

Liquid Liquid Extraction-GC/MS에 의한 항산화제(BHA, BHT) 및 살충제(Fenvalerate, Allethrin)의 동시분석

이재희[†] · 배준현[‡] · 강준길* · 김연두

충남대학교 자연과학대학, 화학과

[†]한국수자원공사

[‡]안양대학교 환경공학과

(2003. 8. 18 접수)

Simultaneous Determination of Antioxidant(BHA, BHT) and Insecticide(Fenvalerate, Allethrin) by Liquid Liquid Extraction-GC/MS

Jae-Hee Lee[†], Jun-Hyun Bae[‡], Jun-Gill Kang*, and Youn-Doo Kim

Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

[†]Korea Water Resources Corporation, Daejeon 305-730, Korea

[‡]Department of Environmental Engineering, Anyang University, Kyungki-Do 430-714, Korea

(Received August 18, 2003)

요 약. LLE-GC/MS법을 사용하여 내분비계 교란물질로 추정되는 항산화제 및 살충제를 동시에 분석할 수 있는 방법을 고안하였다. 본 연구에서 사용한 항산화제는 butylated hydroxy anisole(BHA) 및 butylated hydroxy toluene(BHT)이고, 살충제는 allethrin 및 fenvalerate이었다. 표준시료에 대한 분석결과에서 검출한계(LOD)는 0.071~0.159 ng/ml이었으며, 이 때 상대표준편차는(%RSD)는 1.41~5.34이었다. 한강, 금강, 낙동강 및 섬진강 수계 중에서 이들 화합물들은 검출되지 않았다. 합성한 시료의 경우, 검출한계(LOD)는 0.051~0.132 ng/ml이었으며, 이 때 상대표준편차(%RSD)는 6.39~13.4% 이었다.

주제어: 액체 액체 추출, 항산화제, 살충제

ABSTRACT. A procedure based on liquid liquid extraction(LLE)-GC/MS has been developed for the simultaneous analysis of antioxidants and insecticides known as endocrine disrupters. The endocrine disrupters investigated in this study are butylated hydroxy anisole(BHA) and butylated hydroxy toluene(BHT), and the insecticides are allethrin and fenvalerate. The limit of detection(LOD) was 0.071~0.159 ng/ml with RSD of 1.41~5.34% for the standard sample. From water reservoir of Han river, Geum river, Nakdong river and Sumjin river, these compounds were not detected. For the synthesized sample, the LOD is 0.051~0.132 ng/ml with RSD of 6.39~13.4%.

Keywords: Liquid Liquid Extraction, Antioxidant, Insecticide

서 론

대기나 수질을 통하여 사람이나 동물의 체내에 유입 되면 그 작용이 호르몬과 유사하다고 하여 환경호르몬 이라고도 불려지고 있는 내분비계 교란물질(endocrine

disrupters)은 적은 양일지라도 내분비계의 정상적인 기능을 방해하거나 교란시킨다. 내분비계 교란물질로 추정되는 것은 각종 산업용 원료물질, 플라스틱 가소제, 살충제, 항산화제, 유기금속류, 식물성 및 합성 estrogen 류, 식품첨가제, polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDDS),

polychlorinated dibenzo furans(PCDFS) 등과 같이 우리들의 주변에 널리 노출되어 있다. 이러한 물질들은 대개 벤젠고리가 있고, 기름에 녹는 성질로 체내의 지방질에 축적되며, 생물학적 활성이 커서 극소량으로도 인체에 큰 영향을 미치기 때문에 이들의 검출 및 분석이 쉽지 않은 편이다.

최근, 내분비계 교란물질들의 분석동향을 보면, 1991년, 미국의 화학자 Eichelberger 등은 음용수중 유기물질을 분석하는데 liquid solid extraction-GC/MS법을 이용하였고, 1994년, Pang 등은 과일이나 야채에 잔류하는 pyrethroid를 분석하는데 capillary column-GC법과 packed column-GC법을 비교 적용하였다.^{1,3} 또한, 1995년 Munch는 음용수중에 유기질을 분석하는데 liquid solid extraction과 capillary column-GC/MS법을 이용하였다.⁴ 1997년, Tena 등은 로즈마리에서 항산화제를 추출하는데 supercritical fluid extraction(SFE)법을 이용하였고 1998년, Ramesh 등은 야채기름이나 버터 중에서 pyrethroid를 분석하는데 GC/electron capture detector(ECD)를 사용하였다.^{5,6} 2001년, Mikael Eriksson 등은 석탄산으로 오염된 토양 중 탄화수소를 분석하는데 solid phase microextraction(SPME)-GC/MS를 사용하였고, 2002년, Brito 등은 코코넛수 중에 잔류하는 살충제를 분석하는데 liquid liquid extraction(LLE)-GC와 solid phase extraction(SPE)-HPLC법을 사용하였다.^{7,8} 2002년, Brossa 등은 수질시료 중 내분비계 교란물질의 분석에 solid phase extraction-GC/MS법을 이용하였고,⁹ Petrovic 등은 수질 환경시료 중 내분비계 교란물질들을 분석하는데 MS법을 사용한 바 있다.¹⁰

전처리방법으로는 liquid liquid extraction(LLE),^{3,11} liquid solid extraction(LSE)⁴ 및 solid phase extraction(SPE) 등이 알려져 있지만,^{2,9,13} 항산화제 및 살충제 분석에는 대개의 논문에서 LLE법이 양호한 것으로 소개되어 있다. 특히, large volume injection(LVI)에 의한 LLE법은 농축효율에 대한 문제점을 보완해 준다.^{3,11}

본 연구에서는 체내에 유입시 내분비계 교란을 일으키는 물질로 추정되고 있는 2종의 항산화제, butylated hydroxy anisole(BHA) 및 butylated hydroxy toluene(BHT), 2종의 살충제, allethrin 및 fenvalerate을 LLE-GC/MS법으로 동시에 분석할 수 있는 방법을 개발하고자 하였다. 따라서, 이 물질들을 확인 및 분석하는데 수반되는 일련의 조건들을 추적하여 최적화 한 다음, 본 방법을 한강, 금강, 낙동강 및 섬진강의 원수와 합성시료 중에

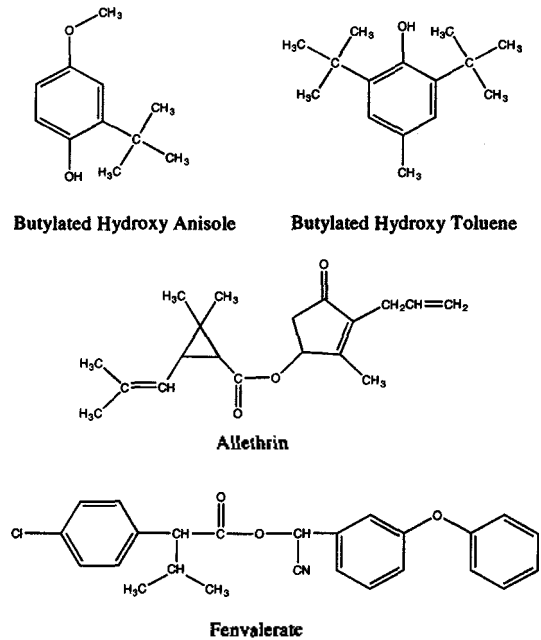


Fig. 1. Chemical structures of BHA, BHT, allethrin and fenvalerate used in this study.

적용함으로써 적합성 여부를 확인하였다. 표준물질로 사용된 BHA, BHT, allethrin 및 fenvalerate의 구조식은 Fig. 1에서 보는 바와 같다.

실험

소요 시약

BHA 및 BHT는 98% 순도의 Wako사 제품을, 그리고 allethrin 및 fenvalerate는 98% 순도의 Dr. Ehrenstorfer사 제품을 정제하지 않고 사용하였다. 용매로는 Wako사의 잔류농약시험용인 n-hexane 및 Merck사의 HPLC급 dichloromethane을 사용하였다. NaCl은 일본 Junsei사의 GR급 시약을 450 °C에서 4시간 회화시켜 유기물을 제거한 후 사용하였다.

BHA, BHT, allethrin 및 fenvalerate시약들을 n-hexane으로 희석하여, 각각 4.4, 3.2, 3.2 및 2.9 µg/mL되게 제조하였다. 내부 표준용액으로는 benzyl benzoate 원액(5,000 µg/ml in methanol) 50 µl를 J.T. Baker사의 HPLC급 methanol 10 mL로 희석하여 25 µg/mL되게 제조하였다. 증류수는 Water purification system(Milipore, USA)을 통과시켜 18.1 MΩ 이상의 증류수를 매 24시간 마다 교환하며 사용하였다.

Table 1. Injector operating condition for large volume injection

Time	Temp. (°C)	Rate (°C/min)	Split state	Split ratio	Column flow (ml/min)
0.00	80	-	on	100:1	0.1
0.75	280	200	off	off	1.2
3.00	280	-	on	20:1	1.2
20.00	280	-	on	20:1	1.2

기기 기구

Gas Chromatograph는 Varian의 CP 3800 GC로서 온도 프로그램이 가능하고, 전자유량제어용 injector가 장착되어 있다. 시료의 정량주입을 위해 Combi-Pal Autosampler (CTC analytics, Swiss)를 사용하였다. Capillary column은 Varian사의 CP Sil-8 CB로 길이가 30 m, 내경이 0.25 mm이다. Column의 고정상은 0.25 μ m 두께의 5% diphenyl과 95% polydimethylsiloxane으로 코팅되어 비극성이고 열에 안정하며, 방향족 화합물에 선택성이 있다. 이 column은 -50~320 °C 범위의 온도에서 사용이 가능하고, 사용할 때는 미리 300 °C에서 12시간 이상 가동하여 고정상 손실이 없도록 하였다.

본 실험에 사용된 injector의 조건과 oven의 온도는 Table 1 및 2에 나타나 있다.

Mass spectrometer는 ion trap 방식의 Varian Saturn 2200으로 0~650 Da 범위의 질량분석이 가능하고 electron impact ionization(EI)을 사용하여 물질을 확인한다. MS의 operation parameter 들은 Table 3과 같다.

그 외 사용된 유리 또는 teflon 재질의 기구들은 사용 전에 methanol로 세척한 후 fume hood에서 건조하여 사용하였다.

실험 방법

LLE에 의한 효율적인 농축을 위해 사용된 용매 n-hexane과 dichloromethane의 흡착능, 교반강도, 추출시간 및 첨가 염 등 전처리에 영향을 미치는 인자들에 대한 견출세기를 비교·검토하여 최대 값을 나타내는 조건

Table 2. Temperature programming for antioxidant and insecticide

Temp. (°C)	Rate (°C/min)	Hold (min)	Total (min)
50	-	2.00	2.00
80	8.0	3.00	8.75
300	10.0	8.25	40.00

Carrier gas: He (99.999%), Column flow: 1.2 ml/min(constant flow)

Table 3. Mass spectrometer operation parameters

Parameter	Value
Ionization Mode	E.I (70 eV) auto gain control
Temperature	220 °C for manifold, 240 °C for transfer line
Emission current	20 μ A
Scan rate	0.66 scans/sec
Filament delay	6 min
Threshold	10 count
Background mass	45 amu
Mass range	45-450 amu
Data acquisition time	40 min
Ion preparation	None
Maximum ionization time	25,000 μ sec
Target TIC	20,000 count

을 선정하였다. 농도를 단계별로 변경시켜 제조한 표준 용액 일정량을 분취하여 최적화된 LLE 조건에 따라 전처리하고, 조율된 GC/MS법에 의해 mass spectrum을 측정하였다. Mass spectrum을 통하여 물질별로 이온화와 fragmentation에 따른 특성을 규명하고, fragmentation ion에 의해 물질들을 확인한 후, 정량에 필요한 표준 검량선을 작성하였다.

확립된 본 방법을 한강, 금강, 낙동강 및 섬진강의 원수와 합성시료에 적용한다.

결과 및 고찰

전처리 조건

항산화제표준용액(BHA: 4.4 ng/10 mL 및 BHT: 3.2 ng/10 mL)과 살충제표준용액(allethrin: 3.2 및 fenvalerate: 2.9 ng/10 mL)을 각각 10 mL씩 분취하여 여러 개의 20 mL crimp seal cap vial에 넣고, 용매 2 mL를 첨가한 다음 teflon septa가 달린 cap으로 밀봉한 후 추출하였다. 추출시간은 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60 분으로 또, 교반강도는 900, 500 및 0 rpm으로 변경시켰다. 추출이 끝난 시료용액은 수층과 용매층이 완전히 분리되는 10분 후에 용매층 200 μ L를 취하여 GC로 injection하였다.

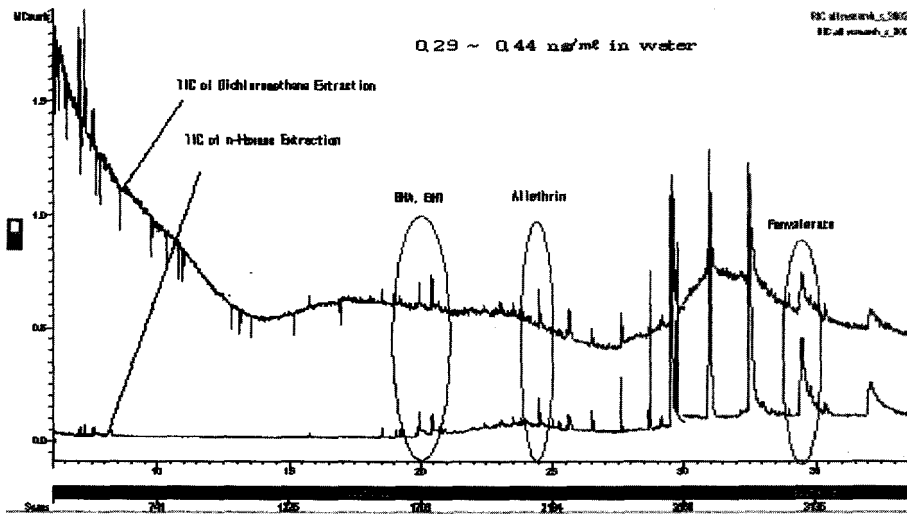


Fig. 2. Comparison of TIC of n-hexane extraction with TIC of dichloromethane extraction (BHA: 0.44 ng/mL, BHT: 0.32 ng/mL, allethrin: 0.32 ng/mL, fenvalerate: 0.29 ng/mL).

Fig. 2는 BHA, BHT, allethrin 그리고 fenvalerate 등의 농측을 위해 사용된 용매 n-hexane 및 dichloromethane 이 TIC 스펙트럼에 미치는 영향을 보여주고 있다. N-hexane의 경우, 비탕신의 세기는 50,000~100,000 count 범위였으나, dichloromethane의 경우는 최저 400,000에서 최고 1,800,000 count 까지 증가하였다. 이것은 dichloromethane 이 칼럼과 친화력이 더 강하여 칼럼 내에서 머무름 시간이 길어지고 이에 따라 peak의 꼬리 끌기 현상이 심해져 나타난 현상이다. 또한, n-hexane은 분자량이 86이며

주 peak는 m/z 57, 43에서 나타나고, dichloromethane의 분자량은 84이고 m/z 84, 49에서 주 peak가 나타나 scan range 45~450 Da의 범위에서는 상대적으로 n-hexane에 비해 높은 비탕신 세기를 나타내게 된다. 이때 측정된 S/N비를 보면 dichloromethane으로 추출한 경우는 13~27, n-hexane으로 추출한 경우는 32~46의 범위였다. 따라서 n-hexane으로 추출하는 것이 1.7~2.4배 높은 S/N비를 나타내므로 미량분석에 더 유리함을 알 수 있다. Fig. 3은 BHA, BHT, allethrin 및 fenvalerate 등

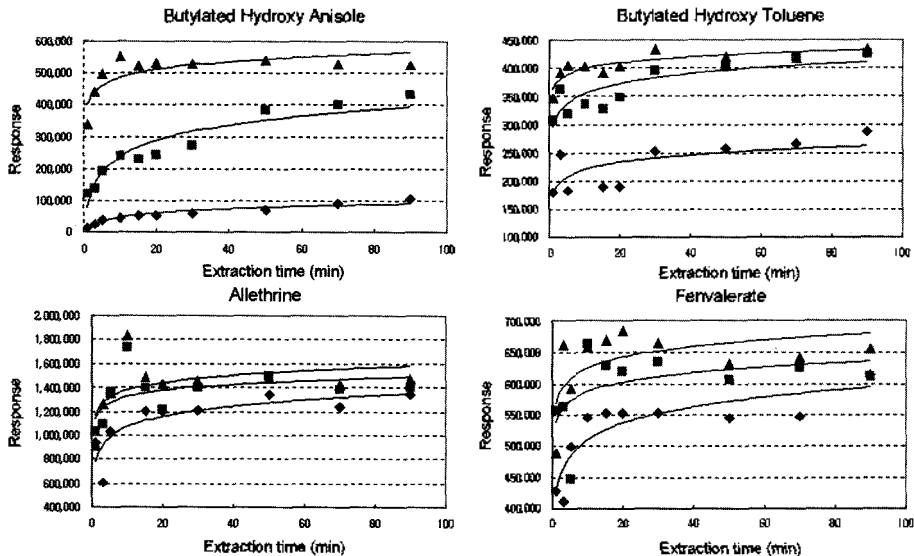


Fig. 3. Influence of shaking (◆: not shaking, ■: shaking at 500 rpm, ▲: shaking at 900 rpm) of sample on the extraction time profile (Y axis is detector response as peak area, X axis is adsorption time in minute).

Table 4. Recovery of each compound after liquid-liquid extraction

Solvent	Compound	Recovery(%)							
		1	2	3	4	5	6	7	average
n-hexane	BHA	95.5	89.7	99.6	95.2	98.1	91.4	88.0	93.9
	BHT	90.8	94.3	87.8	89.5	93.8	96.4	93.9	92.4
	Allethrin	95.9	91.7	91.5	90.7	97.8	93.2	87.7	92.6
	Fenvalerate	91.7	88.4	89.4	93.3	90.0	92.1	93.9	91.3
dichloro-methane	BHA	93.3	89.8	96.1	88.2	92.3	93.6	98.0	93.0
	BHT	98.8	91.9	94.8	88.8	89.5	99.6	89.0	93.2
	Allethrin	96.8	96.3	99.2	90.8	91.4	92.8	88.4	93.7
n-hexane-NaCl(5 g)	Fenvalerate	91.6	92.8	98.7	89.8	93.2	95.4	88.2	92.8
	BHA	99.3	92.8	98.3	97.8	89.1	89.9	88.5	93.7
	BHT	89.8	90.1	91.8	92.0	92.9	96.8	92.0	92.2
	Allethrin	96.8	92.9	92.9	95.8	94.9	97.5	96.4	95.3
	Fenvalerate	97.7	98.2	90.4	94.6	92.1	90.2	89.0	93.2

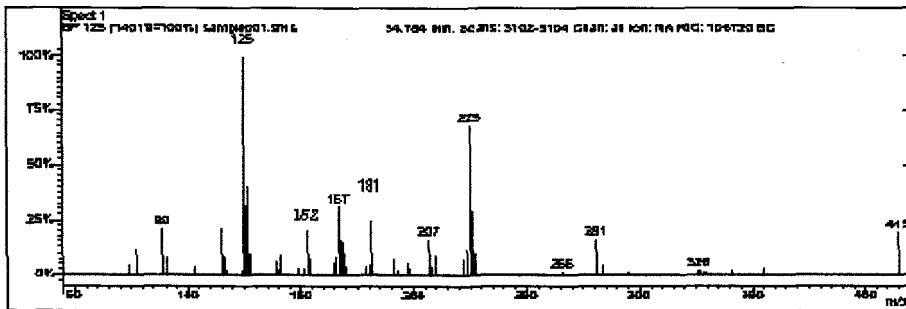


Fig. 4. E.I. mass spectrum of fenvalerate.

을 n-hexane으로 추출할 때, 교반강도 및 시간에 따른 영향을 보여주고 있다. 900 rpm에서 20분이면 충분할 것으로 생각된다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 n-hexane, dichloromethane 및 n-hexane-NaCl(5 g) 용매를 사용하여 BHA, BHT, allethrin 및 fenvalerate 추출 효율을 측정하였다. 평균 회수율을 Table 4에 요약하였다.

N-hexane 및 dichloromethane 용매에서의 회수율은 각각 91.3~93.9% 및 92.8~93.7%로 큰 차이는 없었다. 하지만 Fig. 2에서 보여주듯이 dichloromethane을 사용한 경우에는 용매 peak의 꼬리 끌기 현상이 나타났으며, 바탕선의 세기와 noise가 증가하였다. 또한, n-hexane-NaCl(5 g)에서는 92.2~95.3%로서 회수율에 약간의 증가가 있었다.

물질의 확인

Fenvalerate의 mass spectrum은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 m/z 125가 base peak이고, fenvalerate의 molecular weight peak인 m/z 419의 peak도 역시 관찰되었다. 또한, m/z 125의 생성 전단계인 m/z 167과 152 peak를

확인할 수 있었으며, 3-phenoxy benzyl group에 의한 m/z 225, 181 peak도 나타났으므로 이 자료들을 물질 확인의 정보로 활용할 수 있을 것이다. 이 실험 결과로부터 fenvalerate의 fragmentation ion들의 생성 메커니즘을 추론할 수 있으며, Fig. 5는 가능한 scheme을 보

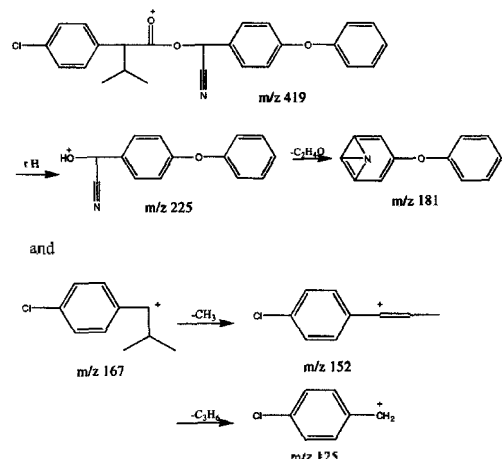


Fig. 5. Scheme for fragmentation of fenvalerate.

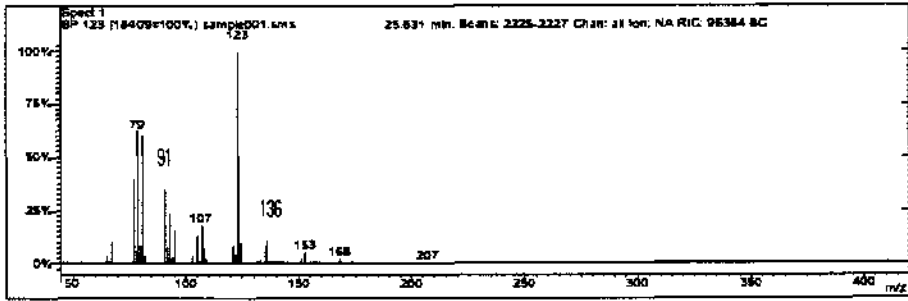


Fig. 6. E.I. mass spectrum of allethrin.

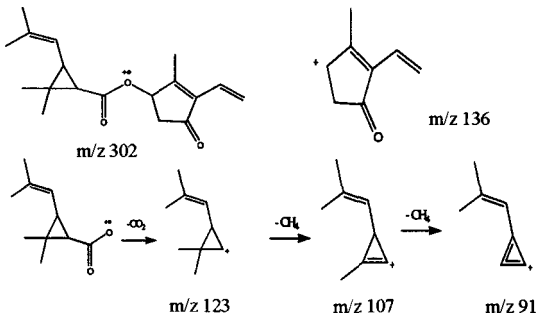


Fig. 7. Scheme for fragmentation of allethrin.

여주고 있다.

Allethrin의 mass spectrum은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 2,2-dimethyl-3-(2-methyl-1-propenyl) cyclopropane의 fragmentation에 의한 m/z 123가 base peak로, 그것으로부터 파생된 m/z 107과 91 peak를 mass spectrum

에서 확인되었다. 또한, 2-methyl-4-oxo-3-(2-propenyl)-2-cyclopenten의 fragmentation에 의한 m/z 136의 존재도 함께 확인할 수 있었으나, molecular weight peak인 m/z 303은 검출되지 않았다. Fig. 7은 allethrin의 fragmentation ion들의 가능한 생성 메커니즘을 보여주고 있다.

BHA는 molecular weight peak인 m/z 180과 $[-CH_3]$ 가 이탈되어 생성된 m/z 165, $[CO]$ 가 이탈되고 benzene 고리가 재배열되어 생성된 m/z 137 peak가 주 mass spectrum으로 나타났고, BHT는 molecular weight peak인 m/z 220 외에 $[-CH_3]$ 가 이탈된 m/z 205가 주 mass spectrum으로 확인되었다. 이 두 물질은 구조가 비교적 간단하여 다른 물질에 비해 단순한 fragmentation 특성을 나타내었다. Fig. 8 및 9는 이 두 물질에 대한 mass spectrum과 fragmentation ion들의 가능한 생성 메커니

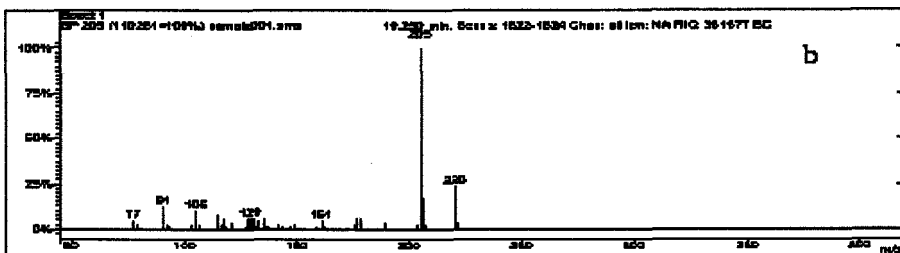
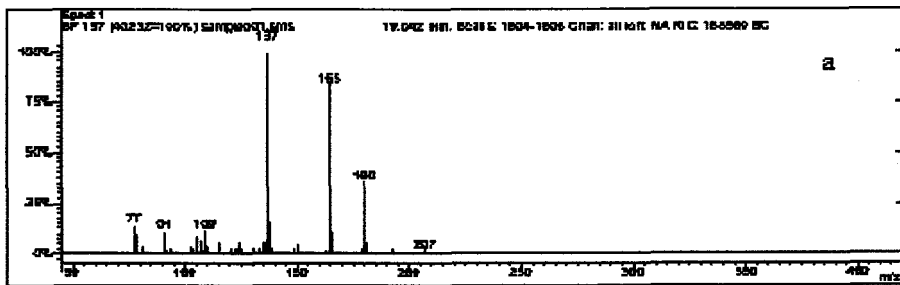


Fig. 8. E.I. mass spectrum of BHA (a) and BHT (b).

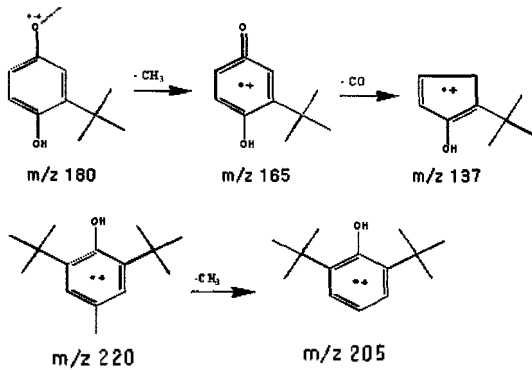


Fig. 9. Scheme for fragmentation of BHA and BHT.

증을 각각 보여주고 있다.

동일한 실험 조건에서 BHA, BHT, allethrin 및 fenvalerate 4가지 화합물의 혼합용액의 TIC chromatogram을 측정하였다. Fig. 10(a)는 4가지 화합물을 분석하여 얻은 total ion count(TIC) chromatogram 이고, (b)는 TIC중 BHA의 특성 ion인 m/z 137과 180만을 추출하여 얻은 extracted ion chromatogram(XIC)이다. 마찬가지로 Fig. 10(c)는 BHT의 특성 ion인 m/z 205와 220을, (d)는 allethrin의 특성 ion인 m/z 123을, 그리고 (e)는 fenvalerate의 특성 ion인 m/z 125와 419만을 추출하여 얻은 XIC이다. TIC에 비해 XIC는 조금 더 명확한 분석 결과를 보여주고 있다.

검출한계 및 표준 검량선

검출한계 측정을 위해 표준시료를 10배 희석하여 각각 5회씩 반복하여 측정하였고, 이들 각각에 대한 평균값과 표준편차를 구하여 이를 토대로 검출한계(Limit of Detection)를 구하였다. Table 5에 요약한 바와 같이, 상대표준편차는(%RSD)는 1.41~5.34이며, 검출한계(LOD)는 0.071~0.159 ng/mL이었다.

항산화제(BHA, BHT) 및 살충제(fenvalerate, allethrin)의 농도를 단계별로 변경하여 제조한 표준용액(3~18

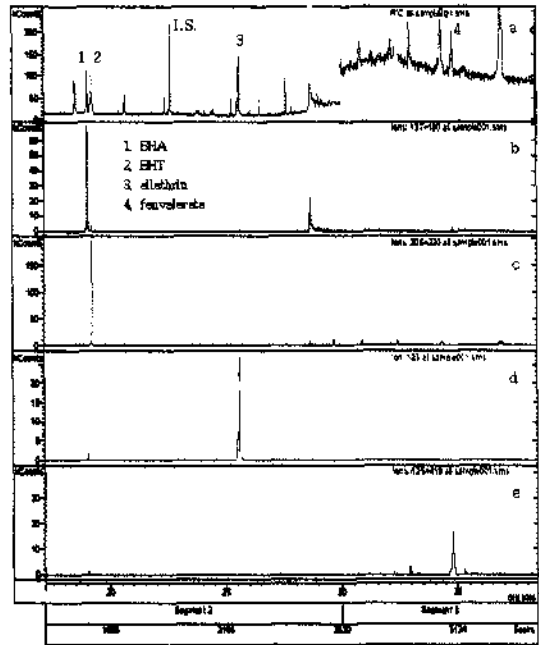


Fig. 10. Chromatograms of BHA, BHT, allethrin, fenvalerate. (a) total ion count (TIC) chromatogram, (b) extracted ion chromatogram m/z 137+180 for BHA, (c) extracted ion chromatogram m/z 205+220 for BHT, (d) extracted ion chromatogram m/z 123 for allethrin and (e) extracted ion chromatogram m/z 125+419 for fenvalerate.

ng/10 mL)을 각각 10 mL씩 취하여 20 mL crimp seal cap vial에 넣고, n-hexane 2 mL를 첨가한 다음 teflon septa가 달린 cap으로 밀봉하고 900 rpm에서 20분 동안 추출하였다. 10분 동안 정지시킨 후 용매총 200 μ L를 취하여 GC로 injection하였다.

조절된 GC 및 MS의 조건에 따라 분석한 결과로부터 작성된 검량선은 Fig. 11 및 12에서 보는 바와 같이 직선성을 나타내고 있다.

시료분석

낙동강(6곳), 섬진강(5곳), 한강(6곳) 및 금강(3곳)의

Table 5. Detection limit of BHA, BHT, allethrin and fenvalerate

Compounds	Measurement number					mean (ng/mL)	SD (ng/mL)	LOD* (ng/mL)
	1	2	3	4	5			
Butylate hydroxy anisole	0.426	0.434	0.472	0.505	0.511	0.470	0.039	0.118
Butylate hydroxy toluene	0.334	0.352	0.272	0.293	0.295	0.309	0.033	0.098
Allethrin	0.314	0.414	0.403	0.303	0.321	0.351	0.053	0.159
Fenvalerate	0.275	0.280	0.230	0.240	0.278	0.261	0.024	0.071

*LOD is computed as 3 times SD.

Calibration Curves Report

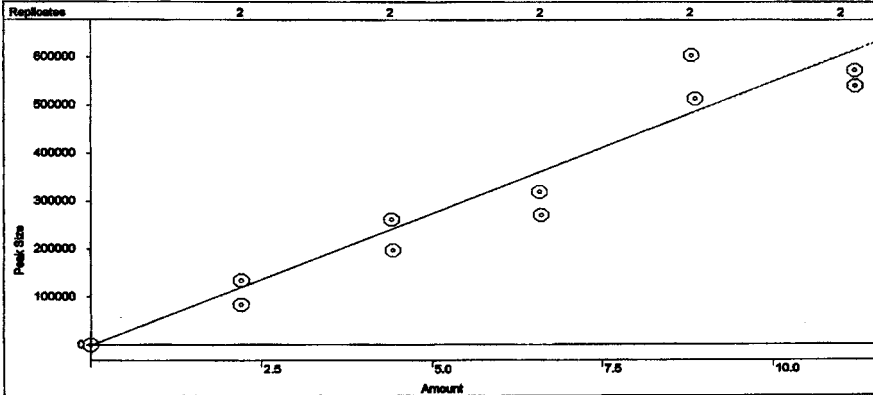
Page 1 - 2002-10-09 11:45

Method:	c:\astumwa\method\fenvalerate-ly-econ-middle-1.mth	Last Calibration:	2002-10-09 9:48
Recall Method:	c:\... fenvalera	Cmpd. Table Updated:	2002-10-09 11:39
Sample List:	N/A	Detector:	2000 Mass Spec
Sequence:	N/A	Workstation Version:	Version 9.91
Setup:	GC/MS Workstation	Calibration Type:	External Standard Analysis
Peak Measurement:	Area		

Butylated Hydroxyanisole

Curve Fit: Linear, Origin: Include (Edited), Weight: 1/nX2
 $y = +5.508152e+4x - 1591.997861$

Resp. Fact. RSD: 24.83%
 Coeff. Det.(r2): 0.902952



Butylated Hydroxytoluene

Curve Fit: Linear, Origin: Include (Edited), Weight: 1/nX2
 $y = +1.846304e+5x - 2.079388e+4$

Resp. Fact. RSD: 35.28%
 Coeff. Det.(r2): 0.960681

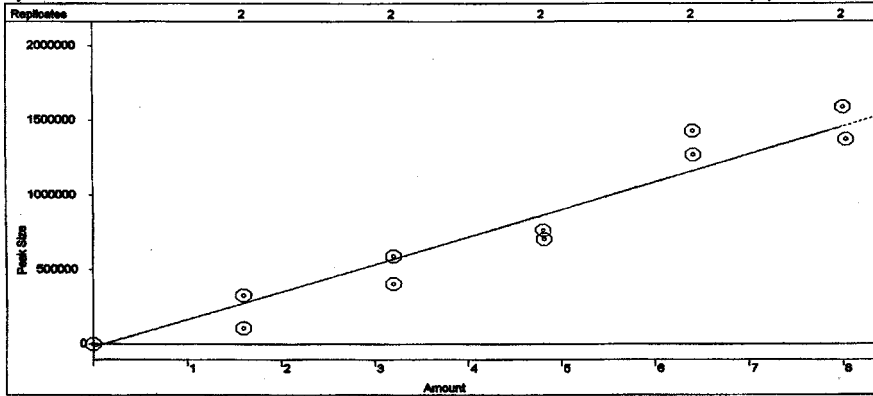


Fig. 11. Calibration curves of BHA and BHT.

정수장에서 채수한 원수시료를 대상으로 BHA, BHT, allethrin 및 fenvalerate을 분석 하였다. 그러나, 4대 강 어디에서도 BHA, BHT, allethrin 및 fenvalerate는 검출 되지 않았다. 본 방법의 적합성 여부를 확인코자 다음과 같이 합성시료를 제조하였다. 즉, 금강의 정수장에서 채수한 원수시료를 1주일 간 정지하고 그 상등액에 BHA, BHT, allethrin 및 fenvalerate을 각각 0.440, 0.320, 0.320 및 0.290 ng/mL을 가하였다. Fig. 13은 합성 시료와 낙동강에서 채취한 시료의 TIC chromatogram을 보여주고 있다. 각 시료로부터 관찰된 37 min에서 어떠한 피크도 확인되지 않았다. 제조한 합성시료에 본

방법을 5회 반복하여 분석한 결과를 Table 6에 요약하였다. 합성시료의 이론치와 실험치 간의 오차는 +3.18~8.28% 범위였다. 또한, 각 물질들의 상대표준편차(%RSD, σ)는 6.39~13.4% 범위였으며, 3 σ 로부터 산출된 검출한계는 0.051~0.132 ng/mL 이었다.

결 론

Liquid-liquid extraction(LLE)에 의한 BHA, BHT, allethrin 및 fenvalerate 등의 전처리 실험에서, 900 rpm 교반으로, 20분 동안에 n-hexane 용매에 의해 거의 90% 이상

Calibration Curves Report

Page 2 - 2002-10-09 11:41

Method:	c:\atumw\method\fenvalerate-ht-econ-middle-1.mth	Last Calibration:	2002-10-09 9:48
Recalc Method:	c:\... fenvalera	Compd. Table Updated:	2002-10-09 11:39
Sample List:	N/A	Detector:	2000 Mass Spec
Sequence:	N/A	Workstation Version:	Version 5.51
Setup:	Return GC/MS Workstation	Calibration Type:	External Standard Analysis
Peak Measurement:	Area		

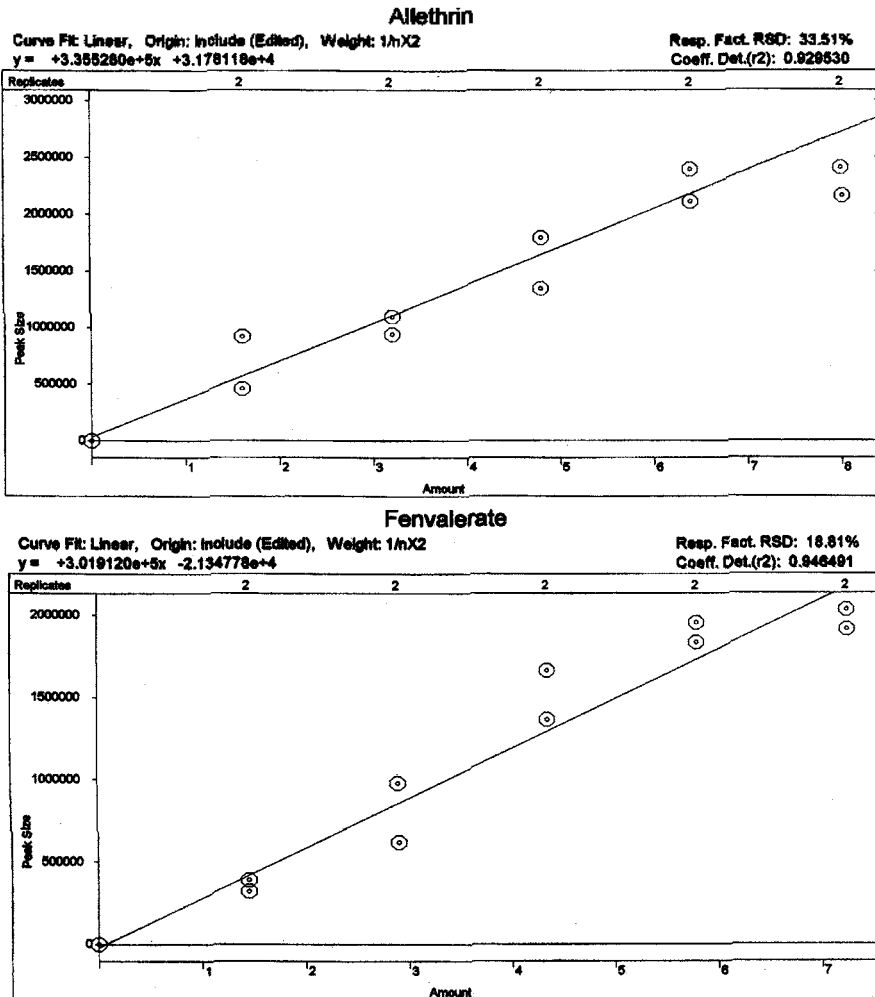


Fig. 12. Calibration curves of allethrin and fenvalerate.

이 추출되었다. 추출용매가 n-hexane과 유사한 용매로 dichloromethane이 있지만 이것은 칼럼과의 친화력이 강하여 칼럼 내 머무름시간이 길어서 peak의 꼬리잡기 현상과 noise가 나타났다. Mass spectrum을 통해 확인한 결과, 각 물질별 fragmentation ion의 m/z은 다음과 같다: BHA; 137, 165, 180, BHT; 205, 220, allethrin; 91, 107, 123, 136, fenvalerate; 125, 152, 167, 181, 225, 419. 각 물질별 검량곡선은 linearity coefficient가 0.903~

0.961로 직선성을 잘 나타내고 있어 BHA, BHT, allethrin 및 fenvalerate 등의 동시분석이 가능하였다.

본 LLE-GC/MS법을 낙동강, 섬진강, 한강 및 금강의 정수장에서 채수한 원수시료에 적용시켜 본 결과 BHA, BHT, allethrin 및 fenvalerate는 어느 시료에서도 검출되지 않았다. BHA, BHT, allethrin 및 fenvalerate의 표준용액 일정량을 금강의 원수시료에 가하여 제조한 합성시료를 본 방법에 적용시킨 결과, 이론치와 실험치

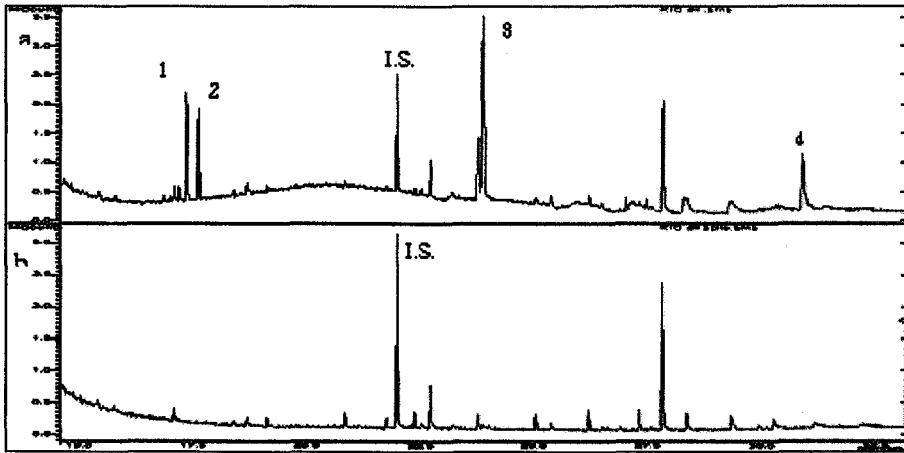


Fig. 13. TIC chromatograms of the synthetic sample (upper) and a real sample at Nakdong treat.

Table 6. Analysis of BHA, BHT, allethrin and fenvalerate in the synthetic sample

Compound	Measurement Number					Mean ng/ml	SD ng/ml	RSD %	Theor. ng/ml	Exper. ng/ml	Devia. %
	1	2	3	4	5						
BHA	0.426	0.434	0.432	0.505	0.472	0.454	0.034	7.49	0.440	0.454	+3.18
BHT	0.334	0.352	0.273	0.295	0.296	0.310	0.032	10.3	0.320	0.310	-3.13
Allethrin	0.314	0.403	0.303	0.293	0.334	0.329	0.044	13.4	0.320	0.329	+2.81
Fenvalerate	0.275	0.280	0.258	0.241	0.278	0.266	0.017	6.39	0.290	0.266	-8.28

간에는 +3.18~ -8.28% 범위의 오차가 발생하였다. 또한, 각 물질들의 상대표준편차(%RSD)는 6.39~13.4% 이고, 3 σ 로부터 산출된 검출한계(LOD)는 0.051~0.132 ng/mL 이었다.

본 분석방법은 신속성이 있어 앞으로 다양한 환경에서의 수질 분석에 기여할 것으로 기대된다.

인용문헌

- Eichelberger, J. W.; Behymer, T. D.; Budde, W. L. *Determination of organic compounds in drinking water by LSE and capillary column GC/MS*, Revision 2.2-EPA EMSL-Ci, May 1991.
- Pang, G. F.; Fan, C. L.; Chao, Y. Z.; Zhao, T. S. *J. Chromatogr.* **1994**, *667*, 348.
- Pang, G. F.; Fan, C. L.; Chao, Y. Z.; Zhao, T. S. *J. AOAC Inter.* **1994**, *77*, 738.
- Munch, J. W. *Determination of organic compounds in drinking water by liquid solid extraction and capillary column GC/MS*, National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, 1995.
- Tena, M. T.; Valcarcel, M.; Hidalgo, P. J.; Ubers, J. L. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 521.
- Ramesh, A.; Balasubramanian, M. *Analyst*, **1998**, *123*, 1799.
- Eriksson, M.; Faldt, J.; Dalhammar, G.; Borg-Karlson, A. K. *Chemospher.* **2001**, *44*, 1641.
- Brito, N. M.; Navickiene, S.; Polese, L.; Jardim, E. F. G.; Abakerli, R. B.; Ribero, M. L. *J. Chromatogr. A*, **2002**, *957*, 201.
- Brossa, L.; Marcé, R. M.; Borrull, F.; Pocurull, E. *J. Chromatogr. A*. **2002**, *963*, 287.
- Petrovic, M.; Eljarrat, E.; de Alda, M. J. L.; Barcelo, D. *J. Chromatogr. A*. **2002**, *974*, 23.
- Kambia, K.; Dine, T.; Gressier, B.; Germe, A.-F.; Luyckx, M.; Burnet, C.; Michaud, L.; Gottrand, F. *Biomed. Sci. Appl.* **2001**, *755*, 297.
- Ramesh, A.; Balasubramanian, M. *Analyst* **1998**, *123*, 1799.
- Jara, S.; Lysebo, C.; Greibrokk, T.; Lundanes, E. *Anal. Chimica Acta* **2000**, *407*, 165.