

산성 제초제류의 TFE/TFAA 유도체화 방법에 대한 실험실간 정도관리

표희수* · 박송자 · 이강진¹ · 홍종기² · 신호상³

한국과학기술연구원, 생체대사연구센터, ¹웅진코웨이(주) 수질분석센터

²경희대학교 약학과, ³공주대학교 환경과학과

요약 : 환경시료 중에 포함되어 있는 미량 산성농약을 분석하기 위하여 유도체화방법으로 TFE/TFAA를 사용하였으며, 물시료 분석에 있어 기존 U.S. EPA 혹은 일본의 SPEED 98 방법보다 시료량은 최대 1/5로 줄이고 검출한계는 최대 10배 이상 증가되는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 보다 신뢰도 높은 표준분석법을 만들기 위해서 자체 정도관리 실험과 더불어 외부 연구기관에 의한 정도관리를 수행하였다. 정도관리 실험은 동일 조건에서 시료를 분석함으로써 검량선 작성 및 기저 농도에서의 정밀도와 정확도를 조사하였고, 그 결과 0.1 - 10 ppb 농도 범위에서 직선성 0.99 이상의 검량선을 얻을 수 있었으며, 각 실험실의 내부 정도관리 값은 정확도 -20.5 ~ 12.2 bias %와 정밀도는 0.55 - 24.48 %로 나타났으며, 실험실간 정확도는 -6.66 - 0.80 bias %와 정밀도는 1.92 - 13.86 %로 매우 우수한 결과를 나타내었다.(2005년 2월 22일 접수, 2005년 6월 24일 수리)

색인어 : 산성제초제, 유도체화, 실험실간 정도관리.

서론

대표적인 산성농약류인 2,4-D와 2,4,5-T는 내분비계 장애물질 중의 하나로 알려져 있으며, 2,4-D는 생분해(biodegradation)에 의해 2,4-dichlorophenol로 변하는 것으로 알려져 있다(Philips, 1988). 이들 chlorophenoxy acid 류는 제초제로 폭넓게 사용되었으며(Royal, 1991), 지금도 세계 여러 나라에서 사용되고 있는 농약이다. 음용수 중 WHO 기준치는 2,4-D가 30 ppb, MCPA가 2 ppb 그리고 2,4,5-T가 9 ppb로 규제되어 있으며, EPA의 MCL은 2,4-D가 70 ppb로, picloram이 500 ppb로 규제되어 있다. 특히 chlorophenoxy acid 류는 현재 IARC에서 2B군으로 분류되어 있다(IARC, 1987). 그 중 2,4-D는 1970년대 초반부터 1980년대 중반까지 캐나다에서 음용수를 분석한 결과 총 805개의 시료 중 52개의 시료에서 최고 29 ppb로 검출된바 있다(Hiebsch, 1988).

Rat을 사용한 동물 실험결과 2,4-D의 LD₅₀ 값이 각각 420에서 840 ppm(Gorzinski 등, 1987), 2,4,5-T가 300 ppm(NIOSH, 1978) 정도이다. 또한 경구 투여한 후 체내 분포를 검사한 결과 투여 후 3시간 후에 혈중 최고 농도를 나타냈으며, 신장과 간장, 비장, 폐 등 신체 장기 내에 골고루 분포함을 보였다(WHO,

1971; WHO, 1976).

이러한 산성농약류의 분석법이 여러 가지 알려져 있으며 HPLC (high performance liquid chromatography) 와(Rimmer 등, 1996; Wintersteiger 등, 1999) GC/ECD (electron-capture detector) (Vink와 van der Poll, 1996)를 이용한 방법 등이 대표적이다. 극성인 산성농약을 GC로 분석하기 위하여 디아조메탄 (diazomethane)이나 트리메틸설포니움하이드록시드 (trimethylsulfonium hydroxide)등을 이용하여 methyl 유도체화하여 검출하는 방법이 사용되었으나, 이 방법에 의해 유도체화된 구조와 자연계에서 산성 제초제의 분해 또는 대사중에 생성되는 methyl ester기의 구조적 차이가 없어 이들을 정량할 경우 각각을 구분하여 정량하지 못하고 산성 제초제와 이들의 methyl ester 형태의 총량으로 정량하고 있다. 엄밀히 자연계에 존재하는 산성농약과 그들의 methyl ester들은 독성 및 인체 노출 경로가 다르기 때문에 이들을 동시에 총량으로 정량하는 방법은 올바른 농도 측정법이라 할 수 없다. 따라서 본 연구실에서는 산성 농약과 그들의 ester 형태를 구분하여 정량할 수 있으며 검출한계를 더 낮출 수 있는 TFAA와 TFE의 유도체 방법을 개발하여 사용하였다. 이 방법을 사용한 환경 중의 물시료 분석에 있어 기존 US EPA 혹은 일본의 SPEED 98 방법보다 시료량은 최대 1/5로 줄이고 검출한계는 최대 10배 이상 증

* 연락처

가되는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 산성 제초제의 TFE 유도체물은 자연계에 존재하지 않는 형태로서 기존의 methyl ester와는 확연히 구분되고 정량도 각각 할 수 있는 장점이 있다.

이와 같이 TFE/TFAA 유도체 방법에 의한 산성 제초제류의 정량법이 환경 분석에서 활용 빈도가 높아짐에 따라 본 연구실에서 제안한 분석법에 대한 외부 연구기관과의 공동 연구에 의한 분석법 정도관리의 필요성이 제기되어 이번 연구에서는 본 실험실에서 개발된 산성 제초제류에 대한 다른 실험실내 (intra-lab) 및 실험실간 (inter-lab) 정도관리를 수행함으로써 산성제초제 8종에 대한 method verification data를 얻고자 하였다. 본 실험에서는 환경시료 중에 포함되어 있는 산성농약을 효율적으로 분석하기 위하여 액체-액체 추출법으로 전처리한 후 GC/MSD를 이용하여 분석하였으며, 유도체화방법으로 TFE/TFAA를 사용하였다.

재 료

표준 시약

본 연구에서 사용된 산성제초제 2,4-D, 2,4-DB, Dicamba, Dichloroprop, Fenoprop, MCPA, Mecoprop, 2,4,5-T와 내부표준물질인 2,4-Dichlorophenyl-acetic acid와 참고표준물질인 Phenanthrene-d₁₀은 Aldrich사 (St. Louis, MO, USA)에서 표준물질을 구입하였으며, diethyl ether, 메탄올은 Merck사 (Darmstadt, Germany)의 잔류농약 분석용을 구입하여 사용하였다. 표준 용액은 10 mg을 10 mL MeOH에 녹여 1000 ppm stock solution을 만들었고, 필요에 따라 이 표준용액을 희석하여 사용하였다. 증류수는 Milli-Q 및 Milli-RO system을 통과한 3차 증류수를 사용하였다. 무수황산 나트륨과 수산화나트륨은 Baker 사 (Phillipsburg, NS, USA)의 특급시약을 구입하여 사용하였다. 유도체화시약인 TFAA (trifluoroacetic anhydride)와 TFE (Trifluoroethanol)은 Aldrich사 (St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 원액을 그대로 사용하였다. 실험에 사용된 표준용액은 다음과 같이 제조하여 각 실험실에 배분하여 사용하였다.

1) Standard stock solution (200 ppm)

0.2 mg/mL in MeOH (200 ppm)

2) 1st working solution (10 ppm)

stock solution 0.5 mL에 methanol 9.5 mL를 가하여 20배 희석하여 10 ppm 되게 한다.

3) 2nd working solution (1 ppm)

1st working sol. 1 mL에 methanol 9 mL를 가하여 10배 희석하여 1 ppm 되게 하여 물에 spike할 때 사용한다.

4) ISTD working solution (2,4-Dichlorophenyl acetic acid)

100 ppm 용액을 100배 희석하여 1 ppm 용액으로 만든 후 물에 spike 할 때 사용한다

5) Reference standard (Phenanthrene d₁₀)

10 ppm 용액을 ethylacetate에 100배로 묽혀 0.1 ppm 용액으로 만들어 사용한다.

분석기기 및 기기조건

본 연구에서 사용된 기기는 기관 별로 다소 차이는 있으나 주로 GC/MSD는 Hewlett-Packard 사의 HP5890 series II plus GC와 5972 series mass selective detector (혹은 HP6890 GC/HP 5973N MSD와 Varian GC/ITD))를 direct inlet으로 연결하여 사용하였다.

표준 혼합용액을 mass range 50 - 600 amu 로 Table 1에 나타난 oven temperature program에 따라서 각 물질의 질량 스펙트럼을 확인하여 특성 이온을 선택하였다. 선택된 이온과 각 물질의 머무른 시간에 따른 이온 선택 분석법(selected ion monitoring mode)을 작성하여 표 1과 같은 GC/MSD/SIM 조건을 확립하였다. 분석된 자료는 본 실험실에서 작성된 macro program을 사용하여 trifluoroethyl기로 치환된 8종의 산성제초제의 정성 및 정량을 자동화하여 출력하였다.

실험방법

본 method validation에 참여한 연구소는 본 실험실을 비롯하여 산·학·연에서 대표적으로 한 기관씩 선택하여 수행하였다. 산업체로는 공인 먹는 물 검사기관인 웅진코웨이 수질분석센터, 학교기관으로는 공주대학교 약물남용연구소와 연구기관으로는 한국기초과학지원연구원 유해물질분석팀에서 본 연구에 참여하여 동일 농도 범위에서의 검량선 작성, 검출한계 측정 및 기지 농도에서의 정밀도 (precision)와 정확도 (accuracy)를 조사하였고, 각 기관의 분석 결과를 취합하여 실험실간 분석 편차를 조사하고자 하였다.

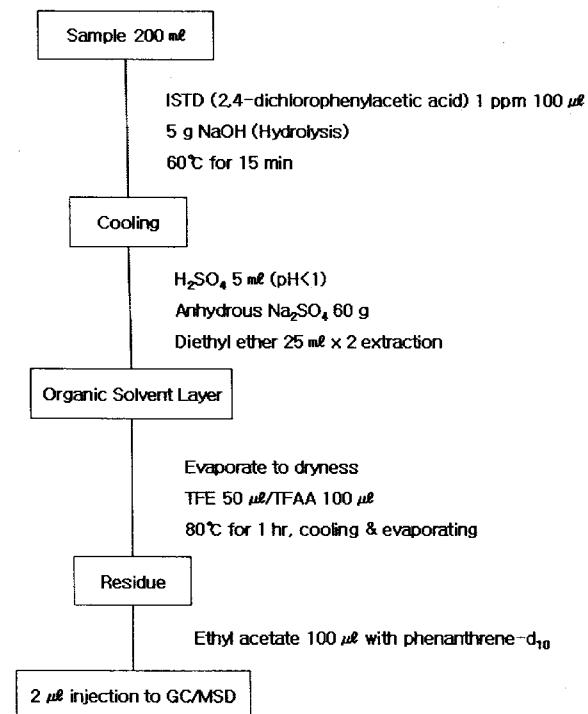
각 기관에서 사용된 분석방법은 KIST에서 제시한 시료량, 분석 농도, 추출방법, 반응온도, 반응시간 등을 통일하여 사용하였다. 수질시료 부피는 200 mL로 통일하였으며, 시료농도는 고농도 (5 ppb in 200 mL

Table 1. GC/MS operation conditions for derivatized acidic herbicides

		Condition			
GC	· Column	5% phenylmethyl polysiloxane capillary column Ultra-2 , 25 m × 0.2 mm I.D. × 0.33 μm			
	· Carrier gas	He (99.9999%) at 1.0 mL/min			
	· Injection port temp.	280°C			
	· Injection mode	splitless			
	· Run Time	16.0 min			
	· Oven temp. programing	initial	rate	final	
		100°C 0min	10°C/min	220°C	0min
			20°C/min	300°C	0min
MS	· Transferline temp.	280°C			
	· Ionization mode	Electron impact (EI)			
	· Electron energy	70 eV			
	· Analyzer	Quadrupole			
	· Detection mode	Selected Ion Monitoring (SIM) : Solvent delay : 3.0 min			
		Time (min)	Selected ion(m/z)		
		3.0	302, 203, 188, 296, 161, 141, 159, 169, 286, 304, 298		
		7.0	282, 284, 141, 125, 316, 318, 189, 162		
		7.4	302, 304, 161, 175, 350, 196, 198, 223, 162, 141		
		8.6	336, 209, 195, 338, 169, 330, 332, 127		
		10.0	188, 94		

of water : 1st working solution (10 ppm 용액) 100 μL 를 물 200 ml에 spike 하여 5 ppb spiked water 시료를 만들어 사용)와 저농도 (0.5 ppb in 200 mL of water : 2nd working solution (1 ppm 용액) 100 μL를 물 200

mL에 spike하여 0.5 ppb spiked water를 만들어 사용)에 대해서 수행하였고 추출방법은 scheme 1에 나타낸 액체-액체 추출법을 사용하였다. 증류수 200 mL를 취하여 필요한 농도로 표준용액을 spike하고 5 g NaOH를 넣고 60°C에서 약 15분간 중탕한다. 실온에서 냉각시킨 후에 진한 황산 5 ml를 넣어 pH를 1이하로 조절한 후 무수황산나트륨을 60 g 첨가한다. 위의 시료를 진탕하여 모두 녹인 후 추출용매로 diethyl ether 25 mL를 넣어 추출한다. 추출된 유기층을 질소로 건조시키고 TFAA 100 μL와 TFE 50 μL를 각각 넣고 80°C에서 1시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 상온에서 식힌 후 진공회전 증발기를 이용하여 건조시키고 남은 잔사에 phenanthrene-d₁₀ (10 ppm)을 함유한 100 μL의 ethyl acetate를 넣어 GC/MSD로 분석하였다.



Scheme 1. Sample preparation procedure of acidic herbicides in water.

결과 및 고찰

표준물질의 분석

8종의 대상농약 (acifluorfen 과 picloram 포함 10종) 및 내부표준물질들을 동시에 분리하기 위하여 오븐 온도프로그램을 100°C에서 300°C까지 변화시켜 분리하였다. 칼럼은 300°C의 고온에서도 안정한 Ultra-2 칼럼을 사용하였고 splitless로 정하였다. 대부분의 물질은 승온조건에서 분리가 가능하였으며, 먼저 질량이

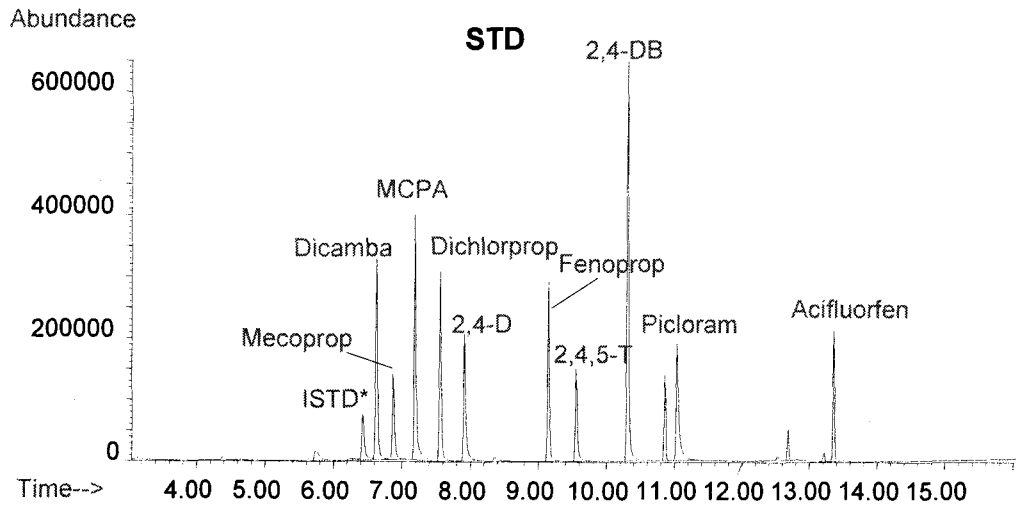


Fig. 1. GC/MSD Total ion chromatogram of derivatized acidic herbicides mixture (SIM mode, concentration of each compound is 10 ppb in 200 ml of water).

온을 모두 측정하는 scan mode로 표준물질을 분석하였다. 그리고 각 질량스펙트럼에서 2-3개 특성이온을 선택하여 SIM method를 작성하였고, 이 중 대표적인 이온 1개를 선택하여 정량분석에 이용하였다. Fig. 1에 표준물질 혼합용액의 SIM method에 의한 total ion chromatogram을 나타내었다. 이들 산성농약들은 대부분 [COOH]기를 가지고 있기 때문에 GC/MSD에서의 검출 감도를 높이기 위해 trifluoroethyl로 유도체화시켜 실험하였다. 이러한 방법으로 실험한 결과 ng/l의 극미량까지 검출 할 수 있었다.

Acifluorfen, 2,4-D, 2,4-DB, dicamba, dichlorprop, fenoprop, MCPA, mecoprop, picloram과 2,4,5-T등은 모두 trifluoroethyl로 유도체화된 $[M]^+$ 이온이 모두 검출되었으며, $[M-COOCH_2CF_3]^+$ 이온이 주 피이크로 나타났다. 또한 Cl 이온의 동위원소의 효과에 의해서 Cl 이온이 2개 있는 2,4-DB와 2,4-D, dichlorprop, dicamba등은 $[M]^+:[M+2]^+$ 의 비가 각각 9:6으로 나타

났다. 또한 Cl이 3개 있는 2,4,5-T와 fenoprop 그리고 picloram인 경우는 $[M]^+:[M+2]^+$ 가 거의 1:1의 비율로 잘 검출되었다. 이러한 물질 중 2,4,5-T를 예로 들면 trifluoroethyl로 치환된 유도체의 $[M]^+$ 이온이 336으로 잘 나타났으며, m/z 338과의 비가 1:1로 확인되었다.

Intra-Lab Validation

검출한계 및 검량선 data의 비교

분석 기관마다 사용기기에 따라 검출한계가 각각 다른 값들을 나타내고 있었지만 각 물질들의 검량선은 0.1 - 10.0 ppb 범위에서 모든 물질들에 대해 0.99 이상으로 측정되었다. 검출한계는 각 기관별로 3σ 법을 사용하여 계산하였으며 각 기관별 자료는 Table 2에 나타내었다.

고농도 (5.0 ppb)에서의 정확도 및 정밀도

각 기관별 8종의 산성농약 분석에 따른 결과를 살

Table 2. Linearities and detection limits of acidic herbicides in each lab

Compound	Concentration range, ppb	Linearity range (r^2)	MDL range, ppb
Dicamba	0.1 - 10.0	0.9955 - 0.9997	0.008 - 0.025
Mecoprop		0.9984 - 0.9991	0.006 - 0.049
MCPA		0.9972 - 0.9993	0.005 - 0.042
Dichlorprop		0.9957 - 0.9968	0.002 - 0.020
2,4-D		0.0054 - 0.9983	0.007 - 0.041
Fenoprop		0.9971 - 0.9974	0.003 - 0.039
2,4,5-T		0.9925 - 0.9976	0.007 - 0.045
2,4-DB		0.9939 - 0.9975	0.007 - 0.037

MDL : Method Detection Limit.

해보면, dicamba, MCPA, dichlorprop, 2,4-D, fenoprop, 2,4-DB 6종은 모든 기관에서 정확도(% bias)가 $\pm 10\%$ 이내의 결과를 나타내었으며, 정밀도도 모두 15% 이내에 들어 매우 우수한 값을 나타내었다. Mecoprop의 경우 정확도는 -20.5%에서 12.0% 범위였으며 정밀도는 한 기관 (24.5%)을 제외하고는 모두 10%이내의 값을 나타내었고, 2,4,5-T는 -12.7%에서 -1.80%의 정확도와 15% 이내의 정밀도를 나타내었다. 종합적으로 볼 때 mecoprop을 제외한 7종의 산성 농약은 4개 분석기관내에서의 정확성과 정밀도가 매우 우수한 것으로 나타났으며 mecoprop의 경우도 한 개 기관에서의 정밀도가 다소 높게 측정되었을 뿐이며 이 값도 대상 농도가 ppb 수준임을 감안할 때 상당히 우수한 결과로 사료된다. (Table 3)

저농도 (0.5 ppb)에서의 정확도 및 정밀도

Table 3에서 보이듯이 0.5 ppb에서의 8개 산성 농약의 정확도를 살펴보면 dicamba와 2,4-DB는 4개 기관 모두 15% 이내의 정확도를 나타내었으며, mecoprop, MCPA, dichlorprop, 2,4-D 및 fenoprop은 기관에 따라 차이는 있으나 대부분 25% 이내의 정확도를 나타내었다. 2,4,5-T의 경우 2개 기관에서 44.0%와 54.0%로 상당히 높은 값으로 측정되었다. 각 물질별 기관별 정밀도를 계산한 결과 모든 물질에 대해 2개 기관은 15% 이내의 값을 나타내었고, 나머지 2개 기관도 모두 25% 이내의 정밀도를 보이고 있어 측정 농도를 고려할 때 재현성이 상당히 우수한 것을 알 수 있었다.

Inter-Lab Validation

고농도 (5.0 ppb)에서의 정확도 및 정밀도

5.0 ppb에서 8개 산성 제초제의 실험실간 정확도 (accuracy)는 -6.70 (2,4,5-T) - 0.80% (Dicamba)로 측정되었고 정밀도(precision)는 3.08 (Dicamba) - 13.9% (Mecoprop)로 최대 15% 이내로 나타나고 있어 오히려 동일 실험실내에서의 accuracy나 precision 분포범위 이내로 나타나고 있어 본 연구실에서 제시한 분석방법의 타당성을 입증할 수 있었다.

저농도 (0.5 ppb)에서의 정확도 및 정밀도

0.5 ppb에서 8개 산성 제초제의 실험실간 정확도 (accuracy)는 3.10 (Dicamba) - 32.0% (2,4,5-T)로 측정되었고 정밀도(precision)는 3.72 (Dicamba) - 18.27% (Mecoprop)로 최대 20% 이내로 나타나고 있어 오히려 동일 실험실내에서의 accuracy나 precision 분포범위 이내로 나타나고 있어 본 연구실에서 제시한 분석방법의 타당성을 입증할 수 있었다.

본 실험에 참여한 연구기관들은 TFE/TFAA에 의한 유도체화 반응을 시켜 본 적이 없는 기관들로서 처음 사용한 방법에 대한 숙련도가 전혀 없는 상태에서 실험이 수행된 결과 항목에 따라 기대치에 못 미치는 결과를 제시한 경우도 있었으나 대체적으로 실험 결과 inter-lab accuracy(% bias) : -6.7 ~ 0.8%, inter-lab precision(% CV) : 3.08 ~ 13.9%로서 본 연구실에서 제시한 분석방법에 대한 타당성이 입증되었다.

본 연구는 향후 공정 시험법등을 작성할 경우 단일

Table 3. Intra-lab Precision and accuracy data for acidic herbicides

Compound	target conc., ppb	measured conc., ppb (min ~ max)	precision, % (min ~ max)	accuracy (% bias) (min ~ max)
Dicamba	5.00	4.84 ~ 5.18	0.86 ~ 4.84	-3.30 ~ 3.70
Mecoprop		3.97 ~ 5.61	3.94 ~ 24.48	-20.5 ~ 12.2
MCPA		4.78 ~ 4.98	2.40 ~ 9.10	-4.30 ~ -0.32
Dichlorprop		4.59 ~ 5.03	2.22 ~ 8.07	-8.22 ~ 0.52
2,4-D		4.79 ~ 5.41	1.81 ~ 12.27	-4.19 ~ 8.11
Fenoprop		4.75 ~ 5.38	0.96 ~ 14.24	-5.05 ~ 7.60
2,4,5-T		4.36 ~ 4.94	0.55 ~ 11.82	-12.74 ~ -1.25
2,4-DB		4.78 ~ 5.41	2.78 ~ 10.76	-4.34 ~ 8.28
Dicamba	0.50	0.49 ~ 0.53	3.19 ~ 8.52	-2.18 ~ 4.88
Mecoprop		0.47 ~ 0.71	6.49 ~ 21.70	-6.15 ~ 41.3
MCPA		0.49 ~ 0.66	4.16 ~ 9.66	-1.02 ~ 32.3
Dichlorprop		0.44 ~ 0.68	2.98 ~ 10.97	-11.4 ~ 36.9
2,4-D		0.53 ~ 0.63	1.99 ~ 12.98	12.4 ~ 25.3
Fenoprop		0.49 ~ 0.63	6.91 ~ 20.05	-2.28 ~ 26.3
2,4,5-T		0.56 ~ 0.77	10.13 ~ 23.78	11.2 ~ 53.8
2,4-DB		0.45 ~ 0.57	4.18 ~ 23.09	-9.34 ~ 13.1

Table 4. Inter-lab Precision and Accuracy data for acidic herbicides

Compound	Target Conc., (ppb)	Measured conc., ppb						Precision %	Accuracy (% bias)
		A	B	C	D	ave	sd		
Dicamba	5.0	5.18	5.13	5.01	4.84	5.04	0.16	3.08	0.80
Mecoprop		5.61	4.84	3.97	4.88	4.83	0.67	13.86	-3.49
MCPA		4.78	4.98	4.96	4.97	4.93	0.09	1.92	-1.48
Dichlorprop		4.59	5.03	4.82	4.80	4.81	0.18	3.72	-3.83
2,4-D		5.08	4.79	4.81	5.41	5.02	0.29	5.72	0.40
Fenoprop		4.76	4.75	5.08	5.38	4.99	0.30	6.02	-0.17
2,4,5-T		4.78	4.59	4.36	4.94	4.67	0.25	5.32	-6.66
2,4-DB		4.78	4.87	5.41	4.87	4.98	0.29	5.80	-0.31
Dicamba		0.5	0.52	0.53	0.49	0.51	0.52	0.02	3.72
Mecoprop	0.52		0.47	0.71	0.55	0.56	0.10	18.27	12.2
MCPA	0.49		0.60	0.57	0.66	0.58	0.07	11.85	16.5
Dichlorprop	0.48		0.44	0.61	0.68	0.55	0.11	20.18	11.0
2,4-D	0.56		0.63	0.59	0.61	0.60	0.03	4.72	19.8
Fenoprop	0.49		0.52	0.63	0.54	0.55	0.06	11.31	9.10
2,4,5-T	0.56		0.72	0.59	0.77	0.66	0.10	15.42	32.0
2,4-DB	0.51		0.45	0.56	0.57	0.52	0.05	10.24	4.40

A,B,C & D : 분석기관

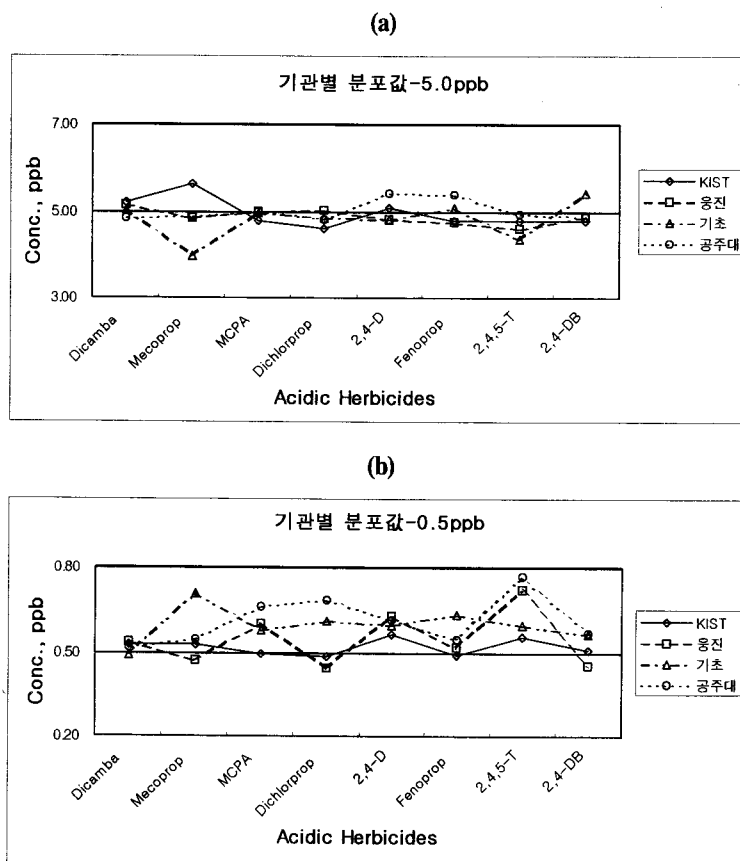


Fig. 2. Inter-lab accuracy data of acidic herbicides at 5.0 ppb (a) and 0.5 ppb (b).

기관에 의한 우수한 결과보다는 여러 기관에 의해 정도관리 실험을 수행함으로써 보다 신뢰성 있는 결과를 제시하는 것이 타당한 방법임을 나타내고자 하였다.

인용문헌

- Gorzinski J., R. J. Kociba, R. A. Campbell, F. A. Smith, R. J. Nolan and D. L. Eisenbrandt (1987) Acute, pharmacokinetic, and subchronic toxicological studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *Fundamental and Applied Toxicology* 9(3):423~435.
- Hiebsh S. C. (1988) The occurrence of thirty-five pesticides in Canadian drinking water and surface water, Health Canada, Environmental Health Directorate.
- International Agency for Research on Cancer (1987) In Overall evaluations of carcinogenicity: updating of Monographs, pp.156~160.
- National Institute for Occupational Safety and Health (1978) The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances.
- Philips C. Kearney (1988) In *Herbicides: Chemistry, Degradation, and More of Action*, Macel Dekker Inc.
- Rimmer D. A., P. D. Johnson and R. H. Brown (1996) Determination of phenoxy acid herbicides in vegetation, utilising high-resolution gel permeation chromatographic clean-up and methylation with trimethylsilyldiazomethane prior to gas chromatographic analysis with mass-selective detection, *J. Chromatography A* 755(2):245~250.
- Royal Society of Chemistry (1991) *The agrochemicals handbooks* (3rd).
- Wintersteiger R., B. Goger and H. Krautgartner (1999) Quantitation of chlorophenoxy acid herbicides by high-performance liquid chromatography with coulometric detection, *J. Chromatography A* 846:349~357.
- World Health Organization (1971) In Evaluations of some pesticide residues in food, THE JOINT FAO/WHO MEETINGS ON PESTICIDE RESIDUES.
- World Health Organization (1976) *Pesticide residues Series No. 5*.
- Vink M. and J. M. van der Poll (1996) Gas chromatographic determination of acid herbicides in surface water samples with electron-capture detection and mass spectrometric confirmation, *J. Chromatography A* 733:361~366.

Inter-lab validation for the derivatization method by TFE/TFAA of acidic herbicides

Heesoo Pyo^{*}, Song-Ja Park, Kang Jin Lee¹, Jongki Hong², Ho Sang Shin³ (*Bioanalysis & Biotransformation Research center, Korea Institute Science & Technology. P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea,* ¹*Water Analysis & Research Center, Woongjin coway CO. LTD. 131-220, Sangbong-Dong, Seoul, Korea,* ²*Dept of Pharmaceutical Science, Kyung Hee Univ. 130-701, 1, Hoegi-dong, Dongdaemun-gu, Seoul, Korea,* ³*Dept. of Environmental Education, Kong Ju National Univ. 314-701, 182, Shinkwan-dong, Kong Ju, Chungnam, Korea*)

Abstract : A sensitive derivatization method by using the TFE/TFAA as derivative reagent is proposed for the determination of acidic herbicides in water, by using this method, method detection limits are improved by 10 times and sample volumes are decreased by 5 times compared with other methods such as U.S. EPA and SPEED 98. And also, in order to suggest higher creditable standard operating procedure (SOP), intra- and inter-lab validation test carried out by four laboratories include our lab. The results of intra and inter-lab validations in same experimental conditions show good linearity in given range of concentrations as a 0.1~10.0 ng/ml, and range of accuracies and precisions show -20.5~12.2 bias%, 0.55~24.48% (for intra-lab validation) and -6.66~0.80 bias%, 1.92~13.86% (for inter-lab validation), respectively.

Key words : acidic herbicides, derivatization, inter-lab validations.

^{*}Corresponding author (Fax : +82-2-958-5059, E-mail : pbs3692@kist.re.kr)