

실시간 이온화 소스(DART) 및 오비트랩 질량분석방법을 연계한 농약류의 신속·정확한 정성 방법

최원석 · 장제현 · 김윤덕 · 최재원[†]

K water 수질분석연구센터

Fast and Accurate Identification of Pesticides by Real Time Ionization (DART) with Orbitrap Mass Spectrometry

Wonseok Choi, Jeheon Jang, Yunduck Kim, and Jaewon Choi[†]

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

Received October 21, 2012/Revised December 21, 2012/Accepted December 31, 2012

It must be immediate ready for possible chemical terrorism that might range from water or food contamination. In April 2012, there has been real pesticide attack in small scale drinking water facility at Hong-sung area. Early detection of any terrorism is dependent on a strong public health system. The objective of this study was to develop a high-speed and accurate analytical method to identify pesticides in water using direct analysis in real time (DART) ionization and accurate mass scanning by Orbitrap mass spectrometry. Ionization temperature and time for DART were set at 300°C and 30 s, respectively. Resolution, scan range and mass accuracy for Orbitrap mass spectrometry were operated at 50,000, 100~500 and 5 ppm, calculated parts per million unit of monoisotope, respectively. Xcalibur 2.1 was used for identification and mass accuracy test. Protonated molecular ions and carbon or chlorine isotopes for tested compounds were identified within 1 ppm mass accuracy. Acetochlor ($C_{14}H_{20}ClNO_2$) was randomly selected for sensitivity test. Protonated molecular ion m/z 270.1258 and chlorine isotope for identification m/z 272.1231 were detected with ratio of 3:1 for 100 to 1 ng/mL. This indicated that this approach is a sensitive and available direct analysis without sample preparation in case of urgent accidents.

Key words: real time ionization, Orbitrap mass spectrometry, pesticides, water

1. 서 론

최근 화학물질에 의한 수질, 토양 오염 사고 및 이에 대응한 신속 확인 방법이 요구되고 있다. 2012년 4월 20일 홍성 마을 상수도에서 일어난 농약류 투입 사고¹⁾의 경우와 같이 실시간 주민의 음용과 직결되는 경우, 매우 신속한 원인물질 진단이 요구된다. 현 시점에서 실시간 기반의 개별 화학물질 센서가 존재하지 않는 한, 실험실에서의 원인 물질 확인 방법은 물시료의 추출과 농축을 거쳐 목적물질(target compounds) 위주로 기기분석을 하게 되는데 번거로운 시험 절차가 동반되

고 혼입성분을 확정하는데 어려움이 있다. 가장 이상적인 성분 규명 중 한가지는 전범위 스캐닝 질량분석기술(full scanning mass spectrometry)을 활용하는 것이나 기존의 사중극자 방식의 스캐닝은 분해능 측면에서 정확한 성분을 확정하는데 난점이 있다. 이 방법은 아주 높은 농도로 사고가 일어난 경우에 대해 한정적으로 사용할 수 있을 것으로 생각되나 일반적으로 사고 사례는 $\mu\text{g/L}$ 범위이기 때문에 기기분석전에 시료의 농축 단계가 필수이다. 한편 시료중의 목적물질은 농축을 포함한 전처리 시에 소실될 우려가 있는데, 예를 들어 액-액 추출의 경우, 극성물질들의 소실 가능성과 고

[†]To whom correspondence should be addressed.

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

상추출 (solid-phase extraction, SPE)의 경우, 대상물 질과 흡착제 사이에 물리화학적 성질에 선택성의 한계로 인해 원인물질의 흡착, 농축에 대한 보장이 어렵다.

최근에 시료를 처리 없이 바로 이온화 하여 질량분석기로 도입하는 기술이 활발하게 소개되고 있으며 근년들어 다양한 적용 사례가 소개되고 있다²⁻⁷. 이러한 기술들은 모두 공기중 이온화 방법(ambient ionization) 또는 대기압 탈착방법(desorption atmospheric ionization)이라고 불리는 이온화 방법을 근간에 두고 있으며 가장 대표적인 방법들은 2004년에 소개된 탈착 전자분무 이온화 방법(desorption electrospray ionization, DESI)⁸과 이듬해인 2005년에 발표된 실시간 이온화 방법(direct analysis in real time, DART)⁹이라 다양한 시도가 이뤄지고 있다. 기존 미량유해물질의 성분 확인 및 정량 시 고전적으로 사용되어지던 고성능 액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)를 이용한 분리 및 정제 후 질량분석 검출기로 분석하던 방법에서 HPLC를 포함한 정제-농축 과정을 생략하고 실시간으로 시료의 전처리가 없이 직사 분사 방식의 이온화를 가능하게 하는 방법이다. 이 방법들은 시료의 성상을 변화시키지 않고 전처리도 요구하지 않으므로 고속대량 스크리닝(High Throughput Screening, HTP)의 요구에 적합하여 법의학, 국방과학, 의약, 식품 분야에서 활용중이다¹⁰. 또한 DESI나 DART 방법들은 기존의 삼중사중극자(triple quadrupole) 방식의 MS/MS와 연계된 측정사례도 많지만^{11,12} 미지물질의 확인은 고분해능의 full scanning 질량분석기(high resolution and accurate mass spec., HRAM)가 결합된 방법¹³⁻¹⁵이 확률적으로 높은 가능성을 제시할 것으로 판단된다.

본 연구는 시료의 실시간 이온화 방법인 DART를

오비트랩 고분해능 질량분석법과 연계하여 매우 짧은 시간에 분석 종료 및 원인 물질을 정확히 확인 할 수 있는 방법을 검토하여 수질에서의 활용 가능성을 제안하고자 한다. 이번 실험에서는 예비 검토를 위해 국내에서 유통량 및 사용 빈도가 높은 농약들의 수질오염을 가정하여 우선 검토 대상물질은 fenprothrin, azinphos methyl, dichlorovos, phorate, hexazinone, edifenfos, diazinon, tefluthrin, bromacil, prothiofos, trichlorfon, prometryn, iprobenfos, fenitrothion, isoproturon, isoxathion, procymidon, metribuzin, acetochlor, propiconazole, terbutryn, terbufos, pyrazophos로 23종을 선정하였다. 또한 수질오염에서 실제로 일어날 수 있는 낮은 $\mu\text{g/L}$ 수준의 저농도 시료에 대한 정성 가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

분석대상인 농약류는 Dr. Ehrenstorfer(Augsburg, Germany)에서 구매하였으며, 메탄올에 용해된 10~100 $\mu\text{g/mL}$ 범위의 단품을 이용하였으며, 검토물질은 fenprothrin, azinphos methyl, dichlorovos, phorate, hexazinone, edifenfos, diazinon, tefluthrin, bromacil, prothiofos, trichlorfon, prometryn, iprobenfos, fenitrothion, isoproturon, isoxathion, procymidon, metribuzin, acetochlor, propiconazole, terbutryn, terbufos, pyrizophos로 총 23화합물로 구성하였다. 각 표준물질에 대한 화학구조와 분자량 등에 관한 정보를 Table 1에 요약하였다. 표준물질은 메탄올로 희석하여 50~100 ng/mL 범위에서 미세마이크로 피펫으로 10 μL 분취하여 실시간 이온화 방법의 검토에 사용하였다.

Table 1. Chemical formula, molecular weight and structure of target pesticides

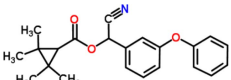


Compound	CAS number	Formula	Molecular weight	Chemical structure
Fenprothrin	39515-41-8	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_3$	349.4	
Azinphos-methyl	86-50-5	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}_2$	317.3	
Diazinon	333-41-5	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$	304.3	

Table 1. Continued

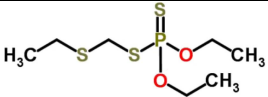
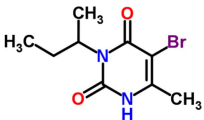
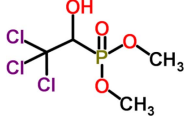
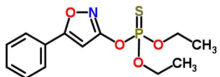
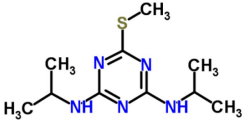
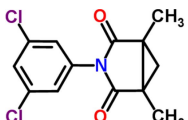
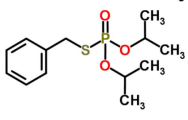

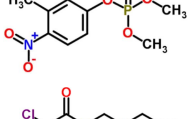
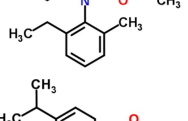
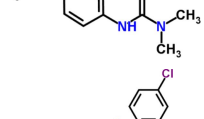
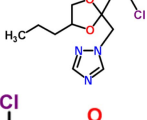
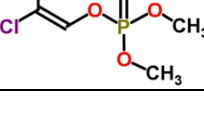
Compound	CAS number	Formula	Molecular weight	Chemical structure
Phorate	298-02-2	$C_7H_{17}O_2PS_3$	260.3	
Bromacil	314-40-9	$C_9H_{13}BrN_2O_2$	261.1	
Trichlorfon	66758-31-4	$C_4H_8Cl_3O_4P$	257.4	
Isoxathion	18854-01-8	$C_{13}H_{16}NO_4PS$	313.3	
Prometryn	7287-19-6	$C_{10}H_{19}N_5S$	241.3	
Procymidone	32809-16-8	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$	284.1	
Iprobenfos	26087-47-8	$C_{13}H_{21}O_3PS$	288.3	
Metribuzin	21087-64-9	$C_8H_{14}N_4OS$	214.2	
Fenitrothion	122-14-5	$C_9H_{12}NO_5PS$	277.2	
Acetochlor	34256-82-1	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	269.7	
Isoproturon	34123-59-6	$C_{12}H_{18}N_2O$	206.2	
Propiconazole	60207-90-1	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$	342.2	
Dichlorovos	95828-55-0	$C_4H_7Cl_2O_4P$	220.9	

Table 1. Continued

Compound	CAS number	Formula	Molecular weight	Chemical structure
Hexazinone	51235-04-2	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	252.3	
Edifenfos	17109-49-8	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ PS ₂	310.3	
Pyrazophos	13457-18-6	C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₅ PS	373.3	
Tefluthrin	79538-32-2	C ₁₇ H ₁₄ ClF ₇ O ₂	418.7	
Prothiofos	34643-46-4	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₂ O ₂ PS ₂	345.2	
Terbutryn	886-50-0	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241.3	
Terbufos	13071-79-9	C ₉ H ₂₁ O ₂ PS ₃	288.4	

2.2. 실시간 이온화(Direct Analysis in Real Time) 방법

본 연구에서는 시료의 전처리 과정을 최소화하고 분석시간을 단축하기 위해 실시간 이온화 방법을 적용하였다. 실시간 이온화 방법의 구조 등 개략도는 Fig. 1에 도시하였다. 시료의 이온화는 DART(Direct Analysis in Real Time) 방식의 SVP 모델(Ion Sense™, MA, USA)을 사용하였으며, 이온화에 사용 가능한 온도 범위는 50~500°C이며 본 연구에서는 300°C를 적용하였고, 이온화 및 기기분석 시간은 30초를 적용하였다.

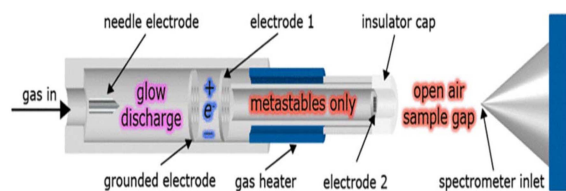


Fig. 1. Structure and ionization flow of DART.

Table 2. Operating condition of desorption ionization probe

Instrument	DART-SVP
Temperature	300°C
Sample loading vol.	10 μL
Carrier gas, pressure	helium, 75 psi

DART의 운영 조건을 Table 2에 요약하였다.

2.3. 기기분석

기기분석은 고분해능 full range scan 방식을 적용한 Orbitrap Exactive(Thermo-Fisher, Bremen, Germany) 모델을 사용하였다. 장비의 분해능과 측정 질량의 정성(identification) 기준인 질량 정확도(mass accuracy)는 각각 50,000 및 5 ppm 이하 조건에서 측정하였다. Orbitrap 질량분석기의 운영 세부 조건을 Table 3에 제시하였다.

Table 3. Operating condition of DART-Orbitrap mass spectrometer

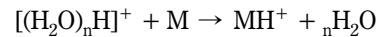
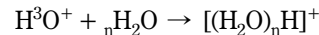
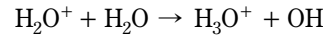
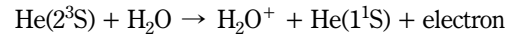
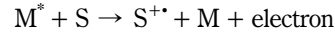
Instrument	Orbitrap Exactive (Thermo, CA, USA)
Scan range	100~500
Resolution	50,000
Polarity	positive
Run time	0.5 min
Ionization source	DART-SVP model
Spray voltage	1.5 Kv
Capillary temp.	250°C
Capillary voltage	25 V
Tube lens voltage	170 V
Skimmer voltage	36 V

3. 결과 및 고찰

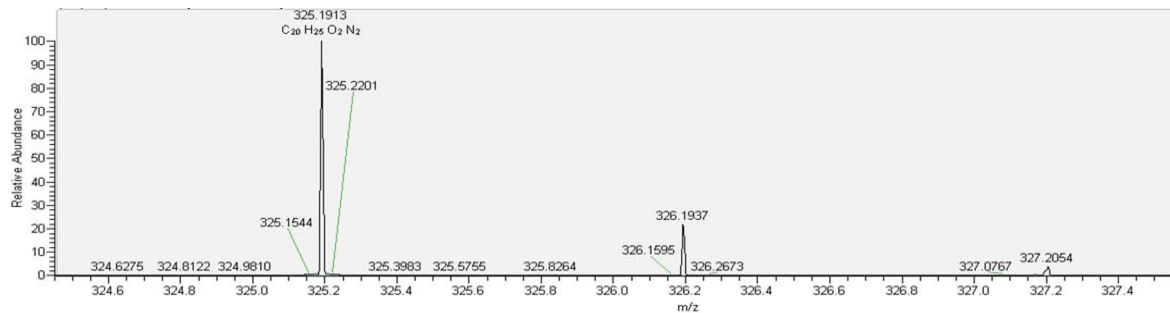
3.1. 표준물질인 퀴닌의 질량 스펙트럼과 정확도

본 연구에서 시도한 탈착 이온화 방식인 DART에서 이온화 메커니즘은 Penning 이온화¹⁶⁾라고 하는 신규 이온화 방법을 채택한 것으로서 전자적 들뜬 상태에 있는 원자(또는 분자) M이 다른 원자나 분자 S와 충돌하였을 때 전자의 들뜬 에너지가 후자에 인도되고 그 에너지를 사용하여 후자가 이온화되는 아래와 같은 이온화 기작을 따르게 된다. 또한 운반 기체인 헬륨은 공기중의 물분자와 충돌하여 물분자에서 전자를 방출하게 되고 들뜬 상태의 물분자는 다른 물분자와 충돌을 반복하면서 반응성이 높은 전하를 띄게 되어 대상 분자와 충돌시 주로 수소만 치환되는 단순한 이온화가 유도된다. LC/MS분석에서 가장 많이 사용하는 전자분무 방식(Electrospray, ESI)의 경우, 분석하고자 하는 물질을 HPLC를 필수로 장착하여 용매를 혼합하여 시료를 이온화하며 이 경우, 수소외에도 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 등의 이온과 분석물질과의 반응이 가능하므로 분석 성분의

정량 전에 이온화 형태에 대한 특성 확인이 필수적임에 비하여 본 연구에서 적용한 이온화 방법은 이러한 과정을 필요로 하지 않는 장점이 있다고 할 수 있다.



검토 대상 농약들의 정성 분석에 앞서 예비 테스트를 위한 표준물질로서 퀴닌(quinine, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$)을 선정하여 DART-Orbitrap MS에서 이온 스펙트럼을 검토하였다. 예비 시험 농도는 1 ng/ μL 농도의 1차 희석액을 마이크로피펫으로 10 μL 메탈 매쉬에 도포하여 Table 2의 운용조건에서 Orbitrap MS의 스캔 범위를 100~500 amu에서 설정하였다. 퀴닌의 이온화 스펙트럼은 Fig. 2에 나타내었다. 측정결과는 full scan 스펙트럼중 퀴닌의 분자량인 324 amu 부근의 스캔 범위를 확대하여 Xcalibur 2.1의 원자조성(elemental composition)을 이용하여 추정한 결과, $[\text{M}+\text{H}]^+$ 및 탄소동위원소들이 확인되었다(Fig. 2). 이 때 측정된 질량정확도(mass accuracy)는 0.632 ppm(monoisotope 계산값과 실측의 오차를 백만배로 환산한 단위)로서 1 ppm 정확도 이내에서 성분확인이 가능하였다. 퀴닌의 이온화 스펙트럼에서 보듯이 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 를 기준으로 탄소동위원소들이 규칙적으로 분포하며 이는 시뮬레이션 결과에서도 높은 유사성이 관찰되었다. 따라서 본 방법은 탈착 이온화 방법을 통해서 분석결함을 거치지 않고도 1분 이내의 매우 짧은 시간에 단순한 이온화 스펙트럼을 이용한 성분확인이 가능하며, 이온화된 성분은 고분해능 MS 측정을 통해 정성에 대한 높은 신뢰도를 얻을 수 있는 방법으로 판단되었다.

**Fig. 2.** Preliminary expanded ionization spectrum of Quinine ($\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2$).

3.2. 대상물질들의 질량 스펙트럼 측정결과

23종의 각 농약 표준물질 희석액을 500 ng/mL씩 준비하여 3.1에서 검토한 DART-Orbitrap MS조건에서 3회씩 측정하였다. 각 데이터는 질량스펙트럼을 관찰하여 성분별 주요 검출이온에 대해 원소 조성 시뮬레이션 프로그램을 이용하여 측정질량의 정확도를 비교, 확인하였다. 대상 성분의 주요 질량스펙트럼과 질량정확도를 Table 4 및 Fig. 3에 요약하였다. 농약들은 3.1의 퀴논과 같이 모두 분자구조에 수소가 치환된 $[M+H]^+$ 형태로 검출되었고 나트륨(Na) 및 암모니아(NH_4)가 치환된 이온의 형태는 검출되지 않아 3.1의 penning 이온화 메커니즘을 따르는 것으로 나타났다. 또한 고분해능 질량분석 데이터의 스펙트럼을 확대하여 분자이온 근처에 탄소동위원소들이 규칙적으로 분포하고 있음을 확인하였다. 대상 농약중 염소원자를 포함하는 procymidone, acetochlor, propiconazole, dichlorovos, tefluthrin, prothiophos는 염소 동위원소인 35와 37의 자연존재비율인 3:1, 브롬원자를 포함하는 bromacil는 브롬 동위원소인 79와 81의 자연존재비율인 1:1로 질량스펙트럼이 분포하였고, 동위원소이외의 조각이온들

은 거의 무시할 수 있는 수준이었다. 한편, 질량 정확도(mass accuracy)의 범위는 0.053~0.870 ppm으로 관찰되어 1 ppm 이내를 만족하였으며, 이는 유럽연합(EU)에서 고분해능 질량분석방법으로 식품류의 농약을 분석할 때 성분 확인의 정도관리 기준으로 제시한 5 ppm 이하를 충분히 만족하였다. 따라서, 고분해능 질량분석방법과 조합을 이룬 DART의 탈착이온화 방식은 정성(identification) 분석방법으로 큰 장점을 가지는 것으로 판단하였다.

3.3. 수질오염을 고려한 저농도 테스트

본 연구에서 검토한 분석방법은 수분내에 정확한 정성분석을 가능하게 하는 방법으로서 수질사고시 원인 규명과 결과 통보를 통한 신속한 현장 대응과 같은 분야에 높은 활용도가 예상된다. 그러나 화학물질에 의한 대부분의 수질사고는 다이옥산, 유류 오염, 농약 살포 등의 사례에서 보듯 $\mu\text{g/L}$ 수준으로 발생하고 있어서 저농도 시료에 대한 정성분석의 성능이 요구된다. 여기서는 수질오염에서 실제로 일어날 수 있는 낮은 $\mu\text{g/L}$ 수준의 저농도 시료에 대한 검출 가능성을 검토하기 위해 3.2에서 검토한 농약 중 하나인 acetochlor

Table 4. Protonated or molecular and isotopes for identification within 5 ppm mass accuracy

Compound	$[M+H]^+$	Qual ion1	Qual ion2	Qual ion3	Qual ion4
Fenprothrin	350.1754	351.1784	352.1815	353.1843	
Azinphos-methyl	318.0131	319.0166	320.0088	321.0122	322.7027
Diazinon	305.1083	306.1114	307.1038	308.1071	309.2028
Phorate	260.9805	261.9837	262.9761		
Bromacil	261.0235	262.0266	263.0209	264.0240	
Trichlorfon	256.9301	258.9271	260.9241	262.9208	
Isoxathion	314.0610	315.0639	316.0564	317.0595	318.0609
Prometryn	242.1436	243.1459	244.1386	245.1417	
Procymidone	286.0297	287.0275	288.0253		
Iprobenfos	289.1022	290.1054	291.0978	292.1010	
Metribuzin	215.0962	216.0989	217.0914	218.0946	
Fenitrothion	278.0247	279.0278	280.0202	281.0232	282.027
Acetochlor	270.1255	271.1288	272.1226	273.1262	
Isoproturon	207.1494	208.1522	209.1554		
Propiconazole	342.0772	344.0739	346.0708		
Pyrazophos	374.0932	375.0101	376.3505		
Dichlorovos	222.9497	221.9448	224.9465		
Hexazinone	253.1660	254.1688	255.1725		
Edifenfos	311.0326	312.0306	313.0282	314.0317	315.2685
Tefluthrin	419.0645	420.0664	421.0615		
Prothiophos	346.9667	348.9633	350.1746		
Terbutryn	242.1435	243.1462	244.1387	245.1420	
Terbufos	289.0515	290.0550	291.0572		

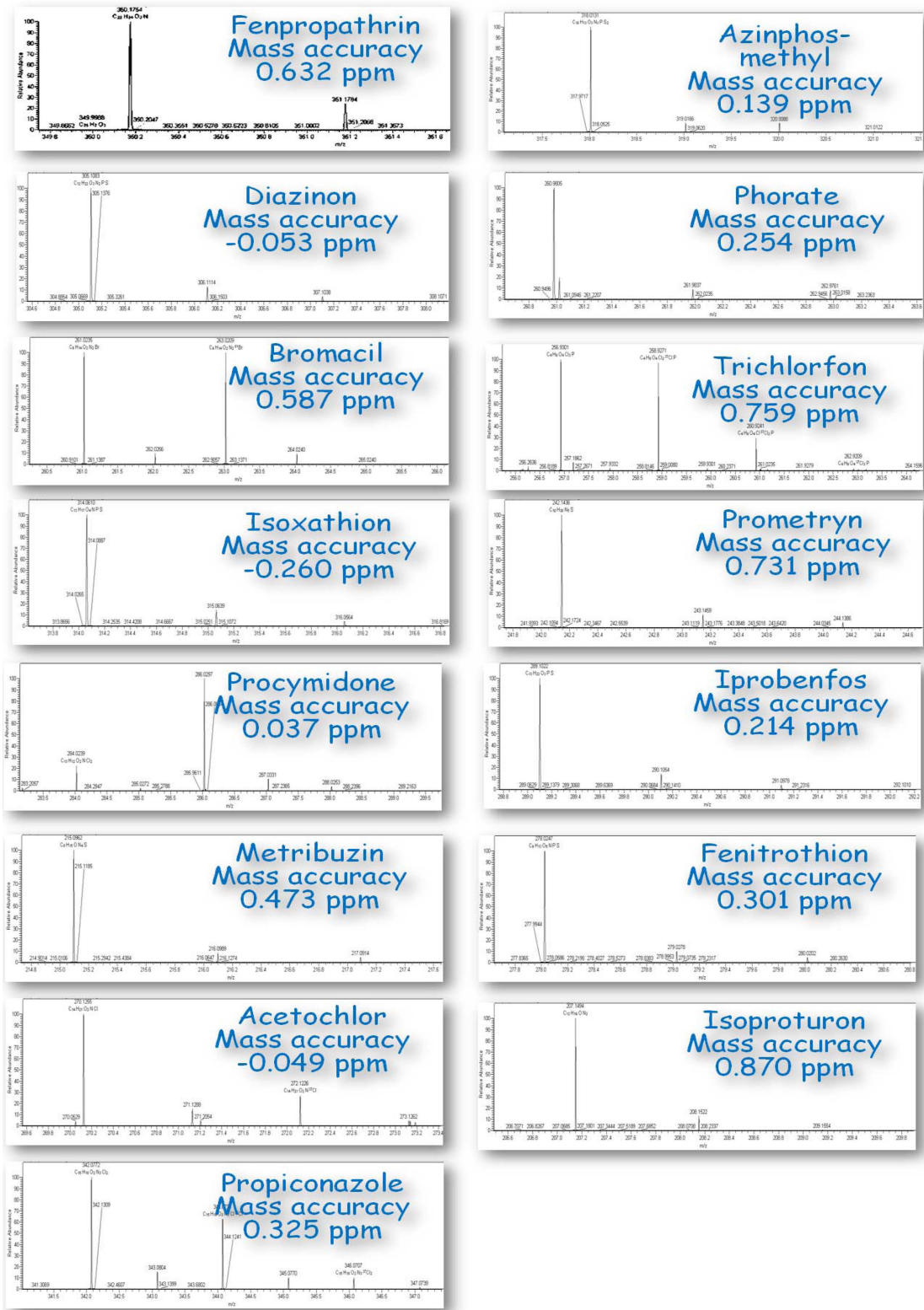


Fig. 3. Molecular and isotopes of expanded spectrum of target pesticides.

(C₁₄H₂₀CINO₂)를 선정하여 실험실의 수도물에 단계적으로 100, 50, 20, 10, 5, 1 ng/mL까지 희석하여 금속 메시 표면에 각각 10 마이크로리터를 도포하여 분석하였다. 분석 후 acetochlor의 농도별 질량 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. Acetochlor의 isotopic mass는 269.271 amu이고 정성으로 이용한 정밀 질량은 [M+H]⁺ 및 [M+H]⁺의 염소 동위원소인 270.1258 amu와 272.1231 amu로서 이들은 최저 농도인 1 ng/mL에서도 약 3:1의 비율로 관찰되었다. 따라서 DART-Orbitrap MS에 의한 신속 정확한 정성방법은 고농도에서 뿐만 아니라 실제 수질오염에서 일어날 수 있는 저농도의 미량성분에 대한 분석 가능성을 제시하였다.

3.4. 실시간 이온화 방법의 생산성 및 활용도

최근에 일어났던 소규모 상수시설에 대한 농약 투입 사고 및 노인정 시설의 농약중독 사고 사례에서 보는 바와 같이 불특정 집단을 대상으로 한 음용수, 식품에 대한 화학물질 테러에 대한 긴급 대응의 필요성이 제기되고 있다. 본 연구진이 농약 등에 대한 기존의 일반적인 미량분석을 통한 원인물질 판단시에 소요되는 시간은 시료 5개를 고려시 이상적인 조건에서 0.5-1 L 정도의 시료량을 이용한 여과, 액-액(LLE) 또는 고상추출(SPE) 및 농축에 약 2.5~3시간과 기기분석 약 1.2시간 소요만 고려하더라도 본 연구에서 적용한 방법이 불과 시료량 10 µL와 시료당 0.5분의 분석시간을 필요로 하므로 기존 방법과 비교하면 신속성 측면에서 실시간 이온화 방법은 매우 활용도가 높은 방법이라고 판단되

었다. 한편, 본 연구에서는 검토하지 않았지만 최근 DART-질량분석방법을 적용한 정량성 검토 사례^{17,18)}가 보고되고 있어서 이들과 시료 주입방법을 자동화하여 검정곡선을 작성하여 미량 정량성까지 보장된다면 원인물질의 규명과 농도확인을 동시에 수행할 수 있는 방법으로서 수질, 식품, 토양 등의 분야에 매우 높은 활용도가 기대된다. 또한 DART를 포함한 탈착이온화 방법은 3.1에서 언급한 바와 같이 이온화 메커니즘이 단순하여 최적화에 필요한 시간을 줄일 수 있고, HPLC를 이용시에 필요한 용매, 컬럼, 조건확립시간 등의 비용 부담에 대한 효과도 있어서 정량성을 포함하여 향후 환경분석에 다양한 적용이 이뤄질 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구는 수질사고 등과 같은 사례에 신속 대응을 위하여 최근 소개되고 있는 탈착 이온화 방법(desorption ionization method) 중에서 실시간 이온화 방법인 DART와 고분해능 질량분석법(HRMS)을 조합하여 시료의 전처리 없이 극소량의 시료량을 적용하여 주요 농약류를 대상으로 수질의 미량 측정 방법으로서의 성능을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DART-Orbitrap MS 조합을 이용하여 농약류를 분석한 결과, 시료의 전처리 없이 매우 짧은 시간내에 질량 정확도 1 ppm 이내의 정확한 정성 결과의 확인이 가능하였으며, 특히 탈착이온화 방법은 고분해

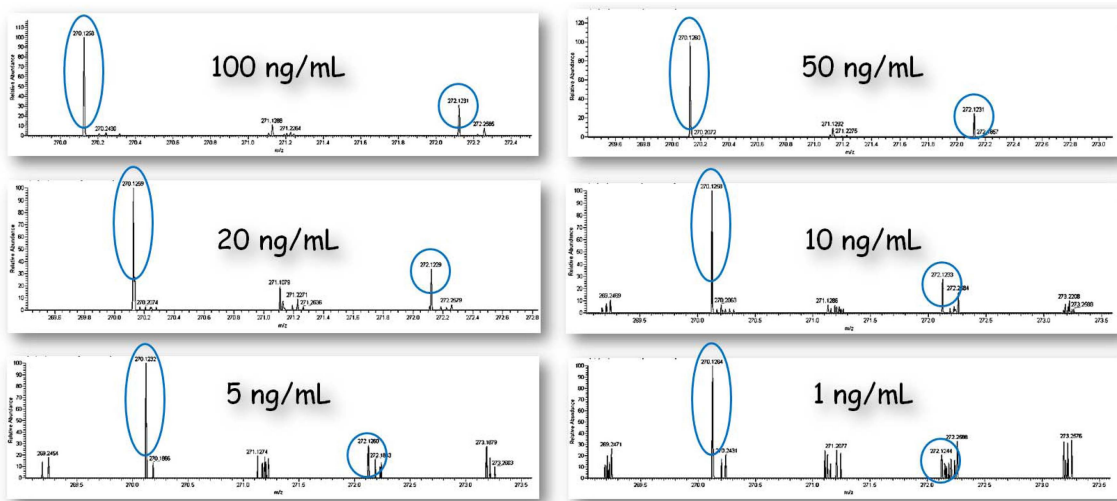


Fig. 4. Sensitivity test of acetochlor spiked in tap water.

능 질량분석장치와의 조합에서 우수한 정성 성능을 보여줄 것으로 판단된다.

2. 본 방법은 acetochlor를 이용한 감도 테스트에서 1 ng/mL 수준까지 검출 성능을 보여주어 미량 검출방법으로서의 가능성을 보여주었고 향후 정량성(quantitation)이 함께 검토된다면 기존의 시간과 노동력을 요구하였던 정성, 정량방법을 보완할 수 있을 것으로 판단되었다.
3. 탈착 이온화 방법은 분석시간, 노동력 측면에서 큰 절감 효과가 있는 것으로 나타났으며, 다량의 용매, 분석킬러도 사용하지 않는 등 환경 측면을 고려한 간편 분석기술로서도 적용성이 기대되며 특히 환경 사고 등 시급성을 요구하는 분석에서 높은 활용도가 기대된다.

참고문헌

1. http://www.daejonilbo.com/news/newsitem.asp?pk_no=1001981. **2012.4.24**
2. J.P. Williams, V.J. Patel, R. Holland and J.H. Scrivens, *Rapid Commun. Mass Spectrom* **2006**, 20, 1447-1456.
3. I. Cotte-Rodriguez, H. Hernandez-Soto, H. Chen and R.G.Cooks, *Anal. Chem* **2008**, 80, 1512-1519.
4. T.J. Kauppila, V. Arvola, M. Haapala, J. Pol, L. Aalberg, V. Saarela, S. Franssila, T. Kotiaho and R. Kostiainen, *Rapid Commun. Mass Spectrom* **2008**, 22, 979-985.
5. J. Dalhleish, M. Wleklinski, J. Shelley, C. Mulligan, Z. Ouyang and R.G. Cooks, 60th ASMS, **2012**, MP 681, Vancouver, Canada.
6. P.Dwivedi, J. Keelor, P. Holmes and F. Fernandez, 60th ASMS, **2012**, MP 684, Vancouver, Canada.
7. M. Wells, M. Goodwin, M. Stump, M. Fico, M. Gildersleeve and B. Solomin, 60th ASMS, **2012**, TP 649, Vancouver, Canada.
8. Z. Takats, J.M. Wiseman, B. Gologan and R.G. Cooks, *Science* **2004**, 306, 471-473.
9. R.B Cody, J.A. Laramée and H.D. Durst, *Anal. Chem* **2005**, 77, 2297-2302.
10. J. Gross, *Mass Spectrometry* **2011**, 2nd ed., DOI 10.1007/978-3-642-10711-5_13,
11. A.R. Lachapelle and S. Sauv, 60th ASMS, **2012**, WOA, Vancouver, Canada.
12. M. Sollic, D. Masse, D. Lapen and S. Sauv, 60th ASMS, **2012**, MP 545, Vancouver, Canada.
13. A.G. Escudero and C. Thompson, 60th ASMS, **2012**, TP 623, Vancouver, Canada.
14. S.W. Cha, 60th ASMS, **2012**, WP 338, Vancouver, Canada.
15. J.M. Wiseman, D.R. Ifa, A. Venter and R.G. Cooks, *Nature Protocols* **2008**, 3, 517-524
16. L. Song, C.G. Stephen, D. Bhandari, D.C. Kelsey and J.E. Bartmess, *Anal. Chem* **2009**, 81, 10080-10088.
17. L. Yan-Jing, W. Zhen-Zhong, B. Yu-An, D. Gang, S. Long-Sheng, Q. Jian-Ping, X. Wei, L. Jia-Chun, W. Yong-Xiang and W. Xue, 60th ASMS, **2012**, ThP 644, Vancouver, Canada.
18. M. Haunschmidt, C.W. Klampfl, W. Buchberger and R. Hertsens, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 397, 269.