

GC/MS를 이용한 트리아진 및 폐녹시산류의 동시 분석

박송자[†] · 김연제 · 표희수 · 박경수 · 박종세

한국과학기술연구원 도핑콘트롤센터

(1994. 1. 4. 접수)

Simultaneous Analysis of Triazines and Phenoxyalkanoic Acids by GC/MS

Song-Ja Park[†], Yun Je Kim, Hee Soo Pyo, Kyung Soo Park, Jongsei Park

Doping Control Center, Korea Institute of Science and Technology Seoul, 136-791, Korea

(Received Jan. 4, 1994)

요약 : 제초제로 사용되고 있는 농약 중 트리아진류 7종과 에스텔화된 폐녹시산류 9종의 혼합물을 기체 크로마토그래피 / 질량분석기(GC / MS)를 이용한 선택이온 검출법(SIM)으로 동시에 분리 및 정량하는 방법을 연구하였다. 수질에 잔류하는 농약들을 CH_2Cl_2 로 추출, 농축 및 유도체화하여 GC / MS / SIM 방법으로 분석할 때 각종 농약류의 정량 농도 범위 0.2~5.0ng / ml에서 직선성이 양호하였고 검출한계는 0.2~0.5ng / ml 범위였다. 또한 이 분석방법은 음용수 또는 생체시료에도 적용 가능하였다.

Abstract : The herbicide mixture of 7 triazines and 9 phenoxyalkanoic acid esters was simultaneously separated and determinated with the selected ion monitoring by using gas chromatography / mass spectrometry. The extraction recoveries of those herbicides from the reagent water were studied for the organic solvent extraction(LLE) with methylene chloride. The calibration curves of them showed good linearity over the concentration range of 0.2~5.0ng / ml and the detection limits were 0.2~0.5ng / ml for 100ml of water. This analytical method could be applied to the drinking water and biological sample.

Key words : Triazines, Phenoxyalkanoic acids, Solvent extraction, GC / MS / SIM, Analysis.

1. 서 론

인구가 증가하고 식량 증산의 필요성이 증가함에 따라 지속적인 농약의 사용으로 인한 잔류 농약은 수질, 토양, 대기 및 식품오염의 대표적 원인물질로서 더욱 큰 관심의 대상이 되고 있다.

폐녹시산류와 트리아진류의 농약들은 광범위하게 사용되는 제초제들로서 낮은 농도에서도 매우 강력하

게 작용하는 것으로, 이들이 살포된 후 강이나 호수 등으로 유입됨으로써 환경의 오염과 여러 가지 질병을 일으킬 가능성도 제기되고 있다.¹ 따라서 선진국에서는 수질, 토양 등에서 그 허용 기준치를 정하고 분석측정 방법도 설정되어 있다. 우리나라에서는 유기인제나 유기염소제 농약류에 대한 수질에서의 기준치 및 시험방법은 설정되어 있으나 제초제류의 농약에 대해서는 아직도 규제 기준이나 분석방법이 설정되어 있지

않다.

다양한 종류의 농약류에 대한 분석 측정법이 많이 연구되어 있는데², 잔류농약의 분석을 위한 시료의 전 처리과정에는 C_{18} ^{3~8}, C_8 ^{6, 7, 9, 10} 등의 역상충진 컬럼이나 PRP polymeric sorbents를 채운 컬럼^{11, 12}을 사용하는 고체상 추출방법이 잔류농약의 농축에 사용되었다. Triazine류의 분석에서 역상 HPLC 컬럼상에 5~10ml의 수질시료를 주입하여 농축하는 연구도 보고되었다.¹³ 또한 chlorophenoxyalkanoic acid의 분석에 시료와 완충액을 분리하는 liquid membrane을 사용한 on-line 농축 시스템도 사용되었다.¹⁴

각종 triazine류의 분석방법으로 HPLC, GC 등에 의한 기기분석법이 발전되었고^{15~18} 최근에는 enzyme-linked immunosorbent assay procedure (ELISA)^{19~22}나 GC/MS^{23, 24} 또는 MS/MS²⁵ 방법으로 분석되고 있다. 폐녹시산류의 경우도 여러 가지 분석 측정법이 보고되어 왔고^{26~29}, 미국의 EPA에서 표준화된 분석방법이 알려져 있다.^{30, 31} 그러나 이 방법들은 실험과정이 복잡하거나 확인을 하기 위한 또 다른 방법이 필요한 경우 등의 단점이 있다.

본 실험에서는 수질 중에서 폐녹시산류 및 트리아진류 등의 잔류농약을 CH_2Cl_2 를 사용한 용매추출법으로 추출하고 농축한 다음 에스텔화하여 GC/MS를 이용한 SIM 방법으로 동시에 분리 및 정량하는 방법을 연구하였다. 그리고 이 분석방법을 생체물질에 응용하기 위한 추출방법을 검토하였다.

2. 실험

2. 1. 기기 및 장치

본 실험에서 사용한 기기로는 Hewlett-Packard (HP) 5890 Series II Gas Chromatograph(GC)에 direct interface로 연결된 HP 5970 Mass Selective Detector(MSD)를 사용하였고, 시료 주입에는 HP 7673A Autosampler를 사용하였다. Data 분석에는 HP 7946 Disc Drive가 연결된 HP 59940 MS Chemstation(Unix series)를 사용하였고 chromatogram과 mass spectra는 HP Rugged Writer Printer로부터 얻었다. 시료의 추출 또는 농축과정에서 사용된 장치로는 Rotary Vacuum Evaporator(Büchi, 스위스), Bübler 7400 Tubingen 진탕기(Edmond, 독일) 등이

있다. 그리고 시료의 유도체 과정에서는 Heating Block(Gmbr, Liebisch, 독일)을 사용하였다.

2. 2. 시약

본 연구에 사용된 각종 표준물질들은 Supelco(미국) 또는 Hewlett Packard(미국) 회사로부터 구입하여 사용하였다. 각 표준물질별로 1000ppm 되도록 methanol 저장용액을 만들어 4°C 냉장고에 보관하고 필요할 때 적당한 농도로 묽혀 사용하였다.

Acetone, methanol, methylene chloride, n-hexane 등의 유기용매류는 Baker사(미국)의 Resi-Anal grade 또는 HPLC용을 사용하였다. 유도체를 만들기 위한 ethyl iodide는 Sigma사에서 구입하였다.

중류수는 Millipore사의 Milli-Q Water Purification System을 통과시킨 중류수를 사용하였고, 이 중류수를 다시 30분간 끓이고 질소가스로 purging시킨 것을 reagent(blank) water로 사용하였다.

2. 3. 실험방법

2. 3. 1. 표준시료의 분리

Phenoxy산(PA)류는 극성이 강하여 GC에 그대로 주입하여 분석하기 어렵기 때문에 에틸화 유도체로 만들어 분석한다. 유도체 만드는 방법은 다음과 같다.

PA 표준 농약 용액(200ppm) 200 μ l를 15ml tube에 넣고 질소 gas로 용매를 날린 다음 ethyl acetate 100 μ l로 녹이고 ethyl iodide 100 μ l와 K_2CO_3 0.5g을 넣고 마개를 한 다음 heating block에서 60°C로 밤새도록 반응시킨다. 이와 같이 ethylation된 PA와 triazine류의 표준용액을 각각 GC/MS에 2 μ l 주입하여 질량 스펙트럼을 얻고 이들로부터 각 물질의 특성질량 토막이온을 구한다. 그리고 이들의 혼합 표준용액을 만들어 GC/MS에 주입하여 분리한다. 이때 GC/MS 기기 작동조건은 Table 1과 같다.

2. 3. 2. 수질로부터의 추출

Blank water에 표준농약 혼합용액을 일정량씩 첨가하여 만든 spiked water(20ng/ml) 또는 수질시료 100ml를 취하여 250ml separatory funnel에 넣고 pH 5로 조절하고 NaCl로 포화시킨 다음 CH_2Cl_2 10ml씩 3회 추출한다. 추출된 유기용매층을 모으고 무수황산나트륨으로 수분을 제거한 다음 회전진공증발기에서 유기용매를 증발시킨다. 그 찌꺼기를 ethyl acetate

Table 1. GC / MS Operating Conditions

| GC : | | | | |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------|------------------|---------------------|---------------------|
| · Column : Ultra-2(Cross-linked 5% phenylmethyl silicone) | | | | |
| 25m × 0.2mm I.D. × 0.33μm film thickness | | | | |
| · Carrier gas : He at 0.50ml / min | | | | |
| · Split ratio : 1/10 | | | | |
| · Injection port temp. : 280°C | | | | |
| · Transfer line temp. : 300°C | | | | |
| · Oven temp. program : | | | | |
| initial temp. (°C) | initial time (min) | rate (°C/min) | final temp. (°C) | final time (min) |
| 170 | 10.0 | 5.0 | 200 | 0.00 |
| | | 20 | 300 | 1.00 |
| MS : | | | | |
| · Ionization energy : 70 eV | | | | |
| · Ion source temp. : 200°C | | | | |
| · Ion Current : 300 μA | | | | |
| · Scan Range : m/z 40~600 | | | | |
| · Run time : 21 min. | | | | |

100μl에 녹여 시료용액으로 한다.

트리아진류의 경우 시료용액을 그대로 GC / MS에 2μl 주입하여 분석한다. 페녹시산류는 앞에서 설명된 방법에 따라 에틸유도체로 만든 다음 GC / MS에 주입하여 분석한다.

추출 후 분석된 각 표준농약 봉우리의 이온세기 넓이를 추출과정을 거치지 않은 표준농약의 주입으로 얻은 봉우리의 이온세기 넓이와 비교하여 추출효율을 구한다.

2. 3. 3. Selected Ion Monitoring(SIM) 방법에 의한 정량분석

가. 검정곡선의 작성

질량스펙트럼으로부터 각 농약의 질량토마이온들 중 base peak, 분자이온 또는 이온세기가 큰 특성이온을 선택하고 머무름시간대별로 각 농약의 이온이 나타날 수 있도록 Macro Program을 작성한다. 그리고 이것을 이용하여 분석하고 농약별로 농도에 따른 각 봉우리의 이온세기 넓이로부터 검정곡선을 작성한다.

나. 정량분석

Blank 및 시료용액을 주입하여 Macro Program에 따라 GC / MSD / SIM으로 분석하고 검정곡선으로부터 각 농약의 양을 계산한다.

2. 3. 4. 생체물질에의 응용

위에서 설명된 추출 및 분석 측정방법을 사람의 요시료에의 적용을 시도하였다. 요 5ml를 15ml 원심분리관에 취하고 트리아진류와 페녹시산류를 각각 0.4μg / ml 되도록 첨가하고 KH₂PO₄ 0.5g을 넣어 pH를 5로 조절한 다음, 무수황산나트륨 5g을 넣고 CH₂Cl₂ 10ml를 첨가하여 30min 혼들어 추출한다. 농약이 추출된 유기용매층만을 반응 시험관에 각각 취하여 회전진공증발기에서 용매를 날려 보낸다. 잔류물을 ethyl-acetate 100μl로 녹이고 앞에서 설명된 바와 같이 에틸 에스테르화 반응을 시킨 다음 GC / MS에 2μl 주입하여 분석한다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 표준시료의 분석

트리아진류와 유도체로 된 페녹시산류가 혼합된 표준용액을 GC / MS로 분석하여 얻은 total ion chromatogram을 Fig. 1에 실었다. 본 실험조건으로 트리아진류 7종과 페녹시산의 methyl ester 4종, ethyl ester 4종 및 Silvex propyleneglycol butylether ester 등 16종 혼합물의 분리결과를 볼 수 있다. 13.5min 근처에서

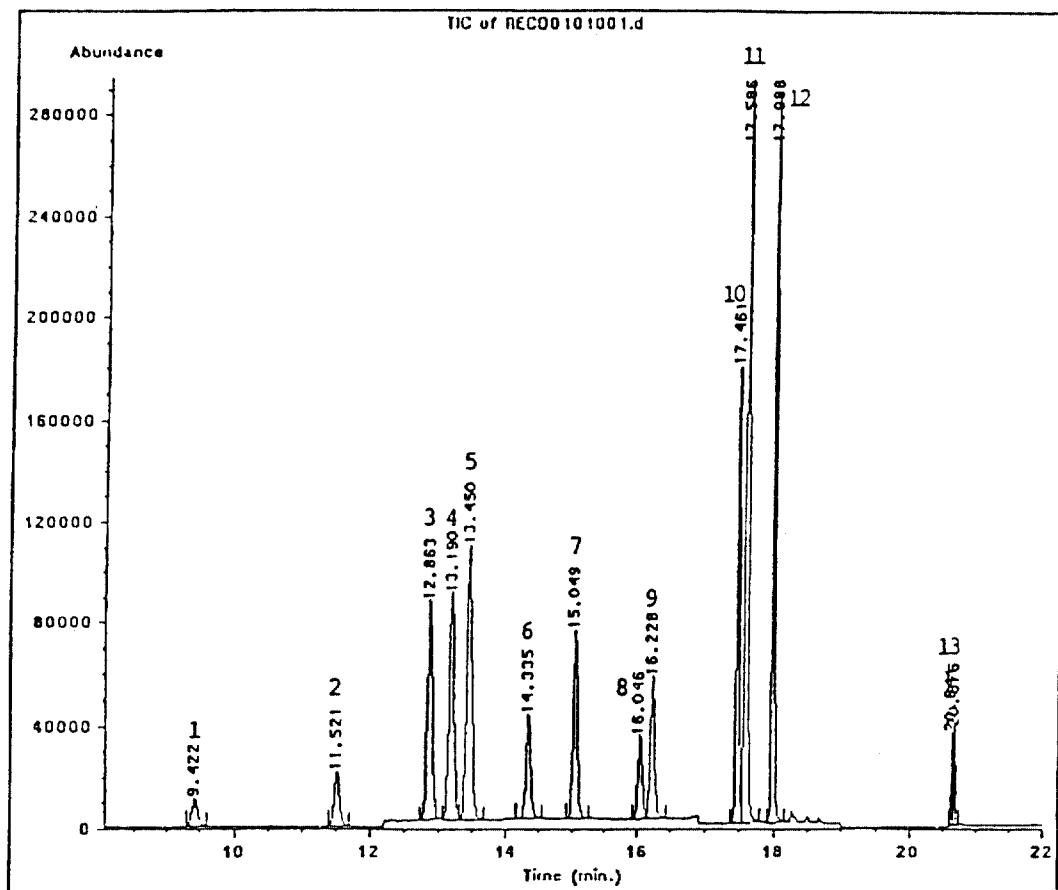


Fig. 1 GC/MS Total Ion Chromatogram for Standard Mixture of Triazines and Phenoxy Acid Esters. Peak Identity : 1. 2, 4-D Methyl 2. 2, 4-D Ethyl 3. Simazine + Prometone 4. Atrazine 5. Propazine + Silvex Methyl 6. 2, 4, 5-T Methyl 7. Silvex Ethyl 8. 2, 4, 5-T Ethyl 9. 2, 4-DB Methyl 10. Ametryne 11. Prometryn + 2, 4-DB Ethyl 12. Terbutryn 13. Silvex Propyleneglycol Butyl Ether Ester.

propazine과 Silvex methyl ester가 잘 분리되지 않았고, 17.6min 부근에서 prometryn과 2, 4-DB의 ethyl ester가 잘 분리되지 않았으나, 이들의 특성 질량토막 이온이 전혀 다르기 때문에 SIM 방법을 이용하여 확실히 구별할 수 있었다.

대부분의 트리아진류 농약들은 제초제로서 Fig. 2와 같은 trisubstituted 1, 3, 5-triazine 구조로 구성되어 있다.

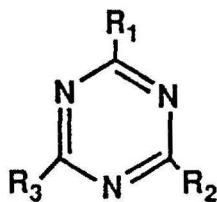
이 화합물들의 질량 스펙트럼의 특징은 Table 2와 같은 분자이온(M^+) 또는 $[M-15]^+$ 이온의 이온세기가 매우 커서 base peak로 나타나는 것이다. 또한 $[M-$

$27]^+$, $[M-43]^+$, $[M-57]^+$ 등이 공통적으로 나타난다.

Ross와 Tweedy의 연구에 의하면 simazine에서 m/z 158($M^+ - 43$)의 21%는 $[C_4H_5N_5Cl]^+$ 이며 이것은 $[M - C_2H_4 - CH_3]^+$ 과 일치하는 것으로 설명하였고, m/z 158 이온의 나머지 79%는 $[C_5H_7N_5Cl]^+$ 로서 Fig. 3에서 보여 주는 바와 같이 ethylamine side chain의 loss로부터 생기며 이어서 m/z 132로 분해되는 것으로 가정하였다.³²

본 연구에서 사용된 폐녹시산류는 chlorinated phenoxyalkanoic acid로서 Fig. 4와 같은 구조를 가진다.

2, 4-D와 2, 4, 5-T의 methyl ester의 경우 분자이온



| Compound | R ₁ | R ₂ | R ₃ | M.W. |
|-----------|---------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------|--------|
| Prometone | (CH ₃) ₂ NHCH ₃ | NHCH(CH ₃) ₂ | OCH ₃ | 225.29 |
| Simazine | C ₂ H ₅ NH | NHC ₂ H ₅ | Cl | 201.67 |
| Atrazine | C ₂ H ₅ NH | NHCH(CH ₃) ₂ | Cl | 215.68 |
| Propazine | (CH ₃) ₃ CNH | NHC(CH ₃) ₃ | Cl | 230.09 |
| Ametryn | C ₂ H ₅ NH | NHCH(CH ₃) ₂ | SCH ₃ | 227.35 |
| Prometryn | (CH ₃) ₂ CHNH | NHCH(CH ₃) ₂ | SCH ₃ | 241.37 |
| Terbutryn | C ₂ H ₅ NH | NHC(CH ₃) ₃ | SCH ₃ | 241.36 |

Fig. 2. Chemical Structures of Triazines.

Table 2. Mass Fragment Ions of Triazines.

| Compound | Mass Fragment Ions(m/z) | | | | | | | |
|------------|-------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | 227* | 212* | 185 | 170 | 99 | 68 | 58 | 43 |
| Ametryn | (100) | (55) | (24) | (30) | (22) | (25) | (35) | (35) |
| Atrazine | 215* | 200** | 173 | 158 | 93 | 68 | 58 | 43 |
| | (65) | (100) | (28) | (10) | (22) | (28) | (51) | (42) |
| | 217 | 202** | 175 | 160 | | | | |
| | (21) | (34) | (9) | (3) | | | | |
| Prometon | 225* | 210** | 183 | 168 | 141 | 98 | 58 | 43 |
| | (98) | (100) | (50) | (76) | (33) | (34) | (74) | (34) |
| Prometryne | 241* | 226** | 199 | 184 | 106 | 68 | 58 | 43 |
| | (100) | (50) | (24) | (78) | (33) | (26) | (50) | (39) |
| Propazine | 229* | 214** | 187 | 172 | 100 | 68 | 58 | 43 |
| | (69) | (100) | (32) | (60) | (26) | (26) | (69) | (42) |
| Simazine | 201* | 186** | 173 | 158 | 138 | 132 | 68 | 44 |
| | (100) | (57) | (43) | (22) | (21) | (11) | (33) | (83) |
| | 203 | 188 | 175 | 160 | | | | |
| | (34) | (19) | (13) | (7) | | | | |
| Terbutryn | 241* | 226** | 185 | 170 | 106 | 71 | 68 | 43 |
| | (77) | (100) | (80) | (54) | (17) | (18) | (20) | (27) |

() : Relative abundance to base peak(100%)

* : molecular ion

** : [M⁺-15] ion

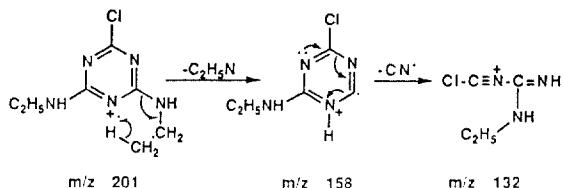
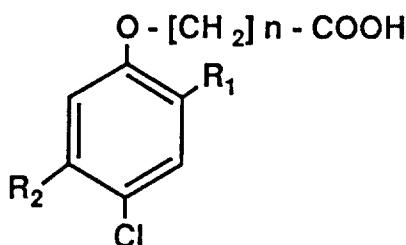


Fig. 3. Mass Fragmentation Pattern of Simazine.



| Compound | R ₁ | R ₂ | n | MW |
|-----------|----------------|----------------|---|--------|
| 2, 4-D | Cl | H | 1 | 221.04 |
| 2, 4-DB | Cl | H | 3 | 249.10 |
| 2, 4, 5-T | Cl | Cl | 1 | 255.49 |
| Silvex | Cl | Cl | 2 | 269.53 |

Fig. 4. Chemical Structures of Phenoxy Acids.

으로부터 Cl 원자의 loss에 의하여 m/z 199와 m/z 233이 각각 base peak로 나타났고, 분자이온 (M^+), 그리고 각 분자이온에서 CO_2CH_3 의 loss로 생각되는 [$M^+ - 59$], 즉 m/z 175 및 m/z 211도 각각 상당히 크게 나타났다. 또한 phenoxy butyric acid인 2, 4-DB의 methyl ester는 ether bond의 α -cleavage에 의한 m/z 101, $[CH_2CH_2CH_2CO_2CH_3]^+$ 이온이 base peak이며 분자이온 (M^+)인 m/z 262, [$M^+ - 59$]인 m/z 203은 매우 작은 세기로 나타났다. Phenoxypropionic acid인 Silvex의 methyl ester도 ether bond cleavage에 의한 aromatic ring의 loss로부터 생긴 m/z 196이 base peak이며 분자이온 (M^+)인 m/z 282 및 [$M - 59$]⁺인 m/z 223도 세기가 상당히 크게 보였다. Silvex propyleneglycol의 butylether ester는 M^+ (m/z 384) 및 m/z 309($M^+ - OCH_2CH_2CH_2CH_3$) 모두 세기가 작으며 alkyl chain인 $[(CH_2)_3CH_3]^+$, m/z 57이 base peak

였다. 그리고 염소를 포함하는 토막이온들은 동위원소 효과를 나타내었다.

표준물질인 폐녹시산을 에틸 유도체로 만든 ethyl ester들의 질량토막이온은 Table 4와 같다. 2, 4-D, 2, 4, 5-T, Silvex 등은 모두 분자이온 (M^+)이 큰 세기로 나타났고 [$M - 35$]⁺인 m/z 213, m/z 247, m/z 261이 각각 특징적으로 있고, ether bond cleavage로 생긴 chlorinated aromatic ring에 의한 토막이온들이 여러 개 나타나 있다. 2, 4-D에서는 m/z 111, m/z 145 등과 2, 4-DB에서는 m/z 145, m/z 162, 2, 4, 5-T에는 m/z 109, m/z 145, m/z 181, 그리고 Silvex는 m/z 143, m/z 159 등이 특성적 토막이온들이다.

Silvex propyleneglycol butylether ester는 동일한 질량이온을 가진 두 개의 peak로 갈라져서 검출되었다. 그것은 이성체에 의한 결과로 사료되나 앞으로 확인해야 할 것이다.

각 물질들의 질량토막이온 중 base peak, 분자이온 혹은 이온세기가 큰 특성이온을 3개씩 선택하고 머무른 시간대별로 검출할 수 있도록, Selected Ion Monitoring(SIM)을 위한 Macro Program을 사용하여 얻은 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. SIM 방법은 전체 이온을 모두 검출하는 경우보다 감도가 매우 좋아지며 서로 분리가 잘 되지 않는 물질들의 경우에도, 질량토막이온은 다르기 때문에 각 물질의 구별과 확인 및 정량이 가능하다.

3. 2. Selected Ion Monitoring(SIM)에 의한 정량분석

위와 같은 SIM 방법으로 농도별로 표준물질을 분석하고 각 물질의 base peak만을 이용하여 그 이온의 세기로부터 검정곡선을 작성하였다.

각 농약별로 얻은 대표적인 검정곡선식과 검출한계를 Table 5에 수록하였다. Table 5에서 보듯이 농약류별로 조금씩 다르나 0.2~5.0 ng / ml 범위에서 직선성이 양호함을 알 수 있다. 수질시료를 100ml 사용하는 경우 검출한계는 농약에 따라 다르나 0.2~0.5 ng / ml 범위였다. 그러나 실제 수질시료를 다량으로 사용하여 농축시키면 검출한계를 더욱 낮출 수 있을 것이다.

3. 3. 잔류 농약의 추출 회수율

본 실험에서 트리아진류와 폐녹시산류 농약의 수질로부터의 CH_2Cl_2 에 의한 추출회수율은 Table 6에서 보

Table 3. Mass Fragment Ions of Phenoxy Acid Methyl Esters.

| Compound | Mass Fragment Ions(m/z) | | | | | | | |
|-------------|-------------------------|-------|------|------|------|-------|------|-------|
| 2, 4-D | 234* | 199 | 175 | 161 | 145 | 133 | 111 | 73 |
| | (51) | (100) | (44) | (21) | (17) | (15) | (22) | (20) |
| | 236 | 201 | 177 | | | | | |
| 2, 4-DB | | (33) | (34) | (27) | | | | |
| | 262* | 231 | 162 | 145 | 133 | 101 | 74 | 59 |
| | (1) | (5) | (19) | (3) | (6) | (100) | (4) | (96) |
| 2, 4, 5-T | 233 | 164 | | | | | | |
| | (3) | (12) | | | | | | |
| | 268* | 233 | 211 | 195 | 181 | 179 | 73 | 59 |
| Silvex | (34) | (100) | (40) | (15) | (32) | (25) | (68) | (36) |
| | 270 | 235 | 209 | 197 | | | | |
| | (32) | (60) | (37) | (13) | | | | |
| Silvex-Pr** | 284* | 282 | 225 | 223 | 198 | 196 | 87 | 59 |
| | (18) | (19) | (31) | (31) | (94) | (100) | (28) | (60) |
| Silvex-Pr** | 384* | 225 | 223 | 198 | 196 | 114 | 112 | 57 |
| | (3) | (33) | (34) | (12) | (12) | (37) | (37) | (100) |

() : Relative abundance to base peak(100%)

* : molecular ion

** : Propyleneglycol butylether ester of 2-(2, 4, 5-trichlorophenoxy) propionic acid.

Table 4. Mass Fragment Ions of Phenoxy Acid Methyl Esters.

| Compound | Mass Fragment Ions(m/z) | | | | | | | |
|-------------|-------------------------|------|-------|-------|------|-------|------|------|
| 2, 4-D | 248* | 213 | 185 | 175 | 162 | 145 | 111 | 73 |
| | (70) | (41) | (83) | (100) | (38) | (60) | (54) | (14) |
| | 250 | 215 | 187 | 177 | 164 | 147 | | |
| 2, 4-DB | (47) | (15) | (34) | (60) | (25) | (46) | | |
| | 276* | 231 | 162 | 145 | 115 | 87 | 69 | 43 |
| | (1) | (17) | (27) | (4) | (74) | (100) | (22) | (36) |
| 2, 4, 5-T | 233 | 164 | 147 | | | | | |
| | (11) | (18) | (3) | | | | | |
| | 282* | 247 | 219 | 209 | 181 | 145 | 109 | 74 |
| Silvex | (62) | (46) | (100) | (88) | (49) | (62) | (28) | (17) |
| | 284 | 249 | 221 | 211 | 183 | | | |
| | (53) | (28) | (61) | (74) | (21) | | | |
| Silvex | 296* | 223 | 195 | 181 | 143 | 101 | 73 | 45 |
| | (29) | (49) | (100) | (10) | (11) | (20) | (45) | (21) |
| | 298 | 225 | 197 | | | | | |
| Silvex-Pr** | (28) | (48) | (99) | | | | | |

() : Relative abundance to base peak(100%)

* : molecular ion

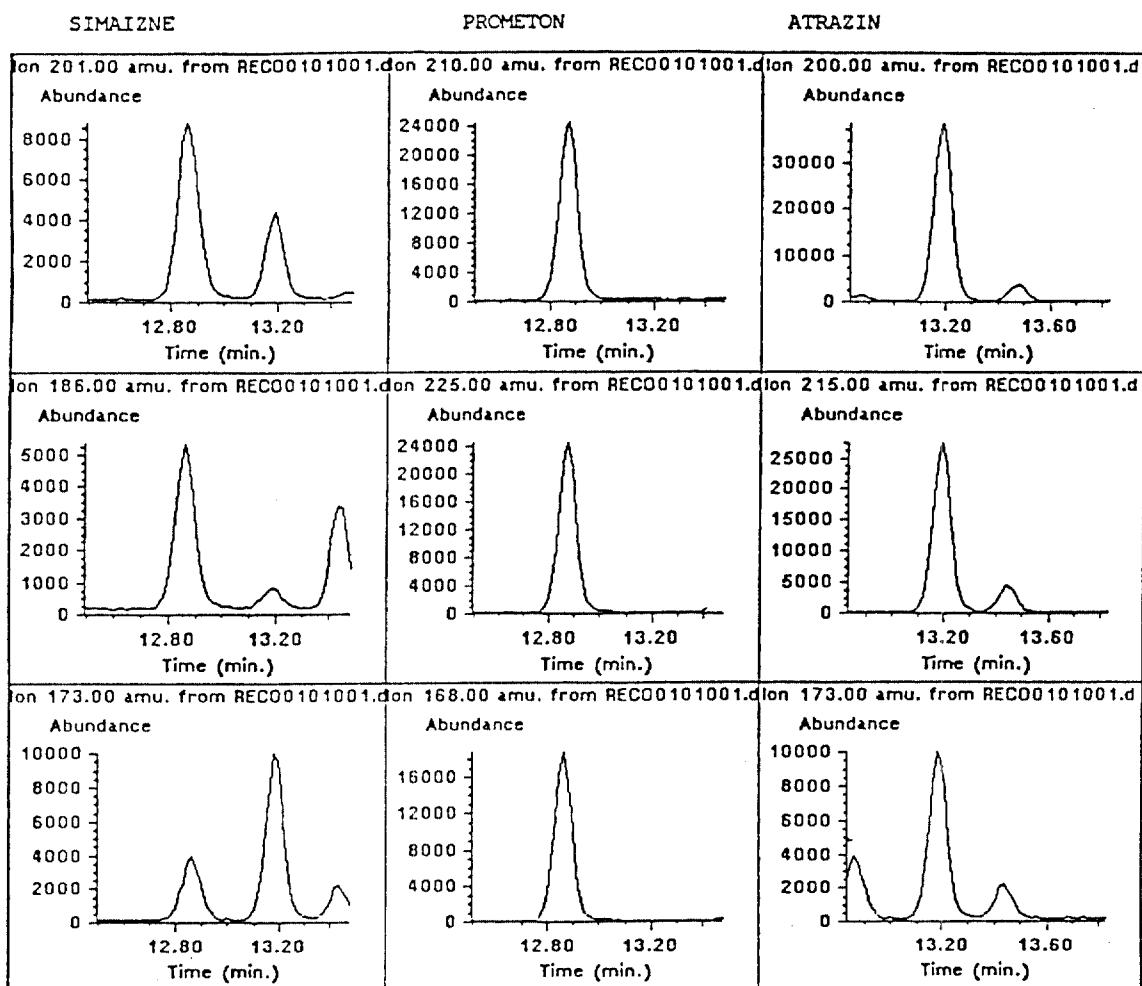
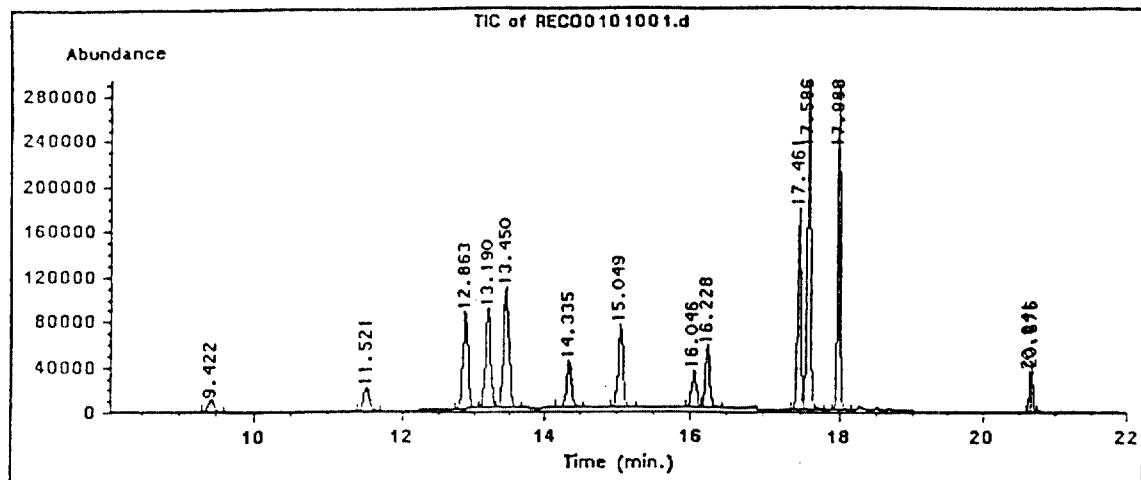


Fig. 5. GC / MSD / SIM Screening Profile for Standard Mixture of Triazines and Phenoxy Acid Esters.

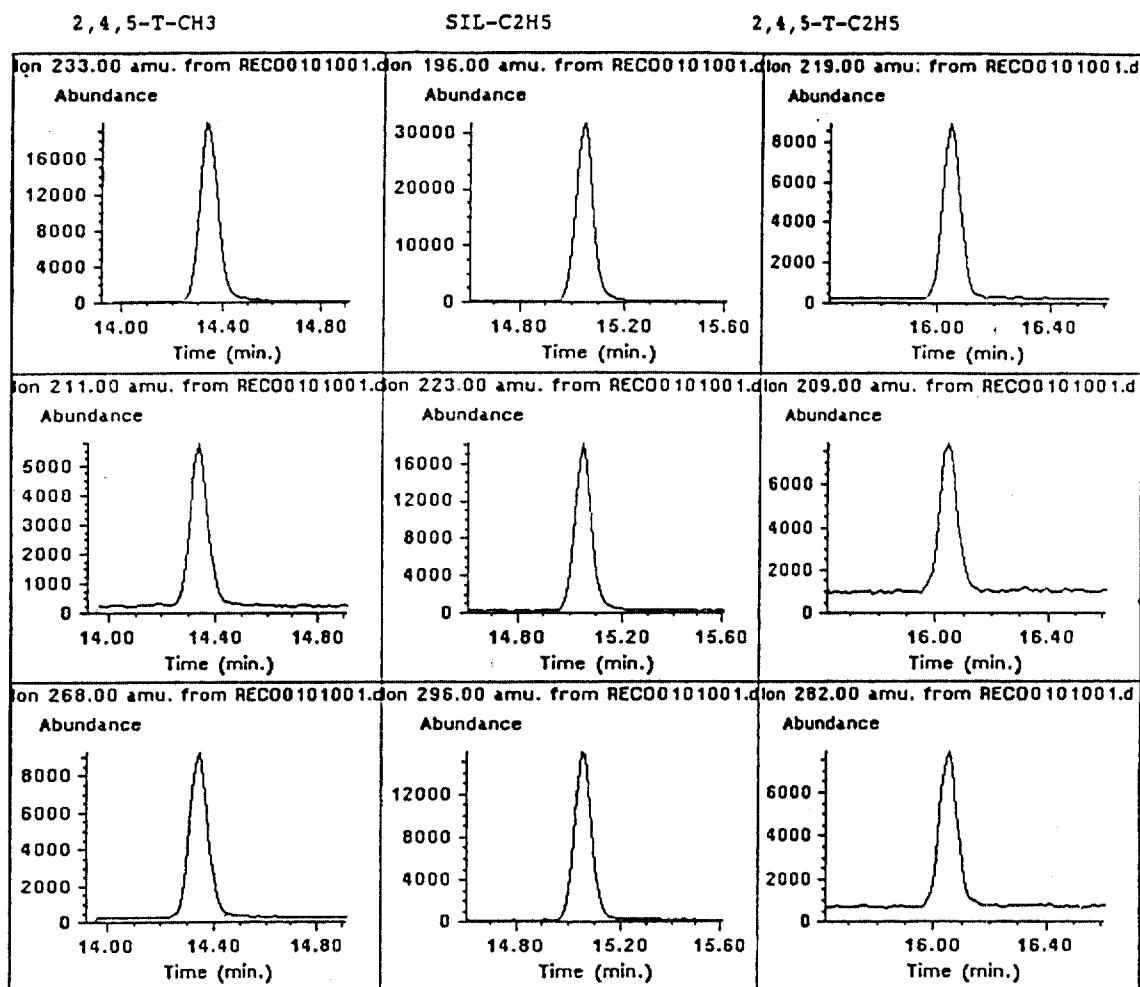


Fig 5. Continue

는 바와 같다. 한두 개를 제외하고 70% 이상의 양호한 결과를 보여 주었다. 따라서 트리아진류와 폐녹시산류 및 그 메틸유도체를 한꺼번에 추출하기 위해서는 시료 용액의 pH 5 정도가 적당한 것으로 사료되었다.

3. 4. 생체물질에의 응용

앞에서 설정된 분석방법을 사람의 요시료에 적용하기 위해 요시료에 트리아진류와 폐녹시산류를 일정량 씩 첨가하고 추출하여 GC/MS/SIM 방법으로 분석한 결과 Table 7과 같이 70% 이상의 좋은 회수율을 보여 주었다. 따라서 본 연구의 분석방법은 생체시료에도 응용할 수 있음을 확인하였다. 그러나 실제 농약류에 노출된 사람의 경우 농약 자체 뿐만 아니라 체내에

서의 대사로 인하여 대사물질이 생성될 수도 있기 때문에 대사물질의 추적도 함께 이루어져야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. GC/MS를 이용하여 트리아진류 및 폐녹시산류의 다성분 동시분석법을 확립하였다.
 - 1) 농약별로 질량스펙트럼을 얻고 각 물질에 따른 특성 질량토막이온을 얻었다.
 - 2) 특성질량토막이온 중 base peak, 분자이온, 또는 이온세기기 큰 3개 이온을 선택하여 머무른

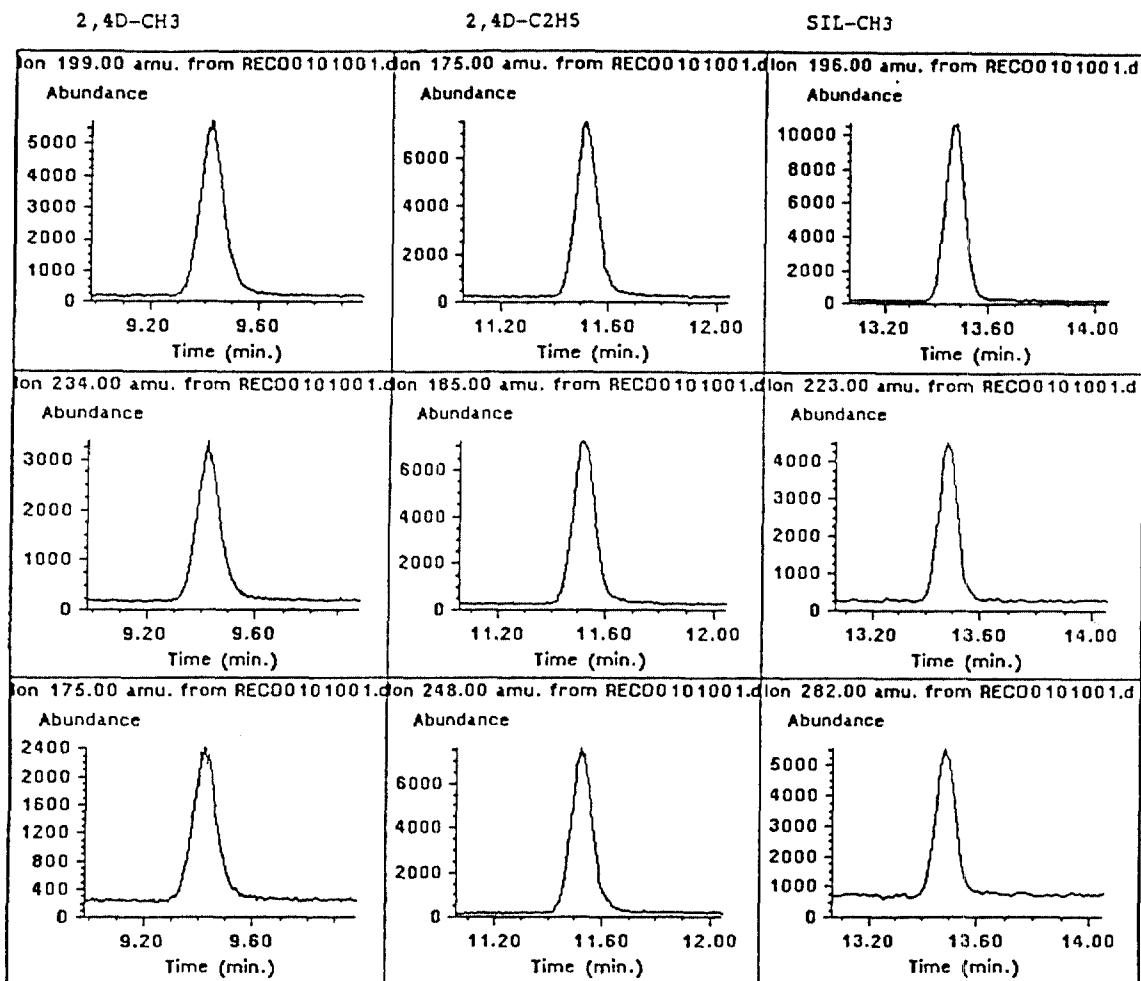


Fig 5. Continue

시간대별로 screening할 수 있는 Macro Program을 작성하고 트리아진류 7종과 에스텔로 된 페녹시산류 9종을 21분 이내에 분리 검정할 수 있도록 GC/MS/SIM 방법을 확립하였다.

- 3) Base peak를 사용한 표준 검정곡선은 0.2~5.0 ng / ml 범위에서 직선성이 양호하였고 각 농약류의 검출한계는 0.2~0.5 ng / ml 범위였다.
2. 수질로부터 트리아진류와 페녹시산류를 동시에 추출하기 위해 시료의 pH를 산성으로 조절한 후 CH₂Cl₂로 추출하는 것이 효율적이었다.

3. 본 연구의 추출 및 측정방법을 사람 요시료에 적

용해 본 결과 트리아진류와 페녹시산류의 경우 70% 이상의 회수율로서 좋은 응용성을 보여 주었다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 과기처 출연 연구비 지원에 의한 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. F. Ngan and T. Ikesaki, *J. Chromatogr.* **537**, 385 ~395(1991).

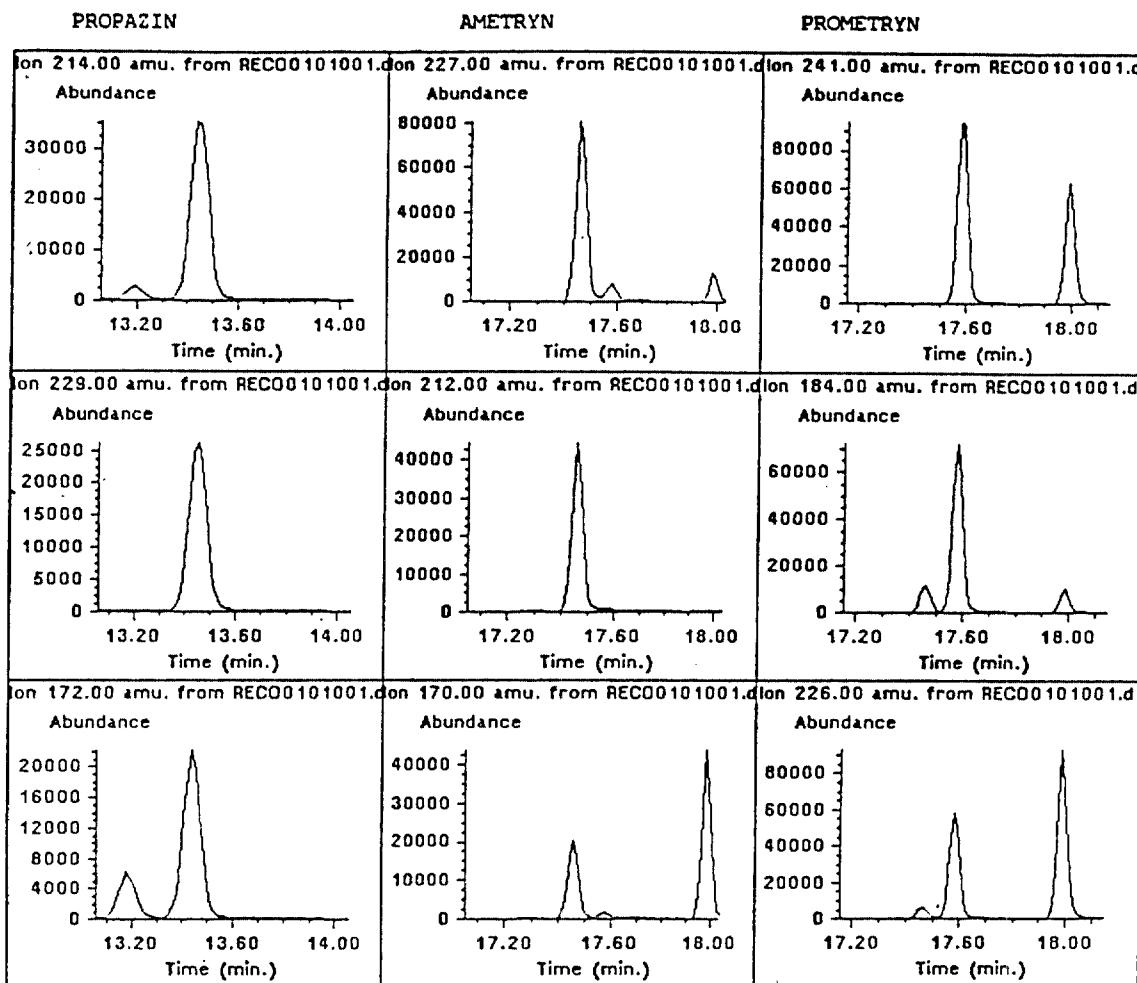


Fig 5. Continue

2. P. MacCarthy, R. W. Klusman and S. W. Cowling, *Anal. Chem.* **63**, 327R~328R(1991).
3. S. Schuette, R. Smith, L. Holden, and J. Graham, *Anal. Chim. Acta*, **236**(1), 141~144(1990).
4. R. Nash, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **73**(3), 438~442(1990).
5. D. Swineford, and A. Beslisle, *Environ. Toxicol. Chem.* **8**(6), 465~468(1989).
6. J. Gawdzik, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **33**(2, 3), 445~456(1988).
7. P. Loconto, and A. Gaind, *J. Chromatogr. Sci.*, **27**(10), 569~573(1989).
8. J. Alberti, and W. Stock, *Gewaesserschutz, Wasser, Abwasser*, **106**(Instrum. Anal. Pestiz. Wasser Boden), 204~218(1989).
9. D. Hinckley, and T. Bidleman, *Environ. Sci. Technol.* **23**(8), 995~1000(1989).
10. S. Lesage, *LC-GC*, **7**(3), 268~271(1989).
11. R. Geerdink, C. Van Balkom, and H. Brouwer, *J. Chromatogr.* **481**, 275~285(1989).
12. A. Betti, G. Lodi, and S. Coppi, *J. Chromatogr.* **513**, 219~225(1990).
13. D. Froehlich, and W. Meier, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **12**(5), 340~342(1989).
14. G. Nilve, G. Audunsson, and J. Joensson, *J. Chromatogr.* **471**, 151~160(1989).
15. K. Grob, and Z. Li, *J. Chromatogr.*, **473**(2), 423~430(1988).
16. Z. Li, and K. Grob, *Sepu.*, **8**(3), 175~177(1990).
17. M. Stahl, M. Leuhrmann, H. Kicinski, and A. Ket-

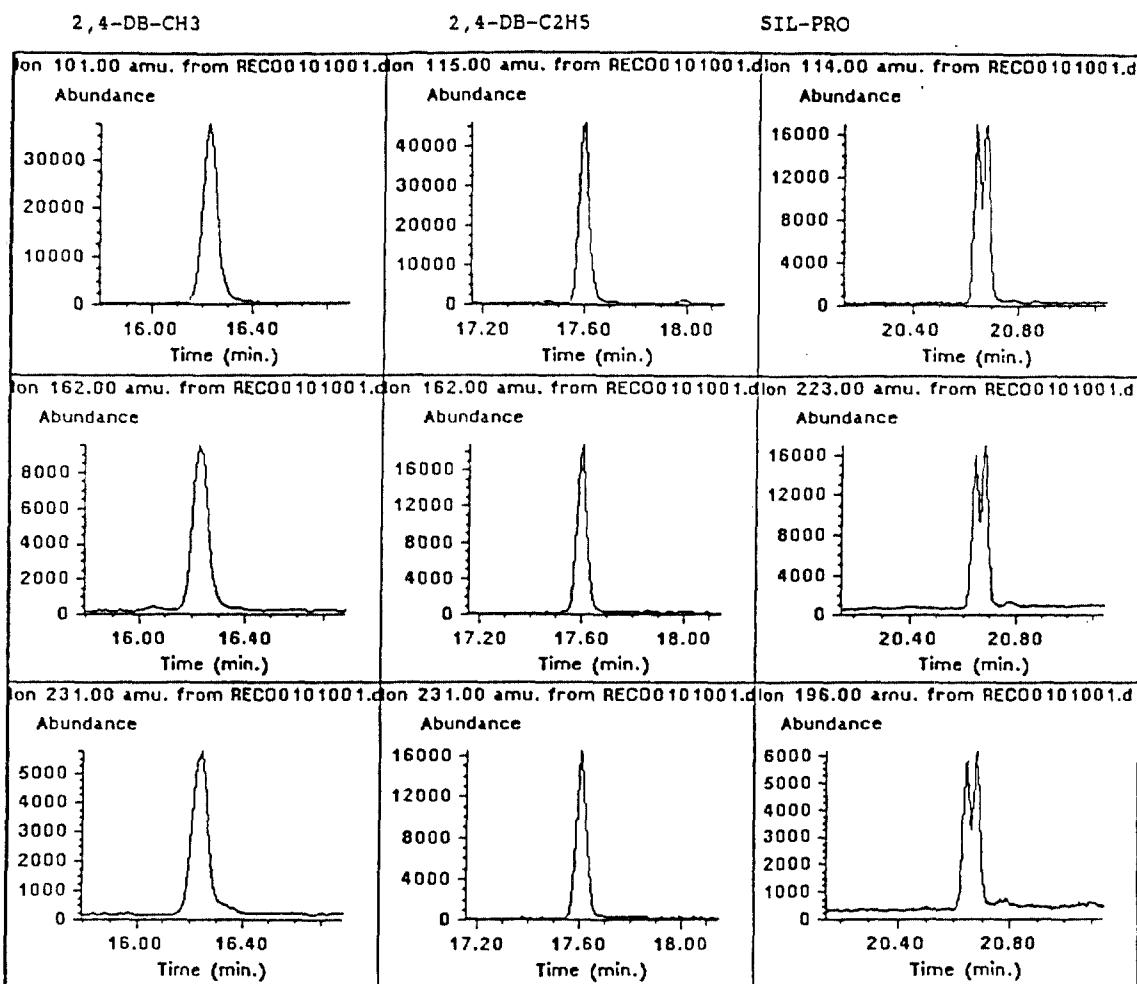


Fig 5. Continue

- trup, Z. Wasser Abwasser Forsch., **22**(3), 124~127 (1989).
18. H. Ohno, M. Hattori, and T. Acyama, Eisei Kagaku, **35**(6), 454~459(1988).
 19. D. A. Goolsby, E. M. Thursman, M. L. Clark and M. L. Pomes, "Immunoassays for Trace Chemical Analysis", pp. 86~99, ACS, Washington DC 1991.
 20. J. Schlaeppl, W. Foery, and K. Ramsteiner, J. Agric. Food Chem., **37**(6), 1532~1538(1989).
 21. E. Thurman, M. Meyer, M. Pomes, C. Perry, and A. Schwab, Anal., Chem., **62**(18), 2043~2048(1990).
 22. P. Kraemer, W. Stoecklein, and R. Schmid, Vom Wasser, **73**, 345~350(1989).
 23. W. Pereira, C. Rostad, T. Leiker, Anal. Chim. Acta, **228**(1), 69~75(1990).
 24. L. Huang, J. Assoc. Off. Anal. Chem., **72**(2), 349~354(1989).
 25. C. Rostad, W. Pereira, T. Leiker, Biomed. Environ. Mass Spectrom., **18**(9), 820~827(1989).
 26. G. Yip, J. Assoc. Off. Agric. Chem., **45**, 367(1962).
 27. D. C. Abbott, H. Egan, E. W. Hammond and J. Thomson, Analyst(London), **89**, 480(1964).
 28. A. W. Ahmed, V. N. Mallet and M. J. Bertrand, J. Assoc. Off. Anal. Chem., **72**, 365(1989).
 29. T. Tsukioka and T. Murakami, J. Chromatogr., **469**, 351(1989).
 30. EPA : "Methods for Nonconventional Pesticides. Chemical Analysis of Industrial and Municipal

TERBUTRYN

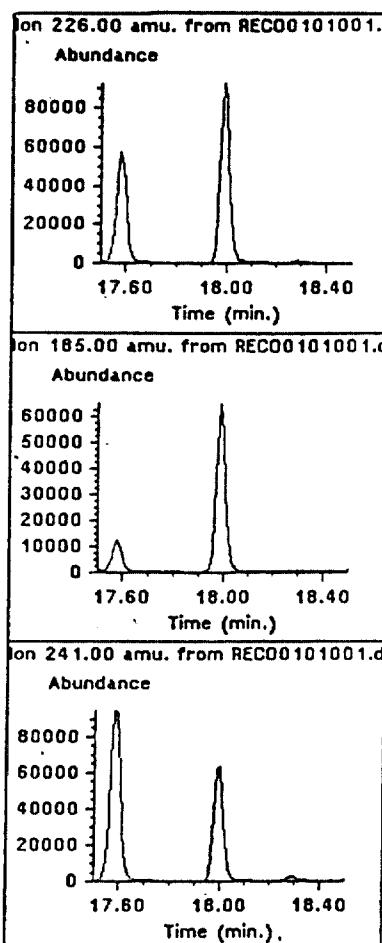


Fig 5. Continue

"Wastewater". EPA 440(1~83)079C, No. 615, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1983.

31. EPA : "Test Methods for Evaluating Solid Waste", SW-846, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 2nd ed., 1982.
32. G. R. Waller, and O. C. Dermer, "Biochemical Applications of Mass Spectrometry", 1st Supplementary Volume, pp. 714~736, John Wiley & Sons, New York(1980).

Table. 6. Extraction Recoveries of Triazines and Phenoxo Acids and Their Methyl Esters in Water.

| Compound | Recovery, % | |
|-------------------|-------------|-----|
| | Mean | RSD |
| Simazine | 101 | 20 |
| Prometon | 56 | 16 |
| Atrazine | 94 | 12 |
| Propazine | 97 | 12 |
| Ametryn | 85 | 16 |
| Prometryn | 87 | 19 |
| Terbutryn | 85 | 17 |
| 2, 4-D, methyl | 100 | 7.2 |
| 2, 4-D | 49 | 8.3 |
| Silvex, methyl | 67 | 2.7 |
| 2, 4, 5-T, methyl | 84 | 18 |
| Silvex | 88 | 4.5 |
| 2, 4, 5-T | 84 | 5.1 |
| 2, 4-DB, methyl | 91 | 12 |
| 2, 4-DB | 73 | 9.8 |
| Silvex-Pr | 103 | 17 |

n=3

Concentration of each compound spiked : 20 ng / ml

Table. 7. Recoveries of Triazines and Phenoxy Acids and Their Methyl Esters in Human Urine.

| Compound | Recovery, % | | Selected |
|-------------------|-------------|-----|----------|
| | Mean | RSD | Ion |
| Simazine | 111 | 7.2 | 201 |
| Prometon | 87 | 4.0 | 210 |
| Atrazine | 97 | 5.8 | 200 |
| Propazine | 91 | 8.0 | 214 |
| Ametryn | 93 | 12 | 227 |
| Prometryn | 74 | 11 | 241 |
| Terbutryn | 73 | 4.5 | 226 |
| 2, 4-D, methyl | 98 | 20 | 199 |
| 2, 4-D | 93 | 1.3 | 175 |
| Silvex, methyl | 98 | 8.3 | 196 |
| 2, 4, 5-T, methyl | 96 | 9.1 | 233 |
| Silvex | 114 | 7.9 | 196 |
| 2, 4, 5-T | 81 | 20 | 219 |
| 2, 4-DB, methyl | 92 | 3.2 | 101 |
| 2, 4-DB | 91 | 13 | 115 |
| Silvex-Pr | 103 | 13 | 114 |

n=3

Concentration of each pesticide spiked : 0.4 μ g / ml

Table 5. Typical Calibration Equations of Triazines and Phenoxyalkanoic Acid Esters.

| Compound | $Y = aX + b^*$ | | | Concentration Range** ng / ml | Detection Limit** ng / ml |
|------------------|--------------------|---------------------|-------|----------------------------------|------------------------------|
| | a | b | r | | |
| Simazine | 3.88×10^4 | -1.47×10^4 | 0.999 | 0.5~5.0 | 0.5 |
| Prometone | 2.21×10^4 | -0.60×10^4 | 0.997 | 0.5~5.0 | 0.5 |
| Atrazine | 5.95×10^4 | -1.71×10^4 | 0.997 | 0.5~5.0 | 0.5 |
| Propazine | 4.44×10^4 | -1.17×10^4 | 0.998 | 0.5~5.0 | 0.5 |
| Ametryn | 2.48×10^4 | -0.55×10^4 | 0.997 | 0.5~5.0 | 0.5 |
| Prometryn | 2.55×10^4 | -0.95×10^4 | 1.000 | 0.5~5.0 | 0.5 |
| Terbutryn | 3.15×10^4 | -0.92×10^4 | 0.999 | 0.5~5.0 | 0.5 |
| 2, 4-D methyl | 6.75×10^4 | -0.81×10^4 | 0.992 | 0.5~5.0 | 0.5 |
| 2, 4-D ethyl | 2.34×10^4 | -0.02×10^4 | 0.998 | 1.0~5.0 | 1.0 |
| Silvex methyl | 7.41×10^4 | -0.83×10^4 | 0.990 | 0.5~5.0 | 0.5 |
| 2, 4, 5-T methyl | 4.72×10^4 | $+0.23 \times 10^4$ | 0.996 | 0.2~5.0 | 0.2 |
| Silvex ethyl | 5.89×10^4 | -1.55×10^4 | 0.999 | 0.5~5.0 | 0.5 |
| 2, 4, 5-T ethyl | 1.36×10^4 | -26.7 | 1.000 | 0.2~5.0 | 0.2 |
| 2, 4-DB methyl | 2.31×10^4 | -2.91×10^4 | 0.996 | 0.2~5.0 | 0.2 |
| 2, 4-DB ethyl | 1.30×10^4 | -1.95×10^4 | 0.994 | 0.5~5.0 | 0.5 |
| Silvex-Pr | 8290 | -1370 | 0.998 | 0.5~5.0 | 0.5 |

* Y : Peak Area Counts.

X : Concentration, ng / ml

r : Correlation Coefficient.

** For 100ml Water Sample.