

고분해능 질량분석장치를 이용한 수중 피레스로이드계 농약성분 동시분석

최재원[†] · 김윤석

한국수자원공사 수질분석연구센터

Applications of High Resolution Mass Spectrometer for Simultaneous Quantitation of Pyrethroid Pesticides in Water

Jaewon Choi[†] and Yunseok Kim

Water Analysis & Research Center, K water, Daejeon 306-711, Korea

Received March 1, 2011/Accepted March 25, 2011

A gas chromatography-high resolution mass spectrometry (GC-HRMS) method with solid-phase extraction has been developed to simultaneously quantitate pyrethroid pesticides in water samples. Target compounds in this study were permethrin, cypermethrin, fenpropathrin, cyhalothrin(-l, -g), cyfluthrin, tefluthrin, flucythrinate and bifenthrin. To improve sensitivities of the method for pyrethroid pesticides, fragment ions were surveyed to select a quantification mass with the second prior mass or molecular mass as a qualifier. Deuterium poly aromatic hydrocarbons like phenanthrene-d10 and perylene-d12 were added as a internal standards. Prior to sample analysis, disk type solid-phase extraction was validated using RPS and C18 for raw and treated water. Higher average recoveries ranged from 80% to 87% were observed in C18 disk for raw and treated water. Performance test of SPE-GC-HRMS method for pyrethroid pesticides were carried out with samples spiked with target compounds at 5 ng/L each. Method detection limits (MDLs) were 0.90~7.45 ng/L with the accuracy of 71~98% and the precision of 7.2~10.4% except for cypermethrin(21.8%). The developed method was applied to quantitate the residual pesticides in river water (n=3), surface water from apple farm (n=2) and tap water (n=5). Target compounds were not detected from all samples, but interfering peaks caused by similar fragments with different retention times were observed.

Key words: high resolution mass spectrometer, water, pyrethroid pesticide, solid phase extraction(SPE)

1. 서 론

피레스로이드는 국화류(pyrethrum) 중 *Chrysanthemum cinerariaefolium* 및 *C. coccineum*¹⁾가 곤충에 저항하는 과정에서 만들어진 천연 화합물이며 본래 빛에 불안정성이 크다. 여기에서 착안된 것이 합성피레스로이드로서 살충 성능과 빛에 대한 안정성을 향상하여 많은 종류가 개발되어 왔다. 상업적으로는 1949년 allethrin(pynamin)이 1세대 합성피레스로이드로 등장하였으며 2세대인 tetramethrin이 1965년에 출시되었고, 70년대에 들어서서 지금도 전세계적으로 많이 사용되

는 3세대 제품들인 fenvalerate(1972), permethrin(1973), cypermethrin, deltamethrin(1974) 등이 소개되었다. 합성피레스로이드는 농업용으로 개발되었으나, 현재 골프장, 가정용 살충제 등으로 많은 종류가 국내에서 유통되고 있으며 상업제품중에는 phthalthrin, allethrin, permethrin 등이 혼합되어 사용하는 경우도 있다. 합성피레스로이드 계열의 농약들은 유기염소계 또는 유기인계 농약류에 비해 인체, 동물에 미치는 상대적인 독성이 낮으면서 곤충류에 대한 광범위한 적용성이 인정되어 많은 양이 집중적으로 사용될 수 있는 측면이 있으며, 최근 캐나다에서는 유기인계 농약류 보

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-42-629-2041, Fax: 82-42-629-2079, E-mail: choijw@kwater.or.kr

다 사용량이 증가하는 경향이 보고되고 있다²⁾. 또한 수계 무척추동물이나 어류에 대한 상대적인 독성은 높으므로 물환경의 생태독성을 고려한 수질 가이드라인 설정이 필요하며, Bhanoo³⁾에 의하면 2 ng/L 수준에서 하루살이, 쇠가죽파리(gadflies) 및 무척추동물 치사량에 이를 수 있다고 보고하였다. 합성피레스로이드의 잔류성 및 생물농축성은 유기염소계, 유기인계 화합물보다 낮은 편이라 물환경에서는 극미량으로 존재할 가능성이 크므로 기존의 GC-MS를 이용한 분석방법의 검출한계 개선 등이 요구된다.

최근 국내외에서 농약류의 극미량 분석을 위한 공정시험기준에 고분해능 질량분석법(high resolution mass spectrometry, HRMS)이 도입되기 시작하였으며 HRMS를 사용하는 장점은 높은 선택성과 방해물질에서 유래하는 노이즈를 제거하는데 탁월한 효과가 있어서 물환경중에 극미량으로 존재하는 화합물의 정량분석에 보다 나은 검출한계를 제공할 수 있다. 환경부에서 고시한 잔류성유기오염물질 공정시험기준⁴⁾은 유기염소계 농약류에 한정된 분석방법을 제시하였고, US EPA는 잔류성 유기오염물질을 포함한 좀 더 넓은 범위의 극미량 농약류 분석을 위한 방법을 발표하였으며⁵⁾, 그 외에 HRMS를 적용하여 유기산계 농약인 dicamba, MCPP, MCPA, 2,4-D, triclopyr에 대해 0.5~0.05 ng/L의 검출한계를 제시한 사례⁶⁾, 퇴적물에서 0.16~1.5 ng/g의 검출한계⁷⁾ 등이 알려져 있다. 한편 국내에선 주로 사용하는 유기인계 농약류 40여종에 대해 전처리 방법을 최적화한 HRMS 분석 조건 및 검출한계 개선^{8,9)}이 보고되고 있다.

본 연구는 국내에서 등록되어 유통·사용 중인 합성 피레스로이드 농약 중 Tefluthrin 등 총 7종에 대해 최적의 전처리 방법과 고분해능 질량분석법을 조합하여 수질분석 시 ng/L ~ sub ng/L 범위의 극미량 분석이 가능하도록 분석조건 최적화를 목적으로 하였다. 전처리 방법은 디스크 방식의 고상추출방법(disk type solid phase extraction, SPE)¹⁰⁾을 사용하였고, RPS와 C18을 선정하여 대상 농약류에 대한 회수율을 비교하여 SPE-GC-HRMS 방법을 구축하고 환경 시료에 적용하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

표준물질인 permethrin, cypermethrin, fenprothrin,

cyhalothrin, cyfluthrin, tefluthrin, flucythrinate, bifenthrin (각 100 µg/mL) 및 내부표준물질 Phenanthrene-d10, Chrysene-d12, Perylene-d12 (각 10 µg/mL)은 Dr. Ehrenstorfer (Berlin, Germany)에서 구입하여 사용하였다. 전처리 방법에서 사용한 고상추출시스템(solid phase extraction, SPE)은 Horizon(CA, USA)의 SPE-DEX (47 mmID 용) 자동추출장치를 사용하였고, 고상추출 디스크는 3M (MN, USA)의 C18 및 SDB-RPS를 사용하였다. 아세톤, 에틸아세테이트, 메탄올 등 유기용매는 J.T. Baker (NJ, USA)의 HPLC grade를 사용하였다.

2.2. 표준물질 및 내부표준물질

표준물질은 최초 100 µg/mL에서 단계적으로 혼합·희석하였고 단일 성분의 정밀질량 확인은 100 ng/mL로 희석한 표준용액을 이용하였다. 혼합 표준물질 용액은 아세톤을 기반으로 단계적으로 희석하여 검정곡선의 범위를 0.2~200 ng/mL로 하였다. 내부표준물질의 농도는 500 ng/mL이 되도록 첨가하였다.

2.3. 전처리 방법

고상추출법(SPE)의 검토에 사용한 두 종의 디스크는 회수율을 비교하였으며 7회 반복하였고 사전에 3차 증류수를 이용한 공시험으로 디스크 추출방법의 농약류 오염 유무를 확인하였다. SPE 컨디셔닝은 아세톤, 메탄올, 증류수 순서로 진행하였다. 혼합표준물질을 첨가한 증류수 시료 1 L는 1 N 염산을 첨가하여 pH를 3 이하로 조정하고 SPE 여과 및 질소가스로 건조하였다. SPE에 흡착한 농약류는 아세톤 및 에틸아세테이트로 용출한 후, 소량의 무수황산나트륨으로 용출액중의 남은 수분을 제거하였다. 질소농축은 Turbo Vap에서 1 mL까지 농축한 다음 내부표준물질을 50 µL 첨가하였

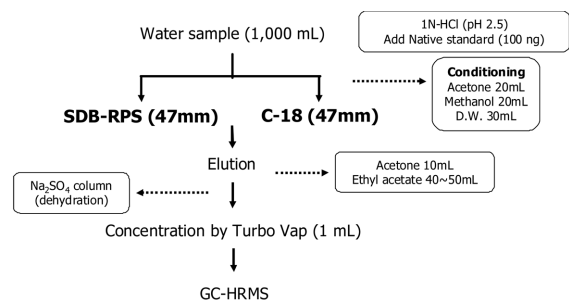


Fig. 1. Validation procedure of disk type solid phase extraction for RPS and C18.

Table 1. Instrumental conditions of gas chromatography coupled with high resolution mass spectrometer (GC-HRMS) for the analysis of pyrethroid pesticides

Condition for GC (Trace GC2000, Thermo, Germany)	
GC capillary column	
DB-5MS, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.2 μm film thickness	
Ramp of oven temp.	
Injection port temp.: 240°C	
90°C (1 min)-25°C/min-180°C-5°C/min-270°C (5.9 min)-30°C/min-290°C (1 min)	
Injection mode : Splitless mode	
Carrier gas : He, > 99.9999%	
Gas flow mode: constant flow (1.0 mL/min) with vacuum compensation mode	
Condition for HRMS (Finnigan MAT95XP, Thermo, Germany)	
Ionizing current: 0.5 mA	Accelerating voltage: 5.0 kV
Ionizing energy: 42 eV	Ion multiplier voltage: 1.80 kV
Ion source temp.: 230°C	Resolution: 10,000 (10% valley)

다. 이상의 전처리 과정은 Fig. 1에 요약하였다.

2.4. 기기분석

기기분석은 가스크로마토그래프-고분해능질량분석장치(GC-HRMS)를 이용하여 정성·정량을 수행하였으며 Trace2000 GC-Finnigan MAT95XP (Thermo, Bremen, Germany)를 측정에 사용하였다. GC의 분석컬럼은 DB-5MS (30 m)를 사용하였으며, 주입구 및 이온 소스의 온도는 각각 240°C, 230°C로 설정하였고, 그 외 운영조건은 Table 1에 요약하였다. HRMS 분석은 선택이온모니터링(selected ion monitoring, SIM) 방법을 사용하였으며 적용 대상 화합물의 정밀 질량은 NIST library 및 Xcalibur 1.0에서 계산하였다. 질량 분해능은 10,000 (10% valley), 질량교정용 물질은 PFK(perfluorokerosene)을 사용하여 잠금 질량(lock mass) 및 교정 질량(calibration mass)을 선정하였다. 기기분석 후, 검출된 선택이온은 면적비, 체류시간, 질량교정용 표준물질의 상태 등을 확인하였다. 정량은 Quan Browser(ver 1.4)에서 내부표준법을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대상 화합물의 정밀질량 산출 및 다성분 분석 조건

대상 화합물의 Chemical Abstracts Service(CAS) 번호, 구조식, 분자량을 Table 2 및 Fig. 2에 나타내었다. 각 화합물의 정밀질량 조합은 기존 계산방법^{8,9)}을 참고하여 NIST의 mass spectral database¹¹⁾ 및 Xcalibur 1.0 (Thermo)을 사용하여 대상 농약성분의 정밀 질량을 소숫점 넷째자리까지 계산하였다. 계산에 이용한 원소별 정밀질량은 C 12.00000, H 1.00783, O 15.99492, N 14.00307, S 31.97207, Cl 34.96885, Br 78.91833 등이다. EI 방식에서 관찰되는 피레스로이드계 농약류의 전범위 조각이온 특성은 분자이온의 감도가 매우 낮은 점이다. 즉, 유기염소계 또는 유기인계 농약류에 비해 큰 분자량을 가지면서 GC-MS 분석 과정에서 조각화 하기 쉬운 구조적 특성을 고려하면 특징적인 조각이온을 선정하여 조합하는 것이 고감도 분석에서 유리할 것으로 판단되었다. NIST의 mass

Table 2. Chemical formula and molecular information of target pyrethroid pesticides

Compound	CAS Number	Chemical Formula	MW
Tefluthrin	79538-32-2	C ₁₇ H ₁₄ ClF ₇ O ₂	419
Bifenthrin	82657-04-3	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	423
Fenprothrin	39515-41-8	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	349
Cyhalothrin(g,l)	91465-08-6	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ NO ₃	450
Permethrin	52645-53-1	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	391
Cypermethrin	97955-44-7	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	416
Flucythrinate(a,b)	71611-31-9	C ₂₆ H ₂₃ F ₂ NO ₄	452

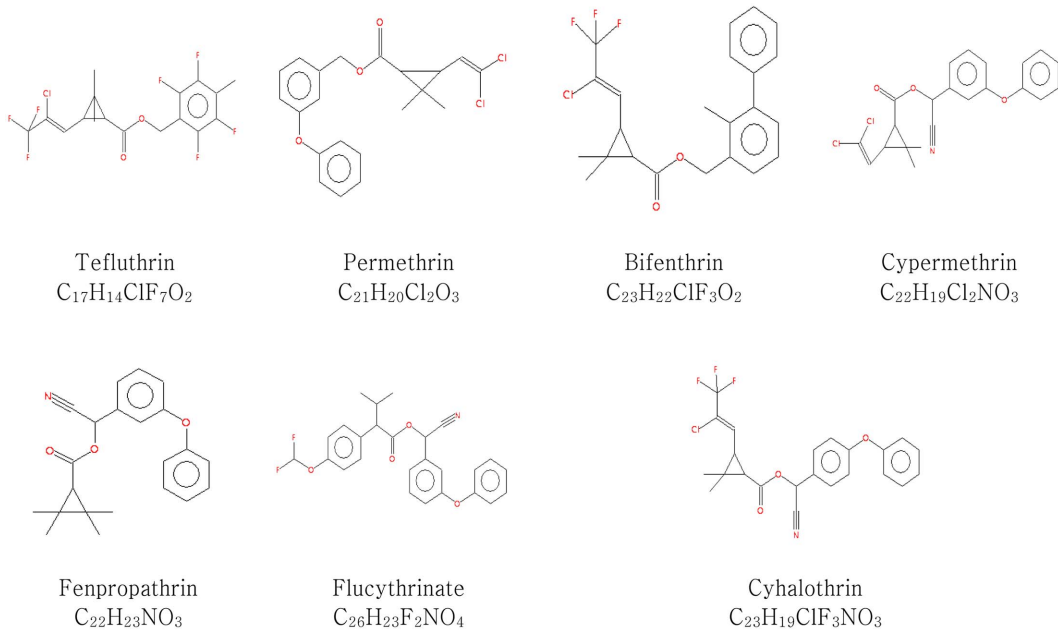


Fig. 2. Chemical structures of target pyrethroid pesticides.

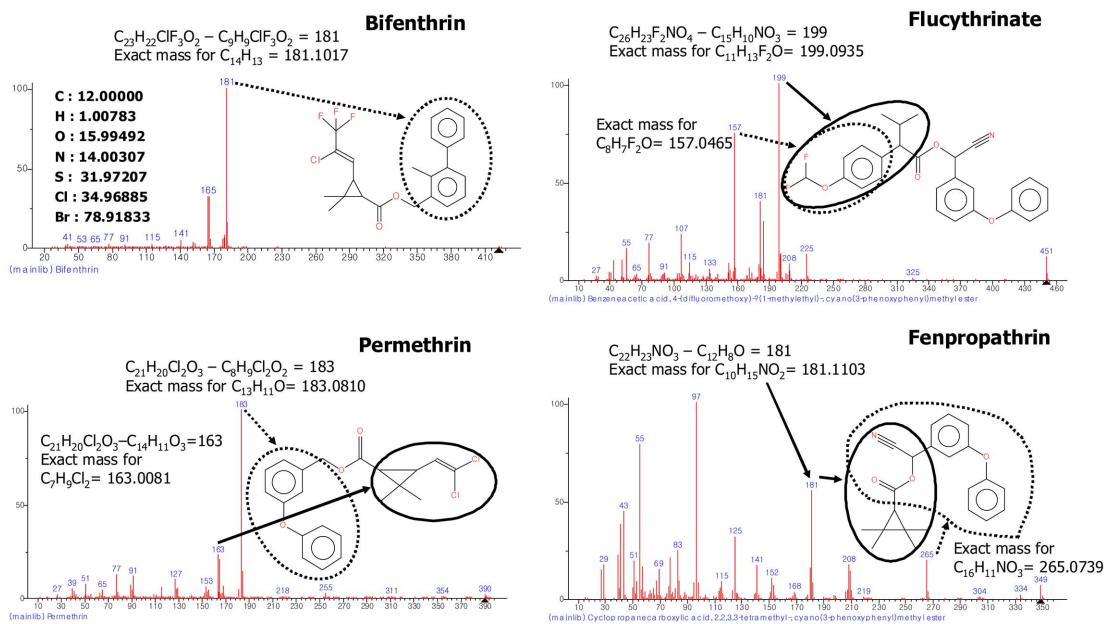


Fig. 3. Assessment of exact mass of fragments.

spectral database에서 제공하는 질량 스펙트럼과 mass interpreter를 이용한 조각이온의 구조해석과 이에 따른 정밀질량 계산 사례를 Fig. 3에 요약하였다.

Bifenthrin의 경우, 분자이온 423에서 $C_9H_9ClF_3O_2$ 가

떨어져나간 $C_{14}H_{13}$ 구조의 조각이온인 181.1017이 가장 반응성이 높은 것으로 나타났다. Permethrin은 183($C_{13}H_{11}O$)과 163($C_7H_9Cl_2$) 등의 조각이온의 세기가 크며, 후자의 조각이온은 cypermethrin과 공통되는 특

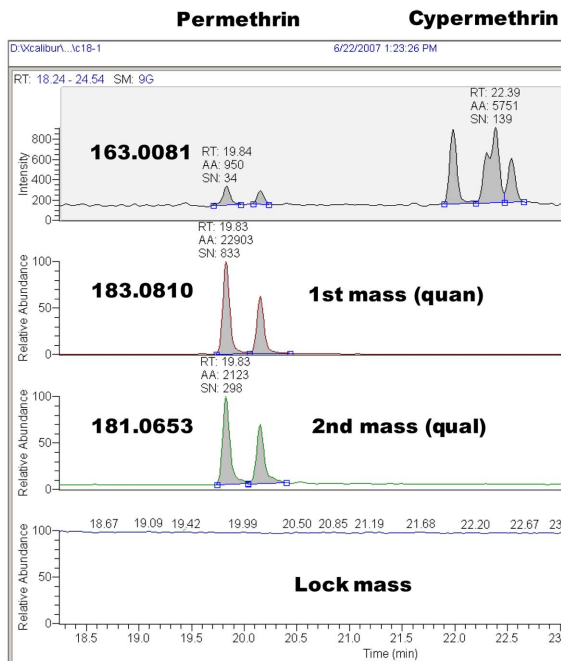


Fig. 4. Chromatograms of permethrin and cypermethrin.

징이 있으므로 혼합표준물질을 측정하여 얻어진 크로마토그램을 비교하였다. 관찰 결과, Fig. 4와 같이 163.0081에서는 두 화합물이 검출되나, permethrin은 183과 181의 정밀질량에서 이온 세기가 월등히 큰 것으로 나타났으며 위의 세가지 이온을 조합하여 permethrin과 cypermethrin을 측정할 수 있도록 하였다. 두 가지 이성체가 존재하는 flucythrinate는 분자구조인 $C_{26}H_{23}F_2NO_4$ (MW 451)에서 $C_{15}H_{10}NO_3$ 부분이 떨어져 나간 $C_{11}H_{13}F_2O$ (199.0935) 및 $C_8H_7F_2O$

(157.0465)의 조각이온이 가장 선택성이 높은 것으로 관찰되었다. Fenpropathrin (MW 349)의 조각이온은 $C_{10}H_{15}NO_2$ (181.1103)와 $C_{16}H_{11}NO_3$ (265.0739)가 특징적이거나, 181 이온이 타화합물의 설정 이온과 근접해 있으므로 후자의 조각이온과 분자이온을 선택하여 조합하였다. 그 외 화합물도 상대적 감도와 방해성분 여부를 고려하여 최종적인 측정조건을 작성하였다. 최종적으로 대상화합물과 내부표준물질 및 질량교정물질의 선택이온 조합을 이용한 측정 조건 및 검출시간 등의 조건을 Table 3에 나타내었으며 피레스로이드 농약류의 다성분 크로마토그램을 Fig. 5에 예시하였다.

피레스로이드 농약류는 이전에 GC-HRMS 측정조건을 검토한 유기인계 농약류에 비해 상대적으로 검출시간이 뚜렷히 분산되고 주입구 분해 영향이 deltamethrin (본 연구 대상 외)과 같은 취약한 화합물을 제외하면 적은 것으로 나타나 GC 승온 조건에 따라서는 20분 이내의 고감도 동시분석이 가능한 것으로 판단하였다.

3.2. 검정곡선의 직선성

3.1.절에서 최적화한 선택이온 모니터링 조건을 이용하여 각 화합물의 농도를 0.2~200 ng/mL 범위로 4단계 희석하고, 내부표준물질의 농도는 각각 500 ng/mL 가 되도록 검량곡선용 표준용액을 제작하여 GC-HRMS에서 1 μ L를 주입하여 분석하였다. 대표적인 검정곡선 작성결과 및 직선성의 기울기는 Fig. 6에 제시하였다. 분석대상물질 및 내부표준물질의 피크 면적비를 이용하여 내부표준법으로 작성한 대상 화합물의 검정곡선 기울기 결정계수(R^2)은 0.995~0.9996 범위로 양호하였다. 또한 0.2 ng/mL에서도 조각이온들의 S/N 값이

Table 3. Exact masses and retention times for pyrethroids and reference gas for GC-HRMS measurement

No	Compound	PFK	Retention time	Mass 1	Mass 2	
1	Phenanthrene-d10	Lock mass 180.9883	10.6	188.1565	-	
2	Tefluthrin		10.8	197.0345	176.9964	
3	Bifenthrin		20.7	181.1017	165.0704	
4	Fenpropathrin		20.9	265.0739	349.1678	
5	Chrysene-d12		20.5	240.1878	-	
6	Cyhalothrin		22.6	197.0345	208.0762	
7	Permethrin		Calibration mass 268.9819	24.0	183.0810	163.0081
8	Cypermethrin			26.0~26.8	163.0081	181.0653
9	Flucythrinate			26.8~27.3	199.0935	157.0465
10	Perylene-d12			20.36	264.1878	-

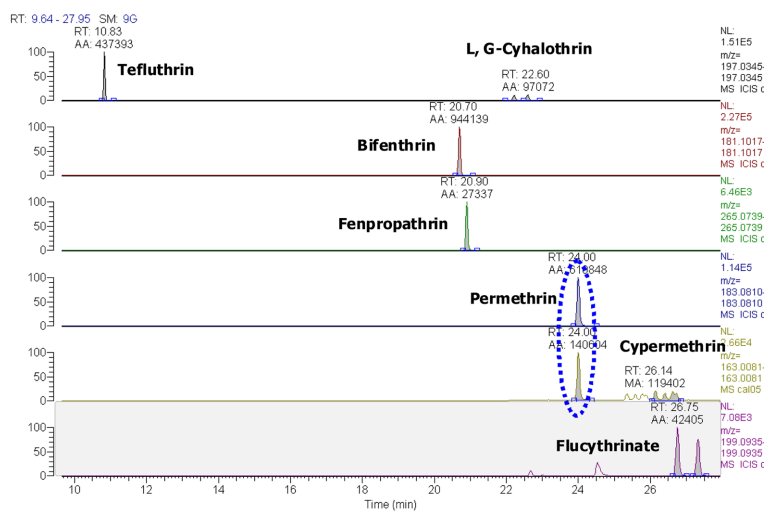


Fig. 5. Representative chromatograms of standard mixtures of target pyrethroids.

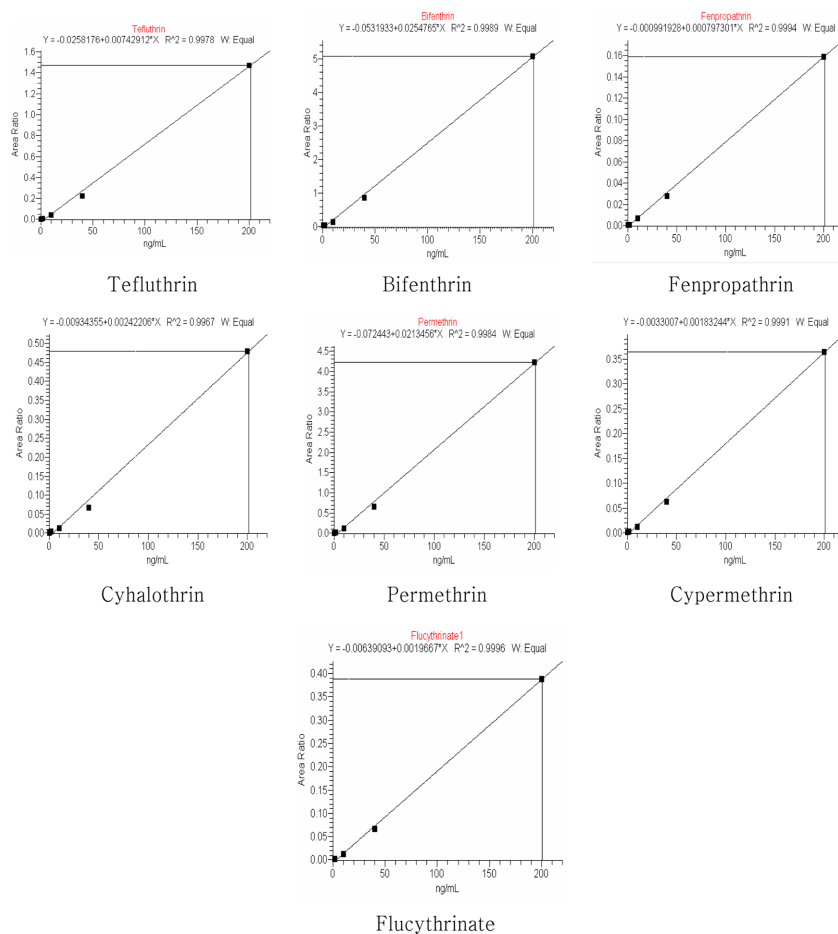


Fig. 6. Representative calibration curves (0.2~200 ng/mL).

Table 4. Average recoveries between RPS and C18 disk for selected pyrethroids

Compounds	Treated water		Raw water	
	RPS	C18	RPS	C18
Tefluthrin	97	104	87	93
Fenprothrin	67	73	88	89
Cyhalothrin	71	75	78	81
Permethrin	86	98	99	84
Flucythrinate(1)	66	75	72	78
Flucythrinate(2)	67	76	71	79

충분히 높아서 분석방법의 고감도화가 가능할 것으로 판단하였다.

3.3. 고상추출방법 비교 및 전처리 방법 평가

시료의 전처리 방법 최적화를 위해 컨디셔닝, 여과흡착, 건조, 추출단계를 포함하는 디스크 방식의 자동화 고상추출방법을 적용하였으며 농약류 분석에 적용 사례가 많은 역상 폴리머 계열인 RPS와 옥타데실계 C18의 회수율 성능을 비교하였다. 자동고상 추출시스템은 직경 47 mm의 Empore Disc를 적용한 SPE-DEX (Horizon사, CA, USA) 모델을 적용하였으며, 본 방법은 EPA method에서 가소제¹²⁾, 유기인계¹³⁾, 유기염소계¹⁴⁾, 유기산계 농약류¹⁵⁾, 다환방향족 탄화수소류¹⁶⁾ 등에 널리 적용되는 방법으로서 자동화된 전처리, 빠른 여과 및 추출속도가 장점이며 세부유속조절, 수분의 완전한 제거, 별도의 농축단계 필요 등 단점도 동시에 존재하는 전처리 옵션이다.

대상 농약류가 검출되지 않은 원수 및 정수를 매트릭스로 사용한 RPS와 C18의 회수율을 비교한 결과,

원·정수 시료에 대해 60~110%의 만족스러운 범위였으며 두 디스크간 유의성 차이는 없으나 C18의 회수율이 모든 매트릭스에서 평균 80% 이상으로 다소 높은 것으로 나타났으며 정밀도는 8~14% 사이에 존재하였다. 최적화된 기기분석 조건과 전처리 방법을 조합한 피레스로이드 분석방법을 이용하여 방법검출한계(method detection limit, MDL)를 산출하였다. 증류수 7개에 농도를 5 ng/L가 되게 첨가하여 반복 실험하였으며 측정값의 표준편차에 3.14를 곱하여 MDL을 산출하였다. 본 방법에 의한 MDL 값의 범위는 0.90~7.45 ng/L 이었으며 대상화합물은 모두 10 ng/L 이하의 낮은 방법 검출 한계값을 가지는 것으로 나타났다(Table 5). 본 연구에서 사용한 전처리 및 기기분석방법과 동일한 환경에서 적용한 염소계 소독부산물인 MX (3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone)에 대한 검출한계인 0.1 ng/L¹⁰⁾ 보다는 높은 편이나, 환경수중에 존재할 수 있는 낮은 ng/L 수준의 피레스로이드 농약류 정량을 요구하는 분석 수요에 대응할 수 있을 것으로 판단된다.

3.4. 환경수 시료 적용

본 분석방법을 이용하여 일반 하천수(n=3), 과수 재배지 주변에서 채취한 하천 시료(n=2), 수돗물(n=5) 시료에 적용한 결과, 대상 화합물은 모두 검출한계 이하였으며, 이 때 과수 재배지 하천 시료를 포함한 일부는 정량용 조각이온의 크로마토그램에 방해 피크가 다수 검출되는 현상을 보였다. 정밀질량의 선택 시, 대상 물질의 스펙트럼에서 선택한 조각이온의 일부는 혼합 표준물질 분석에서는 방해영향이 없었으나 시료에서는 구조적으로 유사성을 띠는 이온들의 다수 검출되는 경향으로 판단되었다. 따라서 물시료에 매트릭스가 많을

Table 5. Coefficient of determination, recovery rates and method detection limits achieved for the pyrethroid pesticides disk SPE and GC-HRMS

Compound	R ² (0.2~200 ng/mL)	Recovery (%)	Precision (%RSD)	MDL (ng/L)
Tefluthrin	0.998	90	10.2	1.44
Bifenthrin	0.999	75	7.2	0.90
Fenprothrin	0.999	88	9.8	1.66
Cyhalothrin(gamma)	0.997	71	10.4	2.04
Cyhalothrin(lamda)	0.995	76	9.9	3.59
Permethrin	0.998	98	9.3	1.76
Cypermethrin	0.999	76	21.8	7.45
Flucythrinate(1)	1.000	82	8.7	2.67
Flucythrinate(2)	0.998	88	10.2	3.70

경우는 MDL 값을 다소 높게 가져가더라도 가급적 저분자 영역의 조각이온 선택을 지양하고 경우에 따라서는 확인용 이온으로 분자이온을 포함하는 선택이온의 조합이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 수질 시료에서 낮은 ng/L 수준의 미량 검출이 예상되는 피레스로이드계 농약류의 분석 조건 최적화를 위해 디스크 방식의 자동 고상추출 방법을 적용한 전처리 방법 및 HRMS를 적용한 기기분석에서 조각이온을 중심으로 측정조건의 최적화를 시도하였고 물시료에 적용한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. GC-HRMS에서 고감도 측정을 위하여 각 성분의 정밀질량을 계산하고 감도를 비교한 결과, 피레스로이드계 농약은 조각이온 중심의 질량 조합이 우수한 선택성과 감도를 보이는 것으로 나타났으며 혼합표준물질의 측정 결과, 검출시간과 피크 분리에서 우수한 결과를 얻었다.
2. 검정곡선을 0.2~200 ng/mL 범위에서 내부표준법을 이용하여 검토한 결과, 회귀선의 결정계수는 0.995~0.9996 이었으며 전처리에서 디스크 방식 고상추출 방법의 평균 회수율의 비교 결과, 동일 추출 조건에서 C18이 RPS보다 양호한 결과를 나타내었다.
3. 최적화한 자동화 고상추출 방법과 기기분석 조건의 조합을 통해 산출한 방법검출한계는 0.90~7.45 ng/L로서 하천수에서 정수에 이르는 범위의 수질시료 모니터링에 적합한 것으로 판단되었으며 최적화한 분석방법을 하천수에 적용한 결과, 적용 시료에서는 불검출로 확인되었으며, 시료의 매트릭스를 고려한 정밀 질량의 추가 보완점이 시사되었다.

참고문헌

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Pyrethroid> (accessed date: 15 April 2011).

2. <http://www.cdpr.ca.gov> (accessed date: 10 November 2009).
3. <http://green.blogs.nytimes.com/2010/02/03> (accessed date: 15 April 2011).
4. ES 10360~10367, 잔류성유기오염물질 공정시험방법, 환경부, 2007, 1734-1878.
5. U.S. EPA Method 1699, Pesticides in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS, 2007, EPA-821-R-08-001, 1-96.
6. M.B. Woudneh, M. Sekela, T. Tuominen and M. Gledhill, *Journal of Chromatography A* 2007, 1139, 121-129.
7. M.B. Woudneh and D.R. Oros, *Journal of Chromatography A* 2006, 1135, 71-77.
8. 최재원, 문부식, *한국환경분석학회지* 2008, 11, 55-65.
9. 최재원, 김윤석, *한국환경분석학회지* 2010, 13, 195-203.
10. 최재원, 문부식, 백경희, *한국환경분석학회지* 2006, 9, 261-267.
11. NIST Mass Spectral Library Search Program, Version 2.0d.(2004).
12. U.S. EPA Method 506, Revision 1.1, Determination of phthalate and adipate esters in drinking water by liquid-liquid extraction or liquid-solid extraction and gas chromatography with photoionization detection, 1995, CINCINNATI, OHIO, 1-27.
13. U.S. EPA Method 507, Revision 2.1, Determination of nitrogen - and phosphorus-containing pesticides in water by gas chromatography with a nitrogen-phosphorus detector, 1995, CINCINNATI, OHIO, 1-31.
14. U.S. EPA Method 508, Revision 3.1, Determination of chlorinated pesticides in water by gas chromatography with an electron capture detector, 1995, CINCINNATI, OHIO, 1-30.
15. U.S. EPA Method 515.2, Revision 1.1, Determination of chlorinated acids in water using liquid-solid extraction and gas chromatography with an electron capture detector, 1995, CINCINNATI, OHIO, 1-39.
16. U.S. EPA Method 550.1, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-solid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection, 1990, CINCINNATI, OHIO, 1-22.