물을 검출할 수 있었지만 두 접근법 모두에서 풍부한 PFAS 중 하나가 검출되었습니다(그림 3A 및 3B).

토양 및 식물 시료에서 확인된 모든 PFAS 화합물은 PFAS PCDL 매칭에 의해 검출되었습니다.

A 시료: 토양, PreA F1



B 시료: 토양, PreA F1

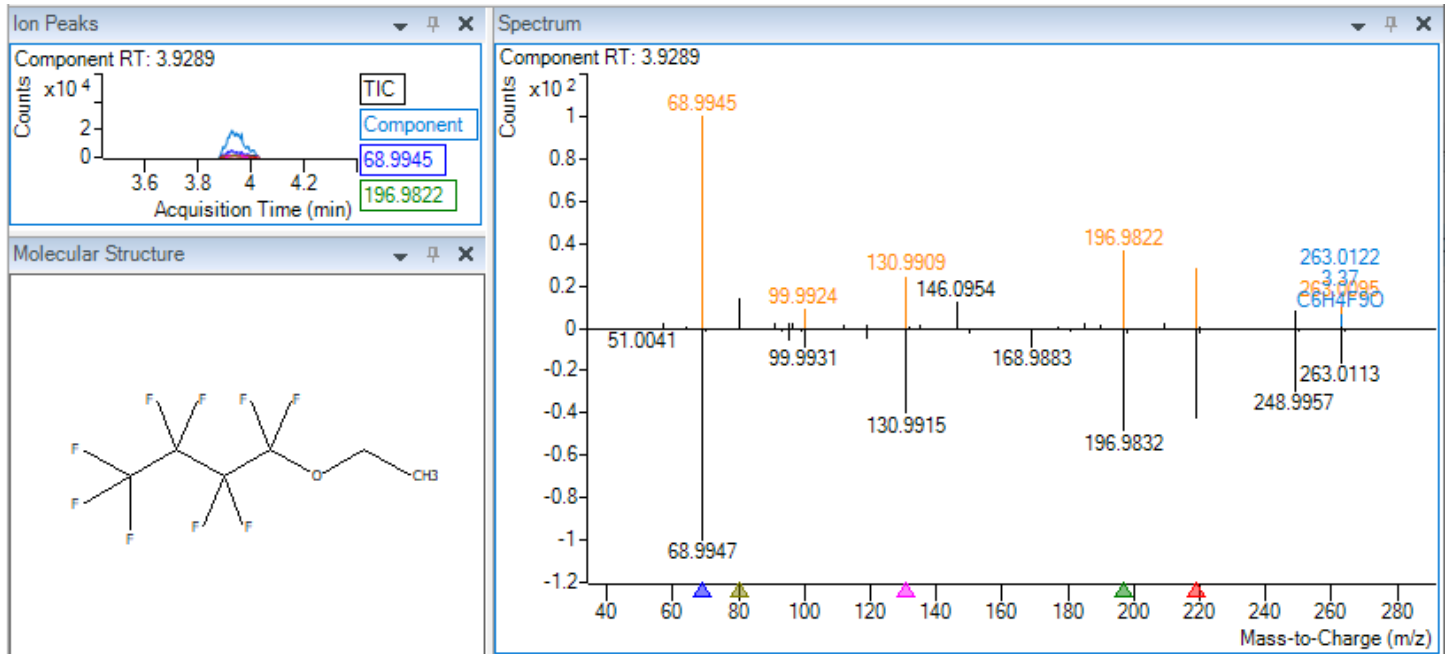


그림 3. 표적 스크리닝(A)과 Unknowns Analysis 소프트웨어의 비표적 디콘볼루션 기반 접근법(B) 모두에서 PFAS PCDL을 사용하여 DCM 토양 추출물에서 확인한 PFAS (ethyl perfluorobutyl ether)

전반적으로, PFAS 추출을 위한 HS-SPME 접근법이 가장 효과적이었으며 식별된 휘발성 PFAS 화합물의 수가 더 많았습니다. 검출된 PFAS의 양(표 4에 요약)은 토양 및 식물 시료의 실제 농도가 결정되지 않은 표준 주입을 기반으로 추정되었습니다.

토양 및 귀리 식물 내 기타 오염물질 식별

토양 및 식물 시료의 추가 오염물질 식별은 DCM 추출물과 SPME 모두에 대해 수행되었습니다. 그러나 SPME를 사용하면 휘발성 화합물을 더 우수하게 검출할 수 있었지만 PCB, PBDE, 농약, PAH 및 난연제를 포함한 더 많은 환경 오염물질이 DCM 추출물에서 검출되었으므로 추가 논의의 중점이 될 것입니다.

광범위한 NIST23 라이브러리의 RI 값을 사용할 수 있도록 DB-5ms UI 컬럼을 사용하여 분리를 수행했으며, 라이브러리 매치에 대한 RI 페널티 기능을 사용하여 화합물 식별의 신뢰도를 높였습니다. 이 컬럼 상은 농약 및 PAH에 대한 GC/Q-TOF accurate mass EI 데이터를 스크리닝하는 데 고려할 수 있는 GC/Q-TOF 농약 PCDL과도 호환됩니다. 빠른 사전 스크리닝을 거쳐 확인된 오염물질을 오염물질 등급별로 분류해 별도로 접근했습니다.

PCB 및 PBDE는 Unknowns Analysis 및 NIST23 라이브러리를 사용하여 비표적 접근법으로 식별되었습니다. 단위 질량 라이브러리를 검색하는 동안 accurate mass EI 데이터를 기반으로 한 위양성을 제거하기 위해 Unknowns Analysis ExactMass 도구가 사용되었습니다. 이 도구는 토양 추출물에서 검출된 BDE 중 하나의 예를 보여주는 그림 4A에 더 자세히 설명되어 있습니다.

토양 추출물에서는 20개의 서로 다른 PCB와 PBDE가 검출되었습니다(그림 4B). 이 오염물질 그룹(BDE-47)이 검출된 유일한 귀리 식물 추출물은 F2 밭에서 재배되었습니다.

PCB 및 PBDE는 끓는점이 높기 때문에 SPME에서 검출되지 않았습니다.

토양 추출물에서 확인된 또 다른 주요 오염물질 그룹은 농약이었으며, 농약 PCDL을 사용한 GC/Q-TOF 스크리너 워크플로가 이러한 오염물질을 빠르고 효율적으로 검출하는 데 사용되었습니다. RT 기반인 농약 PCDL의 원래 버전에는 다른 크로마토그래피 분석법을 사용하여 획득한 데이터와 함께 스크리너 워크플로에서 PCDL을 사용할 수 있도록 RI가 보완되었습니다. GC/Q-TOF 스크리너 분석법은 SANTE 지침에 따라 설정되었습니다. 그러나 다른 크로마토그래피 분석법을 사용하여 추가 RT 오류가 발생할 수 있도록 RT 창이 확장되었습니다.

표 4. Accurate mass PFAS PCDL 및 추정 물질 스크리닝 접근법을 사용하여 HS-SPME를 통해 토양 및 식물에서 검출한 PFAS. 예상되는 양(in pg on column)을 표시했습니다.

화합물	RT	정량 이온	토양 시료							식물 시료				
			F1 PreA	F1 Hvst	F2 Hvst	C&L Hvst	퇴비 Hvst	유기 Hvst	유기농 퇴비	F1	F2	퇴비	C&L	유기
Ethyl Perfluorobutyl Ether	4.4	218.9851	150.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6:1 Fluorotelomer Alcohol	20.94	130.9915	-	2	-	-	-	-	-	2.2	-	-	-	-
6:2 Fluorotelomer Alcohol	23.59	296.0054	-	7.5	0.3	-	-	-	6.9	2.5	-	-	-	-
N-Methylperfluorooctanesulfonamide	43.1	93.9957	0.3	3.4	0.9	2.1	0.4	1.2	0.9	0.2	-	-	-	-

A 시료: 토양, F1

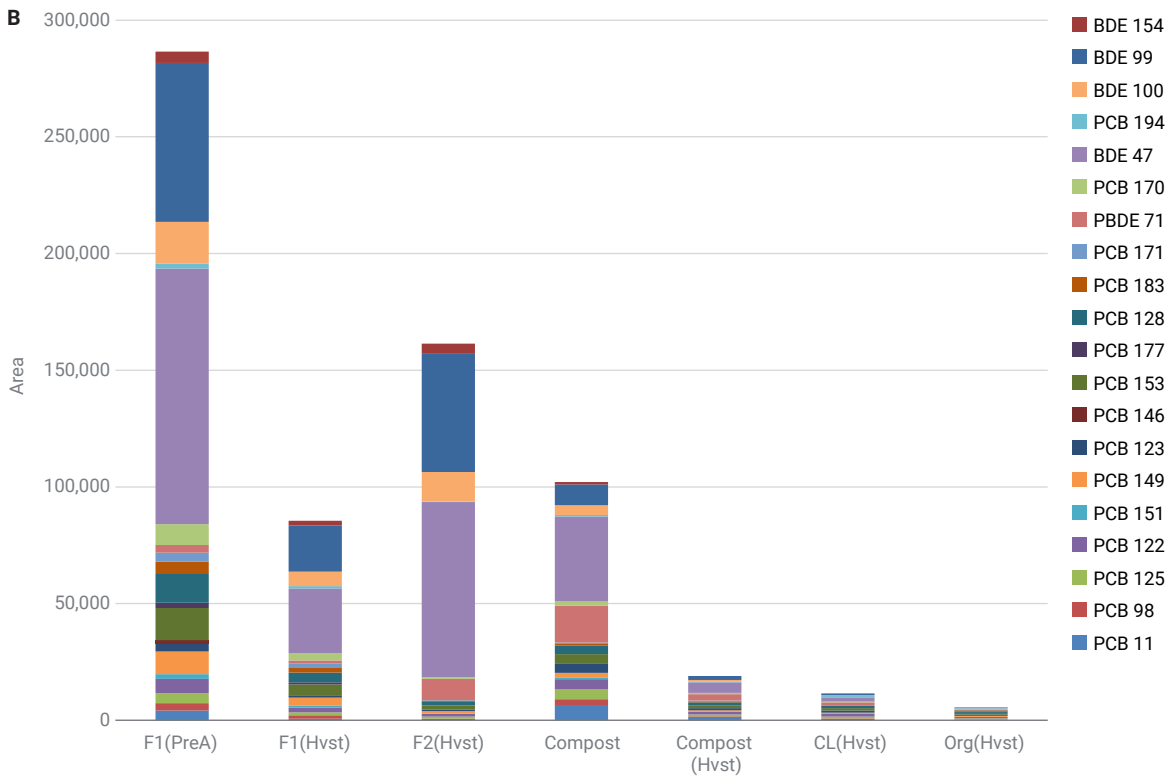
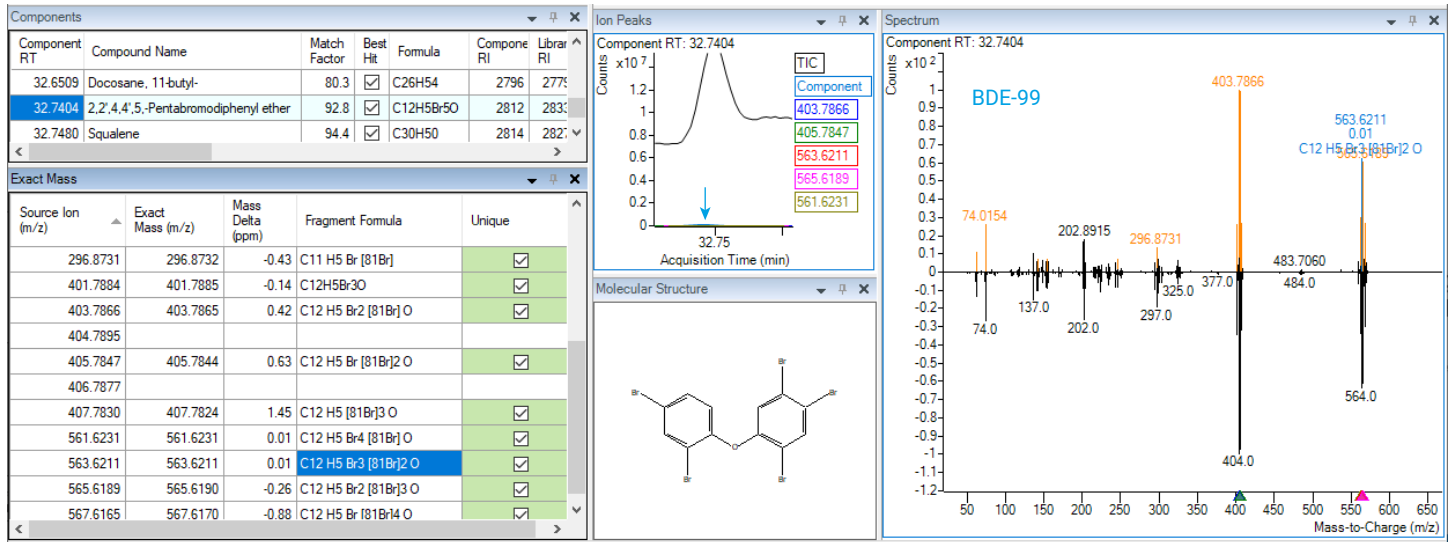


그림 4. NIST23을 사용한 토양 DCM 추출물 내 PCB 및 PBDE. (A) 수확 당시 F1에서 수집한 토양 시료에서 검출된 BDE의 예. ExactMass 표(왼쪽 아래 패널)는 accurate mass 조각 이온이 단위 질량 라이브러리 매치와 잘 일치하고, 따라서 화합물 ID를 추가적으로 확인시켜준다는 사실을 보여줍니다. m/z 가 라이브러리 매치 공식에 대응할 때 가장 선택적이고 풍부한 이온이 미리 플롯에 강조 표시됩니다. 성분 크로마토그램의 화살표는 식별된 성분 EIC를 가리킵니다. (B) 식별된 모든 토양 시료에 대한 PCB 및 PBDE의 반응을 보여주는 막대 그래프

DCM 추출 방법은 식물 매트릭스에서 농약을 회수하는 데 특별히 최적화되지 않았기 때문에 토양 시료만 처리되었습니다. 전체적으로, 토양 추출물에서 50종 이상의 농약이 검출되었습니다 (그림 5 및 표 5).

퇴비와 퇴비를 처리한 토양에서는 다량의 농약이 검출되었으며, 유기 토양 추출물에서도 소수의 농약이 확인되었습니다. 또 다른 흥미로운 관찰은 농약인 fipronil sulfide와 fipronil sulfone이 동일한 토양 시료에서 일관되게 발견되었다는 것입니다. 또한 propiconazole, myclobutanil 및 difenconazole와 같은 conazole 살균제가 퇴비와 퇴비 처리 토양에서 대부분 검출되었습니다.

시료: 토양, F1

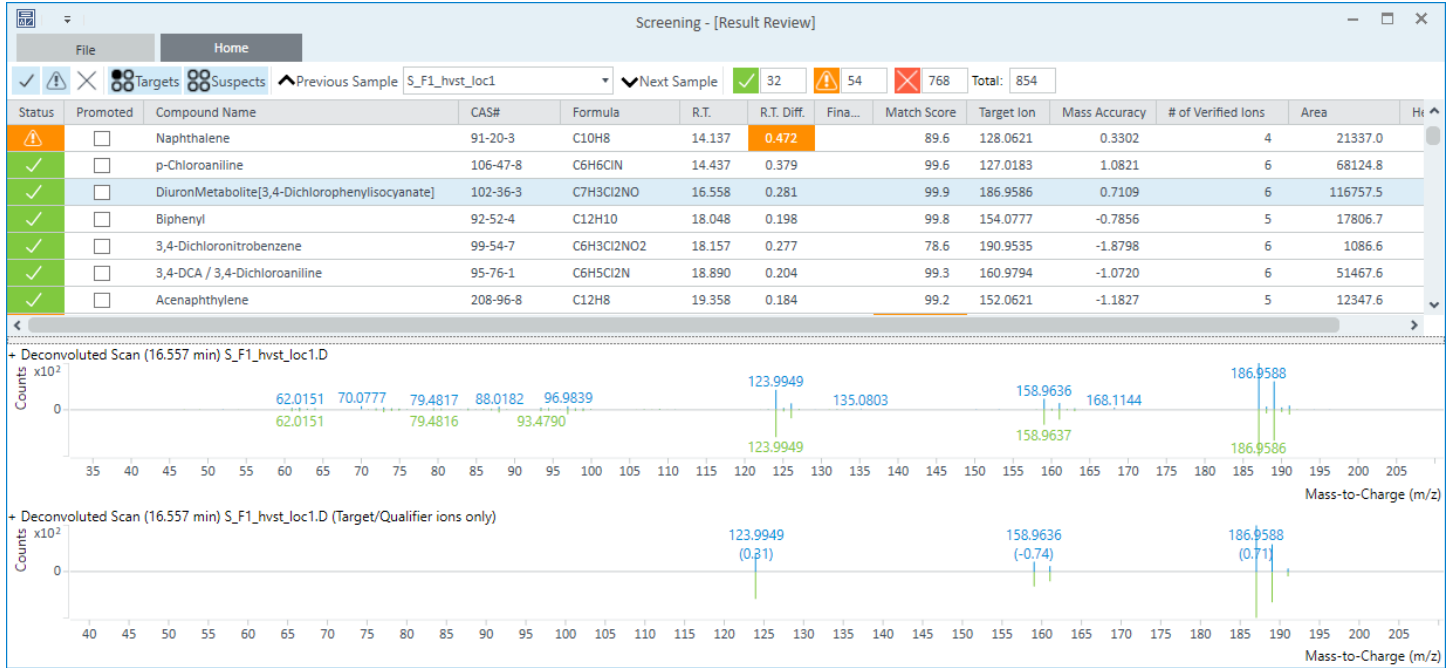


그림 5. 농약s PCDL을 사용하여 토양 추출물의 농약을 스크리닝할 때 MassHunter Quantitative Analysis 소프트웨어의 GC/Q-TOF 스크리너 창

표 5. Accurate mass 농약 PCDL 및 추정 물질 선별 접근법을 사용하여 토양 추출물에서 검출한 농약.

화합물 명칭	RT	RT Delta*	라이브러리 매치 스코어	F1 PreA	F1 Hvst	F2 Hvst	C&L Hvst	퇴비 Hvst	유기 Hvst	유기 퇴비
1,2,4-Trichlorobenzene	14.62	0.17	98.1	x						
Diuron Metabolite	16.56	0.28	99.9	x	x	x	x	x		x
1,2,3,5-Tetrachlorobenzene	16.98	0.32	90.7	x						
2,4,6-TCP/2,4,6-Trichlorophenol	17.44	0.25	99.3				x	x	x	미량
Nicotine	17.56	0.05	97.9							x
Lufenuron	18.71	0.22	99.7			x				x
3,4-DCA/3,4-Dichloroaniline	18.88	0.21	99.9	x	x	x				
Pentachlorobenzene	20.42	0.35	99.4	x	x					x
DEET/Diethyltoluamide	21.46	0.22	82.1	미량	미량	미량	x	x	미량	x
2,3,4,5-Tetrachloroanisole	22.74	0.32	99.8	x						x
Bromoxynil	23.14	0.09	99.9	미량			x	x		
HCB/Hexachlorobenzene	23.52	0.36	99.7	x	x	x	미량	x	x	x
Dichloran (Dicloran)	23.84	0.16	97.8		x	x				x
Swep (MCC)	24.27	0.10	85.6	x	x	x				
PCP/Pentachlorophenol	24.27	0.24	99.7				미량	x		x

화합물 명칭	RT	RT Delta*	라이브러리 매치 스코어	F1 PreA	F1 Hvst	F2 Hvst	C&L Hvst	퇴비 Hvst	유기 Hvst	유기 퇴비
Pyrimethanil	25	0.10	82.5					미량		x
Chlordene	25.1	0.03	98.5							x
Pentachloroaniline	25.74	0.24	99.7	x	x		x	x		x
Dithiopyr	26.85	0.40	93.7	x	x	x	x	x		x
Anthraquinone	27.59	0.05	99.7	x	x	x	x	x	x	x
4,4'-Dichlorobenzophenone	27.86	0.02	80.3	x						x
Fipronil Sulfide	28.13	0.43	99.7			x	미량	x		x
Cyprodinil	28.27	0.05	99.1				미량	x		x
Diuron	28.28	0.31	78.1				미량	x		미량
Fluopyram	28.49	0.18	93				x	x		x
Chlorbenside	28.99	0.21	92.2	x	x	x				
Chlordane-trans (γ -Chlordan)	28.82	0.03	99.7	x	x	x	x	x	x	x
Triclosan	28.85	0.03	99.3	x	x	x		x		x
Chlordane-cis (α -Chlordan)	29.06	0.04	99.9	x	x	x	x	x	x	x
Nonachlor-trans	29.11	0.07	99.9	x	x	x	x	x	x	x
Flutolanil	29.23	0.11	85.2					x		x
Fludioxonil	29.27	0.18	99.6							x
Dieldrin	29.5	0.05	84.6	x	미량	미량				
p,p'-DDE	29.42	0.04	99.2	x	x	x	x	x	x	x
Oxadiazon	29.43	0.14	97.7				x	x		x
o,p'-DDD (Mitotane)	29.52	0.07	99.9	x	x	x	미량	x	x	
Fipronil Sulfone	29.34	0.33	98.6	미량		x	미량	x		x
Myclobutanil	29.48	0.11	98.8					x		x
p,p'-DDD	30.03	0.02	99.5	x	x	x	x	x	x	미량
Nonachlor-cis	30.03	0.04	99.9	x	x	x	미량	미량		x
Carfentrazone-ethyl	30.32	0.13	98.8			x				
Bromoxynil octanoate	30.39	0.06	88.4	x			x	미량		
Propiconazole I	30.43	0.11	96.4				x	x	미량	x
Chloridazon (PAC)	30.44	0.06	91.5					x		
Propiconazole II	30.5	0.04	96				x	x	미량	x
Tebuconazole	30.7	0.03	92.7				x	x		x
Chlorbenside Sulfone	30.7	0.39	89.6		미량	미량	x	x		x
Bifenthrin	31.08	0.09	98.6	미량	x	미량	x	x	x	x
cis-Permethrin	32.19	0.00	99.1	x	x	x	미량	x	x	x
trans-Permethrin	32.28	0.01	81			x			미량	미량
Difenconazole II	34.09	0.01	88.9					미량		x

* RT Delta는 R에서 다시 계산됩니다.

미량은 라이브러리 매치 계수가 75 미만임을 나타냅니다.

PAH는 농약 PCDL에 포함되어 있으며 단일 워크플로에서 농약과 함께 검사했습니다. PAH는 대부분 토양 추출물에서 검출되었습니다. 그러나 phenanthrene과 fluoranthene도 대부분의 식물 시료에서 확인되었습니다. phenanthrene과 fluoranthene이 토양에서 검출된 가장 풍부한 PAH라는 점을 고려하면 이는 예상할 수 있습니다.

토양과 귀리 식물에서 확인된 주요 오염물질 그룹은 난연제였습니다. 대부분의 이러한 화합물에 대한 accurate mass 스펙트럼은 이미 농약 PCDL에 포함되어 있습니다. 이 오염물질 그룹에 대한 보다

포괄적인 조사를 위해 NIST23 라이브러리를 이용한 Unknowns Analysis에서 확인되었지만 농약 PCDL에는 누락된 몇 가지 난연제를 Unknowns Analysis 소프트웨어에서 직접 Quant 분석법에 추가하여 나머지 표적 물질과 함께 스크리닝했습니다. 이 오염물질 그룹에 대해 토양과 식물 추출물 사이에 매우 유사한 반응이 관찰되었습니다(그림 7).

토양 및 식물 시료에서 확인된 가장 풍부한 난연제 중에는 triethyl phosphate, tris(2-chloropropyl) phosphate 및 자주 사용되는 인 난연제인 tris(3-chloropropyl) phosphate이 포함됩니다.

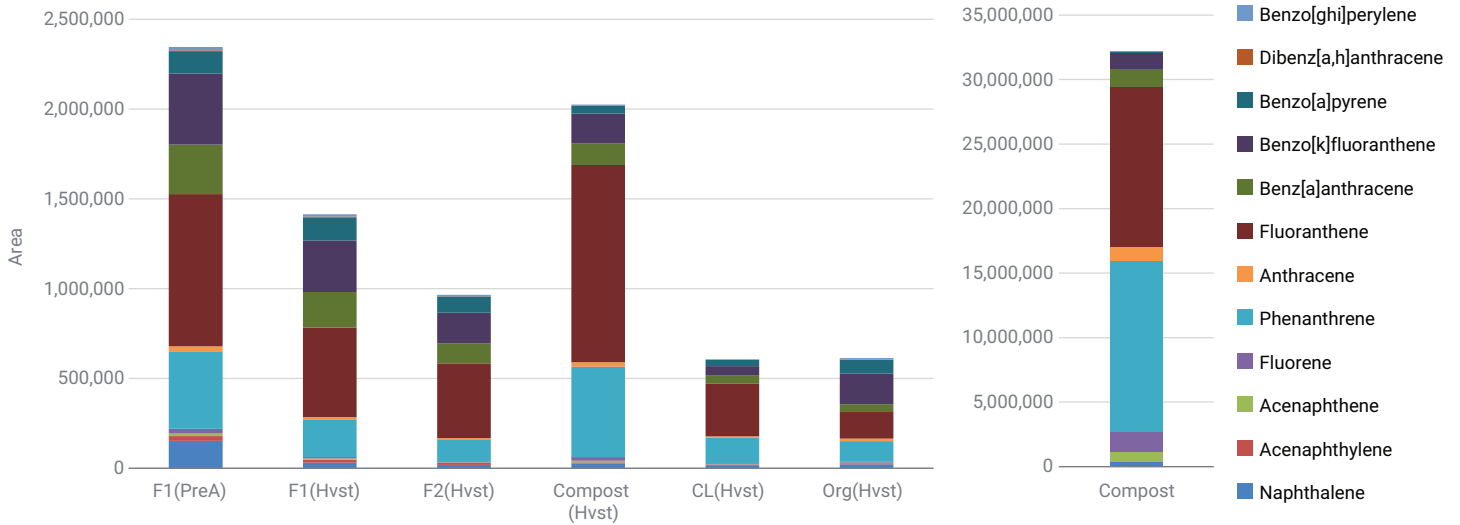


그림 6. Accurate mass 농약 PCDL 및 추정 물질 스크리닝 접근법을 사용하여 토양 DCM 추출물에서 검출한 PAH. 막대 그래프는 PAH 피크 면적을 나타냅니다

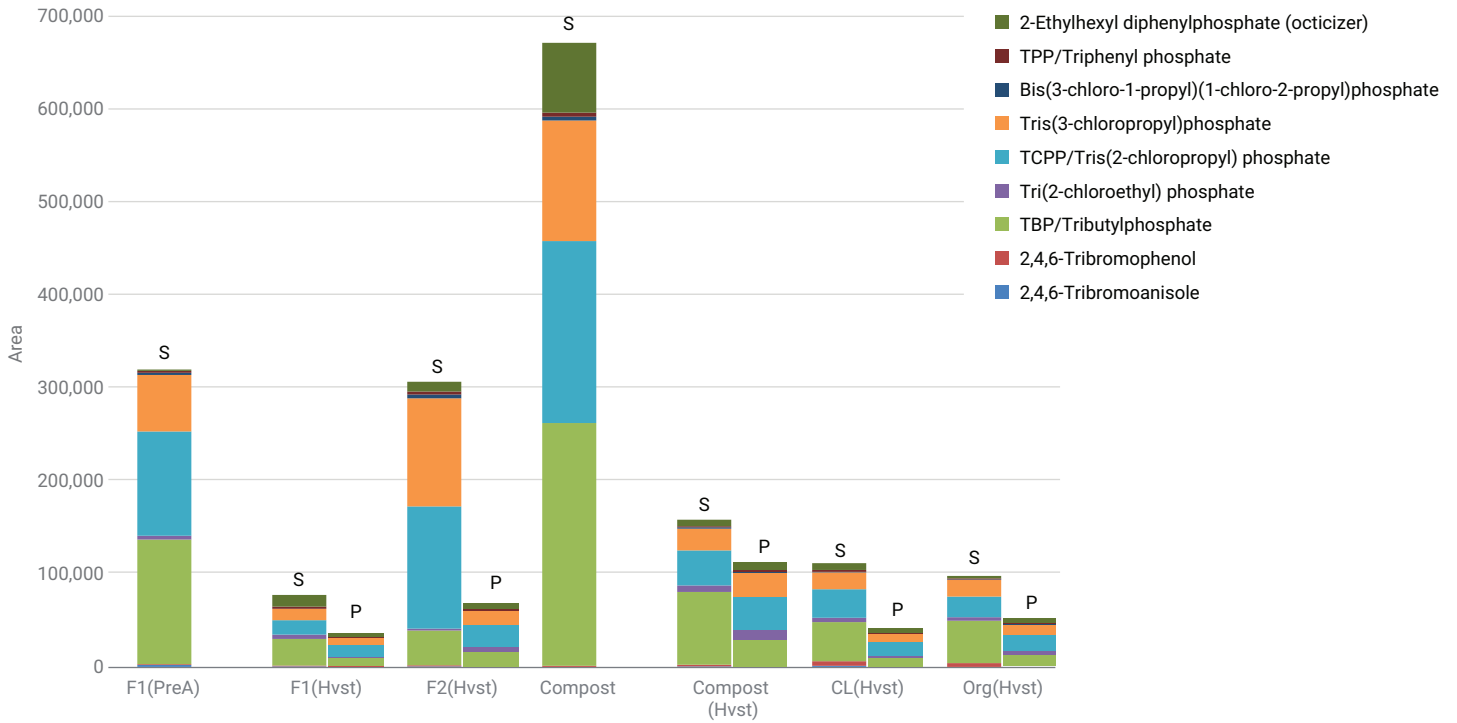


그림 7. Accurate mass PCDL과 NIST23 라이브러리를 모두 포함하는 결합된 스크리닝 접근법을 사용하여 토양 및 식물 DCM 추출물에서 검출한 난연제. 막대 그래프는 토양(S)과 식물(P) 추출물의 난연제 반응을 보여줍니다

결론

환경 매트릭스 내 PFAS 분석은 어려운 작업입니다. 이 응용 자료에서는 토양과 식물에서 PFAS를 추출하는 다양한 접근법과 이후 데이터 처리 워크플로에 대해 논의했습니다. 여기에서 제안된 토양 및 식물 내 휘발성 PFAS 분석을 위한 가장 효율적이고 민감한 접근법은 PFAS accurate mass 라이브러리 및 고분해능 accurate mass GC/Q-TOF를 기반으로 한 추정 물질 스크리닝과 HS-SPME를 결합하는 것입니다.

또한 토양 및 식물 추출물 모두에서 기타 오염물질을 검사했으며 PCB, PBDE, PAH, 농약 및 난연제를 포함한 다양한 오염물질을 표적, 비표적 및 결합 방법을 사용하여 식별했습니다.

참고 문헌

1. Brusseau, M. L.; Anderson, R. H.; Guo, B. PFAS Concentrations in Soils: Background Levels versus Contaminated Sites. *Sci. Total Environ.* **2020**, Oct 20; 740, 140017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140017
2. Lin, H.; Taniyasu, S.; Yamazaki, E.; Wu, N.; Lam, P. K. S.; Eun, H.; Yamashita, N. Fluorine Mass Balance Analysis and Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere. *J. Hazard. Mater.* **2022**, Apr 28; 435, 129025. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129025
3. Spaan, K.; Van Noordenburg, C.; Plassman, M.; Schultes, L.; Shaw, S. D.; Berge, M.; Heide-Jørgensen, M. P.; Rosing-Asvid, A.; Granquist, S.; Dietz, R.; *et al.* Fluorine Mass Balance and Suspect Screening in Marine Mammals from the Northern Hemisphere. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, Mar 12, 54(7), 4046–4058. DOI: 10.1021/acs.est.9b06773
4. Schildroth, S.; Rodgers, K. M.; Stynar, M.; McCord, J.; Poma, G.; Covaci, A.; Dodson, R. E. Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) and Persistent Chemical Mixtures in Dust from U.S. Colleges. *Environ. Res.* **2021**, Apr 15, 206, 112530. DOI: 10.1016/j.envres.2021.112530
5. Williams, A. J.; Gaines, L. G. T.; Grulke, C. M.; Lowe, C. N.; Sinclair, G. F. B.; Samano, V.; Thillainadarajah, I.; Meyer, B.; Patlewicz, G.; *et al.* Assembly and Curation of Lists of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) to Support Environmental Science Research. *Front. Environ. Sci.* **2022**, Apr 5, 10, 1–13. DOI: 10.3389/fenvs.2022.850019
6. Sunderland, E. M.; HuHu, X. C.; Dassuncao, C.; Tokranov, A. K.; Wagner, C. C.; Allen, J. G. A Review of the Pathways of Human Exposure to Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Present Understanding of Health Effects. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **2019** Mar 29, (2), 131–147. DOI: 10.1038/s41370-018-0094-1
7. Rice, P. A.; HuAungst, J.; Cooper, J.; Bandele, O.; Kabadi, S. V. A Comparative Analysis of the Toxicological Databases for 6:2 Fluorotelomer Alcohol (6:2 FTOH) and Perfluorohexanoic Acid (PFHxA). *Food Chem. Toxicol.* **2020** Apr, 138, 111210. DOI: 10.1016/j.fct.2020.111210
8. Wong, L.; Black, G.; Young, T.; Nieto, S. Accurate Mass Library for PFAS Analysis in Environmental Samples and Workflow for Identification of Pollutants in Drinking Water Using GC/Q-TOF. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-6966EN, **2023**.
9. Van Gansbeke, W.; Albertsdóttir, A. D.; Polet, M.; Van Eenoo, P.; Nieto, S. 반도핑 관리를 위한 AssayMAP Bravo 시료 전처리 플랫폼을 사용한 반자동 GC/Q-TOF 스크리닝 소개 애질런트 응용 자료, 발행 번호 5994-6702KO **2023**.

www.agilent.com

DE45375629

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
2024년 5월 06일 한국에서 발행
5994-7351KO

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

 **Agilent**
Trusted Answers