pISSN 1229-1153 *J. Fd Hyg. Safety*
Vol. 28, No. 4, pp. 376~380 (2013)
http://dx.doi.org/10.13103/JFHS.2013.28.4.376

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

식품 포장재 중의 퍼플루오르옥탄설포네이트 분석

김일영* · 김애경 · 정보경 · 신영 · 김지영 · 김정헌 · 채영주
서울특별시보건환경연구원 첨가물검사팀

The Determination of Perfluorooctane sulfonate in Food Packing Materials by HPLC-MS/MS

Il-Young Kim*, Au-Kyoung Kim, Bo-Kyoung Jung, Young Shin, Ji-Young Kim, Jung-Han Kim, and Young-Zoo Chae
Food Additives Team, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment
(Received December 31, 2012/Revised March 20, 2013/Accepted October 7, 2013)

ABSTRACT - Determination of PFOS in instant food packing materials by LC-MS/MS was developed. The procedure involves an extraction of the Food Packing Materials with 100% methanol soxcelet extraction method. The LC separation was performed by Hypersil Gold (150 mm × 2.1 mm 5 um) with mobile phases of 2 mM amoniumacetate solution and acetonitrile. The Mass spectral acquisition was done in negative ESI/SRM using the TSQ Quantum Ultra. With this method, good linear relationship, sensitivity and reproducibility were obtained. The rate of recoveries of PFOS from paper material spiked with 1.0 ug/L were 99.84%, respectively. The limit of quantitation and limit of detection were below 0.03 ug/L and 0.009 ug/L. The method had been applied to determination of PFOS in instant food packing materials.

Key words : PFOS, LC-MS/MS, Food packing materials

과불화화합물(Perfluorinated compounds, PFCs)은 탄소와 불소로 이루어진 고분자 유기화합물로 소수성과 소유성을 갖고 있어 방수, 방유 방오 및 방화의 목적으로 산업용 페인트, 광택 첨가제, 카펫 보호용 스프레이, 소화용 발포제, 표면처리를 위한 계면활성제 및 특수산업, 소비자 응용제품의 성능개선제 뿐만 아니라, 실내장식, 섬유, 식품기구 및 음식포장, 세탁, 가구 등 그 외 많은 용도로 사용되고 있다[1-2]. 과불화화합물중 대표적인 물질은 퍼플루오르옥탄설포네이트(Perfluorooctane sulfonate, PFOS), 그 염류 등으로 전 세계적으로 여러 환경매체에 상대적으로 고농도로 발견되고 있다는 보고가 있다[3-5]. 이들 물질이 환경 매체로 유입되는 경로는 제조 산업 현장에서 제조과정에서의 직접 대기로 방출되거나 하수처리 공정에서 처리되지 못하고 강이나 하천인 수계로 유입되어 검출되었으며[6-8], 인체오염 경로는 상수원, 음식물, 생활용품 등으로 부터 경구 나 호흡기 노출을 통하여 체내로 유입 흡수되어 혈청, 간 및 모유 등에서 검출된 보고가 있다[9-10]. 체외 배출이 용이하지 않고 생분해도 잘 이뤄지지 않아 체내 축적율이 높아 난분해성, 생물농축, 독성(Persistent, bioaccumulative, toxic, PBT)범주의 특성을 갖는 것으로 알려져 독성과 관련하여 국내외적으로 많은 연구가 이루어져[11-12] 사용과 규제에 대해 많은 관심이 집중되고 있으며 OECD 국제회의에서 각 국가 정부 및 생산 업체가의 협조 하에 생산과 사용을 단계적으로 줄이는 계획을 결정하였고[13] 2009년 잔류성 유기오염물질에 관한 스톡홀름 조약(POPs)에 새로이 선정되어 각국에서 규제 대책을 시행하고 있다[14].

본 연구에서는 식품 포장재에 코팅제 및 수분 유분반발제등으로 사용되는 퍼플루오르옥탄설포네이트를 액체그래마토피-질량분석기로 이용한 분석법을 확립하여 식품 기구 용기 포장재 중 일회용 및 인스턴트 식품 포장재에서의 잔류 실태를 조사하였다.

재료 및 방법

재료

서울 시내에서 유통 중인 종이컵, 종이호일, 인스턴트 식품포장재, 케익컵 등 30건을 일정 크기(4 × 4 cm)로 잘라 시료로 사용하였다.

*Correspondence to: Il-Young Kim, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment 30, Janggunmaeul 3gil, Gwacheon-si, Gyeonggi-do 427-070, Korea
Tel: 82-2-570-3225, Fax: 82-2-570-3229
E-mail: indekiy@seoul.go.kr

시약 및 기구

표준품으로 Wako사의 퍼플루오르옥탄설포네이트을 사용하였고 내부표준물질로는 Wellington Laboratories사의 1,2,3,4-$^{13}C_4$-PFOS을 사용하였다. 추출 및 LC/MS/MS분석을 위해 아세토니트릴(Acetonitrile, HPLC용, J.T.Baker), 메탄올(Methanol, HPLC용, J.T.Baker)을 사용하였다. 전처리를 위해 속실렛 추출기(BUCHI, 스위스), 회전증발농축시스템(Rotavapor® system, BUCHI, 스위스) 및 교반기(Maxi Mix II, USA)를 사용하였다.

시료 전처리

일정 크기로 자른 시료(4 × 4 cm) 5 g을 속슬레 추출기에 넣고 메탄올 150 mL 환류냉각하며 6시간 추출한 후 추출액을 감압 회전 증발기에서 농축한 후 내부표준물질을 가한 후 정량화하여 LC/MS/MS분석하였다[15].

기기 및 분석 조건

퍼플루오르옥탄설포네이트를 분석하기 위해 Accela^{tm} LC system이 부착된 TSQ Quantum Ultra (Thermo Scientific)를 사용하였으며, HPLC 조건은 Hypersil GOLD (150 mm × 2.1 mm 5 um) 컬럼을 사용하였으며 이동상으로는 2 mM Amonium acetate 수용액과 Acetonitrile (90% : 10%) 를 이용하여 0분에서 0.3분까지 용리한 후, 0.3분에서 4분까지 linear gradient로 아세토니트릴이 95%가 되도록 하여 1분간 유지 한 다음 5분부터 아세토니트릴 10%로 유지하여 200 μl/min의 유속으로 12분간 분석하였고 시료는 10 ul 주입하였다. 검출을 위한 MS/MS 분석조건은 ESI (electrospary ionization)이온화 방식을 선택하였다. negative mode에서 SRM (selected reaction monitoring) 방식을 사용하여 nebulizing gas로 질소가스, collision gas로 아르곤 가스를 사용하였고 기타 MS/MS 파라미터는 spray voltage 3500 V, sheath gas pressure 40 psi, auxiliary gas pressure 15 psi, ion transfer capillary temperature 350ºC 로 설정하여 분석하였다(Table 2).

Table 1. Formular and Chemical Structure of PFOS

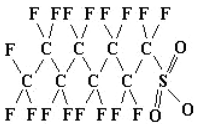
PFCs	Formular	Chemical Structure
PFOS	$C_8F_{17}O_3$	

Table 2. Optimum Operating Conditions of HPLC-MS/MS

Condition				
HPLC	Column	Hypersil Gold (150 mm × 2.1 mm 5 um)		
	Mobile phase	A: 2 mM Ammoniumacetate sol. B: Acetonitrile		
		Time(min)	A(%)	B(%)
		0.0	90	10
		0.3	90	10
		4.0	5	95
		5.0	5	95
		6.0	90	10
		12.0	90	10
	Flow rate	200 ul /min		
MS/MS	Ionization	ESI (Negative)		
	Spray voltage	3500 V		
	Sheath gas pressure	40 psi		
	Auxiliary gas Pressure	15 psi		
	Ion transfer capillary temp.	350ºC		
	Scan type	SRM		
	Q1 peak width	0.7 Da		
	Q2 peak width	0.7 Da		
	Collision gas pressure	Ar at 0.7 m Torr		

표준용액 조제 및 검량선 작성

퍼플루오르옥탄설포네이트 표준품을 일정량을 분취하여 메탄올에 녹여 100 mg/L가 되도록 표준원액을 제조하였다. 표준원액을 조제한 후 메탄올로 희석하여 그 농도를 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 μg/L 로하여 작업표준용액을 조제하였고 내부표준물로는 1,2,3,4-$^{13}C_4$-PFOS을 1.2 mg/L로 내부표준원액을 조제한 후, 2.0 μg/L를 표준용액에 첨가하여 내부물질표준법으로 검량선을 작성하였다.

실험법

정밀도(Precision), 정확도(Accuracy), 및 정량한계(Limit of quantitation, LOQ)를 위해 표준액을 단계적으로 희석 내부 표준물질을 첨가하여 검량선을 작성하고 저농도를 5회 반복 측정하여 측정 결과에 대해 평균농도, 표준편차, 상대표준편차(RSD)를 구하고, 검량선 기울기 및 측정값의 표준편차로 signal 대 noise 비가 10대 1일 때의 농도를 정량한계로 구하였으며 signal 대 noise 비(S/N ratio)가 3대 1일 때의 농도를 기준으로 퍼플루오르옥탄설포네이트의 검출한계(Limit of detection, LOD)를 산출하였다. 회수율시험은 퍼플루오르옥탄설포네이트 표준액(1.0 μg/L)과 내부표준물질(2.0 μg/L)을 시료에 첨가한 후, 시료 전처리와 동일한 방법으로 처리하여 5회 반복 시험하여 회수율을 산출하였다.

결과 및 고찰

기기 분석

퍼플루오르옥탄설포네이트 표준물질을 대상으로 LC 컬럼을 통과시키지 않고 직접 질량분석기로 주입한 후 ESI 모드에서 양이온(+)모드와 음이온(-)모드를 사용하여 각성

Table 3. SRM (Selective Reaction Monitoring) transition of MPFOS and PFOS

Compounds	Parent ion (m/z)	Quantization ion (m/z)	Confirm ion (m/z)	CE (v)	Pol
MPFOS	502.90	79.87	98.83	42	Neg
PFOS	498.89	79.86	98.86	42	Neg

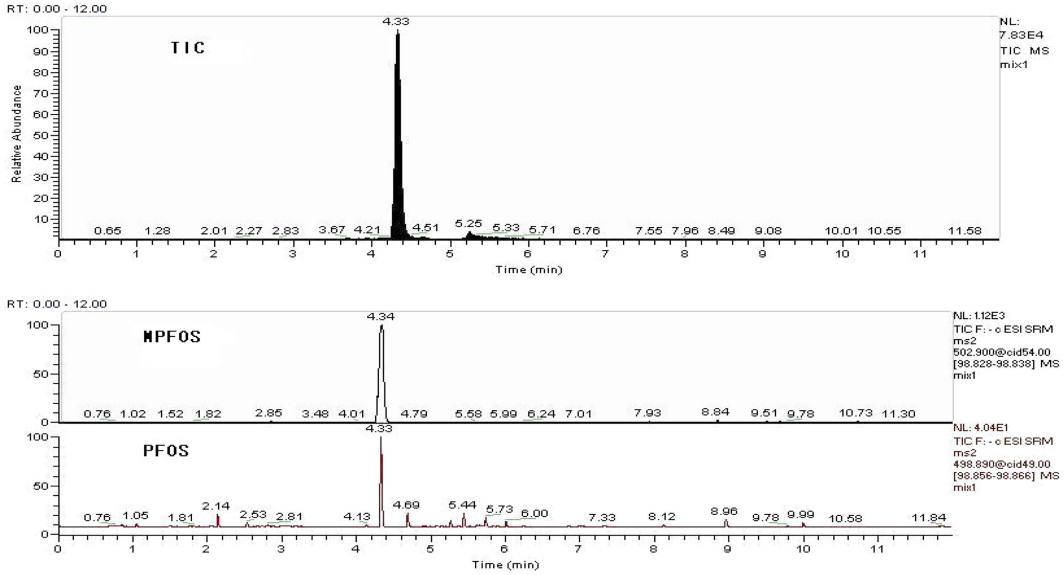


Fig. 1. SRM (Selective Reaction Monitoring) Chromatogram of PFOS.

분의 모드를 살펴 본 결과 퍼플루오르옥탄설포네이트(Perfluorooctane sulfonate, PFOS) 음이온 모드에서 좋은 감도를 보였고, 분석의 선택성과 검출강도를 높이기 위해 MS/MS 분석 시 SRM (Selected Reaction Monitoring)모드로 각 성분별로 감응도가 큰 collision energy를 선정하여, 각각의 성분에 대한 최적의 분석조건을 얻었다. 분석물질의 최적 collision energy는 42 V로 이때의 parent ion, quantization ion, confirm ion은 498.89, 79.86, 98.86 m/z 이었다 (Table 3).

Fig. 1은 퍼플루오르옥탄설포네이트 의 SRM 크로마토그램을 나타낸 것으로, 퍼플루오르옥탄설포네이트 의 고유한 확인이온과 정량이온으로 확인 및 정량하였고 머므름 시간은 4.33분으로 10분 이내로 분석이 가능하였다.

Saito 등[6] 및 Poorhong[8] 이 하천 및 식품 포장재 중 퍼플루오르옥탄설포네이트을 LC/MS/MS로 분석 한 스펙트럼과 일치하였다.

검량선 작성 및 실험법

퍼플루오르옥탄설포네이트 표준액을 0.05~5 μg/L 의 농도로 조제한 후 내부표준물질을 첨가하여 검량선을 작성한 결과 y = 0.148477x – 0.0639567, 상관계수(R^2) 0.9998로 양호한 직선성을 얻을 수 있었으며 정량한계 과 검출한계를 구한 결과 각각 0.03, 0.009 μg/L 이었고 시료에 대한 퍼플루오르옥탄설포네이트의 분석법의 회수율은 시료에 표준용액 및 내부표준용액을 첨가한 후 회수율 시험을 5회 반복한 결과는 Table 3 에서보는 바와 같이 회수율은 99.84% 로 전반적으로 좋은 회수율을 보였고 이때 본 정확도과 정밀도는 각각 2.4%, 3.1% 로 EPA method 537 시료분석법[16] 9. 품질관리기준의 회수율 70-130%, 정밀도 20%이내, 정확도 30% 이내를 충족하는 결과를 나타냈다.

이는 서 등[17] 의 임산부 모체혈, 제대열 모유에서의 정량한계 (1.00, 0.10, 0.01 ng/mL)로 분석 대상과 분석기기의 성능에 따라 차이가 있는 것으로 사료된다.

식품 종이 포장재 분석

서울 시내에서 유통 중인 종이컵, 종이호일, 인스턴트식품포장재, 케익컵 30건에 대해 퍼플루오르옥탄설포네이트을 분석하여 시료의 단위무게당 함량과 표면적당 함량으로 계산한 결과 Table 5에서 보는 바와 같이 종이컵 1건에서 3.22 ng/g (0.63 μg/m^2), 인스턴트식품 포장재 15건 중 3건 (피자속지, 버거포장지, 감자튀김포장지)에서 각각 3.11 ng/g (0.42 μg/m^2), 4.20 ng/g (0.69 μg/m^2), 5.37 ng/g (0.31

Table 4. The recoveries, LOD and LOQ of PFOS

Compoounds	R^2	Recovery (%)	Limit of Quantitation (ug/L)	Limit of Detection (ug/L)
PFOS	0.9998	99.84 ± 5.57	0.03	0.009

Table 5. Concentrations in instant food packing materials

Item	Sample (Detected samples)	PFOS	
		(ng/g)	(μg/m^2)
Paper cup	7(1)	3.22 ± 0.16	0.63 ± 0.02
Paper foil	5	N.D.	N.D.
Instant food packing paper	15(3)	3.97 ± 0.13	1.08 ± 0.03
		4.20 ± 0.16	0.69 ± 0.02
		5.37 ± 0.10	0.31 ± 0.01
Bakery cup	3(1)	5.32 ± 0.12	0.51 ± 0.02

(N. D. : Not Detected), (n = 3)

μg/m^2), 제빵 컵 3건 중 1건 5.32 ng/g (0.51 μg/m^2)이 검출되었다.

이는 환경부 시험방법표준 EM201 제품의 퍼플루오르옥탄설포네이트 함량측정 방법[15] 시험 결과의 표시에 있어서 단위무게당 10 ng/g, 표면면적당 1.0 μg/m^{2}이하의 값은 "검출안됨"으로 표기하도록 되어 있어 기준적용 시 불검출에 해당된다. 그러나 식품 용기에 적용하기에는 적합하지 않다고 사료되며 외국의 경우 먹는물에서의 가이드라인(0.2 μg/L)[19]을 적용한 사례가 있어 국내에서도 적용 지침이나 국내 기준이 필요하다고 본다. 이를 위해 앞으로 식품 유사용매를 통한 식품전이도 및 퍼플루오르옥탄설포네이트 동족체 분석 등의 보다 더 많은 연구가 필요시 된다.

요 약

퍼플루오르옥탄설포네이트를 LC/MS/MS를 이용하여 분석한 결과 분석 대상물질의 고유한 스팩트럼을 얻어 정량하여 머므름 시간은 4.33분이었으며 상관계수(R^2)은 0.9998로 양호한 직선상의 그래프를 얻을 수 있었다. 퍼플루오르옥탄설포네이트에 대한 분석법의 회수율은 99.84%로 전반적으로 좋은 회수율을 보였으며 또한 이 연구에 적용되기에 충분한 정밀도와 정확도를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 퍼플루오르옥탄설포네이트 정량한계 및 검출한계는 0.03, 0.009 ug/L이었다. 따라서 식품 용기포장재에서의 분석에 적용이 가능하였다.

참고문헌

1. Preveduros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C. and Korzeniowski, S.H.: Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates, *Environ. Sci. Technol.,* **40(1)**, 32-44 (2006).
2. Giesy, J.P. and Kannan, K.: Perfluorochemical surfactants in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 146-152 (2002).
3. Giesy, J.P. and Kannan, K.: Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife, *Environ. Sci. Technol*. **35**, 1339-1342 (2001).
4. Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S. and Giesy, J.P.: Perfluorooctanesulfonate and related Fluorinated Hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes and Birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3210-3216 (2002).
5. Kerstner-Wood, C., Coward, L. and Gorman, G.: Protein Binding of perfluorbutane sulfonate, perfluorohexanesulfonate, perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate to plasma (human, rat,monkey), and various human-derived plasma protein fractions. Southern Research Corporation, Study 9921.7. Unpublished report. Available on USEPA Administrative Record AR-226., (2003).
6. Saito N., Sasaki K., Nakatome K., Harada K., Yoshinaga T., Koiz-umi A.: Perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan, *Archives Environmental Contamination Toxicology*, **45**, 149-158 (2003).
7. Loos, R., Locoro, G., Huber, T., Wollgast, J., Christoph, E.H., DeJager, A., Gawlik, B. M., Hanke, G., Umlauf, G., and Zaldivar, J. M.: Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Powatershed in N-Italy, *Chemosphere*, **71**, 306-313 (2008).
8. Soomrutai Poothong, Suwanna Kitpati Boontanon, Narin Boontanon: Determination of perfluorooctane and perfluorooctanoic acid in food packing using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry, *J. J Hazmat.* **205-206**, 193-143 (2012).
9. Hansen, K. J., Clemen, L.A., Ellefson, M.E., Johnson, J.O.: Compound -specific, quantitative characterization of organic flourochemicals in biological matrices, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 766-770 (2001).
10. Fromme, H., Tittlemier, S.A., Volkel, W., Wilhelm, M., Twardella, D.: Perfluorinated comounds -Exposure assessment for the general population in western countries, *Int J Hyg Environ Health*., **212(3)**, 239-270 (2009).
11. Lau, C., Butenhoff, J. L., and Rogers, J. M.: The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives, *Toxicol. Appl. Pharm.*, **198**, 231-241 (2004).
12. Martin J. W., Smithwick M. M., Braune B.M., Joekstra P.F., Muir D.C.G., Mabury,S.A.: Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canandian Artic, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 373-380 (2004).
13. OECD : OECD Workshop on Perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and Precursors. 20-22 November (2006).
14. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Committee Second meeting Geneva: Risk profile on perfluorooctane sulfonate, *UNEP/POPS / POPRC.2 / 17/ Add.5* (2006).
15. 환경부장관: 제품의 퍼플루오르옥탄설포네이트(PFOS)및 퍼플루오르옥타노에이트(PFOA)함량 측정 방법, *시험방법 표준 EM20*1, (2010).
16. EPA : EPA, METHOD 537. Determination of Selected Perfluorinated Akyl Acids in Drinking Water by Solid Phase Extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS), *9. Quality Contro*l, **EPA/600/R-08/092**, (2009).
17. 서춘희, 이채관, 김건형, 손병철, 이종태: 부산지역 임산부의 모체혈, 제대혈, 모유에서의 PFOA, PFOS의 농도, *J. Env. Hlth. Sci.* **38(1)**, 8-17 (2012).

18. Lien, N. P. H., Fujii, S., Tanaka, S., Nozoe, M., Tanka, H.: Contamination of perflurooctane sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in surface water of Yodo River basin (Japan), *Desalination*, **226**, 338-347 (2008).
19. EPA: EPA. 2009b. Provisional Health Advisories for Perfluorooctanaoic Acid (PFOA) and Perfluorooctyl Sulfonate (PFOS), (2009).