

GC/MS를 이용한 MX 유도체화 분석법 연구

유은아* · 박도연 · 이향기 · 명승운*

성신여자대학교 화학과
한국과학기술연구원 도핑콘트롤센터*
(2002. 2. 19 접수)

Analysis of derivatized MX by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Eun-Ah Yoo* · Do-Yeon Park · Hyang-Ki Lee · Seung-Woon Myung*

Department of Chemistry, Sungshin Women's University, 249-1 Dongseondong 3ga, Seongbukgu Seoul 136-742, Korea
*Doping Control Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea
(Received Feb. 19, 2002)

요 약 : MX [3-chloro-4(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone]는 수도물의 소독을 위해 첨가한 염소와 수중의 유기물이 반응하여 생성되는 강력한 변이원성 물질이다. 본 논문에서는 GC/MS를 이용하여 유도체화 시약인 2% 황산-methanol, *iso*-propanol, *sec*-butanol, *n*-butanol을 이용하여 MX의 유도체화를 비교하였으며, 이온화 방법으로 EI 와 NCI를 비교한 결과, NCI 방법에서 검출 한계가 1.25 pg으로 EI 방법에서는 25 pg이었으며, 25~2500 pg 범위에서 직선성을 나타내었다.

Abstract : AMX is one of extremely high mutagenic compound produced from the reaction of the chlorine and the organic compound during the disinfection of tap water. In this paper, the chemical derivatization of MX with 2% sulfuric acid-methanol, *iso*-propanol, *sec*-butanol and *n*-butanol derivatives for the GC/MS analysis were tested or compared. Limit of detection for the EI and NCI mode were 25 pg and 1.25 pg, respectively. The good linear calibration curve was obtained the range of 25~2500 pg by EI and NCI

Key words : MX, mutagenicity, GC/MS

1. 서 론

지표수는 여러 나라에서 음용수의 중요한 근원이다. 수도물에 대한 염소 소독 처리는 인간에게 유해한 염소 화합물을 생성하는데도 불구하고 기술적인 면이나 경제적인 면에서 우수하여 일반적으로 많이 실행하고 있다. 1974년 염소 소독으로 인하여 클로로포름을 비롯한 trihalomethanes (THMs) 생성이 최초로 보고된 이후 인체에 유해한 염소 소독 부산물의 존재가 계속 보고 되고

있다.^{1,2} 소독 부산물 중에서도 산성의 반휘발성과 비휘발성 염화 유기물들은 변이원성 물질로써 염소 소독 처리한 먹는 물에 존재하고 있으며³ 변이원성 물질이 있는 물을 먹는자가 비변이원성 물을 먹는자보다 방광암은 1.2배, 신장암은 1.2배내지 1.4배정도 일으킬 위험이 크다고 보고되기도 하였다.⁴ 이러한 산성의 반휘발성과 비휘발성 염화 유기물 중에 가장 중요한 변이원성물질/발암물질이 3-chloro-4(dichloromethyl)-5-hydroxy-2-(5H)-furanone (MX)이다.

MX는 염소 소독 처리한 물에서 1986년에 처음으로 발견되었으며, 소독을 위해 첨가한 염소와 수중의 유기물이 반응하여 생성되는 강력한 변이원성 물질로 아플

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-920-7168, Fax : +82+(0)2-920-7168
E-mail : eayoo@cc.sungshin.ac.kr

라톡신에 맞먹는 독성을 가지고 있다.⁵ MX의 구조는 Fig. 1과 같으며 물질량은 217 gmol^{-1} ($\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3$)이다. MX는 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone의 약칭으로서 Holmbom등에 의해 변이원성 (Mutagenicity)이 있는 할로젠 화합물 (X)이라는 뜻으로 MX의 명칭을 사용하기 시작했다. MX는 pH 5.3 이하에서는 고리형태로 나타내지만 pH 5.3 이상에서는 열린 고리 상태의 oxobutenic acid (E-MX)의 형태로 존재한다. 하지만 E-MX는 MX보다 변이원성이 10%이하인 것으로 알려졌다.⁶

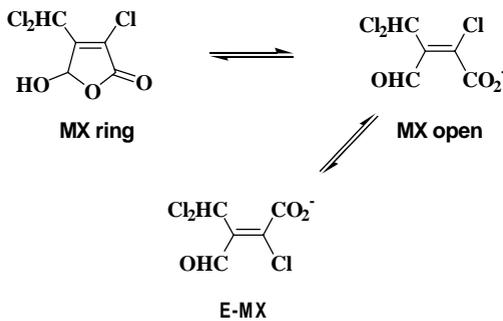


Fig. 1. Chemical structures of MX and E-MX.

MX의 천연적인 생성 원인은 일반적으로 리그닌과 휴믹질이 원인 물질로 생각되나 어떠한 조건에서 MX가 생성되는 것인지는 명백하지 않다. 유일하게 단일 물질로부터 MX가 생성되는 예는 Horth등의 연구 결과 아미노산중의 티로신과 염소와의 반응으로 합성된 것을 시작으로 티로신 $1 \mu\text{mol}$ 당 MX가 9 ng, E-MX가 36 ng 생성된다고 보고되어 있다.⁷ 그러나 그 생성 반응 경로에 대해서는 아직 밝혀진 적이 없으나 MX의 강력한 변이원성 때문에 세계보건기구 (WHO)에서 건강에 유해한 물질로 선정하였다. 하지만 아직 수질 기준치를 정할 수 있을 정도의 연구 결과가 많지는 않다.

최근에 핀란드,⁵ 미국,⁸ 영국,⁹ 일본¹⁰ 및 중국¹¹ 등지에서 0.2 ng/L ~ 67 ng/L 범위에서 MX의 검출이 확인되었다. 그러나 아직 우리나라에서는 MX의 검출에 대한 실험을 한 사례가 없어 MX의 검출에 대한 실험이 시급한 실정이다. 특히 MX는 음용수의 변이원성의 약 30%를 차지하기 때문에 MX의 확인 및 정량이 매우 중요하며 ppt (ng/L)단위로 존재하기 때문에 감도를 높이고, 검출 한계를 높일 수 있는 방법에 대해 연구하는 것은 중요하다. MX의 유도체화 방법은 보통 메

틸 유도체화 반응으로써 반응제로는 Vartiainen,¹² Coleman,¹³ 및 Kronberg¹⁴등이 2% 황산처리한 메탄올을 사용하였고, Charles¹⁵은 14% BF_3 처리한 메탄올을 사용하였으며, Huixian¹¹은 BF_3 로 포화시킨 메탄올을 사용하였다. 메틸 유도체화는 간단하고, 반응 온도가 낮고, 추출물로부터 유도체가 쉽게 분리되는 특징으로 많이 쓰이고 있지만, GC/MS (gas chromatography/mass spectrometry)의 충격 이온화 방식 (EI) 스펙트럼에서는 MX의 특성 동위 원소 질량인 m/z 199, 201, 203이 나타나지만, $-\text{CHCl}_2$ 기가 떨어져 나간 m/z 147의 토막 이온이 기준 피크를 형성하므로,¹⁶ 이는 MX만의 특성 피크로 부족하다. 그러므로 다른 알코올 시약을 이용한 알킬 유도체화 반응¹⁷을 이용하여 특성 동위 원소 질량 (m/z 199, 201, 203)의 감도를 높여 낮은 검출 한계를 개선시킬 수 있는데, 이는 Ogawa,¹⁷ Nawrocki¹⁸에 의해 사용되기도 하였다. 또한 MX는 전기음성도가 큰 염소 이온을 포함하고 있기 때문에 음이온 화학 이온화법 negative chemical ionization (NCI)을 사용하여 EI 방법과 비교할 수 있다.

본 논문에서는 수질 내에 존재하는 강력한 변이원성 화합물인 MX의 효과적인 검출을 위하여 최적의 검출 조건을 확인하고자 하였다. 극성을 줄이고 휘발성을 증가시키기 위한 유도체화 과정으로 기존의 메틸 유도체화 방법을 다른 알킬 유도체화 방법과 비교하였으며, GC/MS로 분석할 때 이온화 방법으로서의 기존 방법인 EI 와 NCI를 선택하여 비교해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

MX (3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone) (Sigma St. Louis, USA)는 에틸 아세테이트에 녹여 $10 \mu\text{g/mL}$ 표준 용액을 제조하였다. 이를 단계적으로 에틸 아세테이트로 희석하여 검량선 작성을 위한 표준 용액을 제조하였다.

유도체화 시약으로 methanol (Aldrich Chemical Co, MILWAUKEE WI, USA), iso-propanol (Sigma Chemical Co, Louis, USA), sec-butanol, n-butanol (Aldrich Chemical Co, MILWAUKEE WI, USA)에 각각 황산 2 mL를 넣어 전체 부피가 100 mL되게 만들어 사용하였다. 중화하기 위해 탄산수소나트륨 2 g을 3차 증류수에 넣어 100 mL로 만들어 사용하였다. 내부표준물질은

MBA (mucobromic acid) (Aldrich Chemical Co, MILWAUKEE WI, USA)를 사용하였으며, 실리카 컬럼은 Waters사 (Massachusetts, USA)에서 만든 Sep-Pak[®] 제품을 구입하여 사용하였다.

2.2. GC/MS

기체 크로마토그래프/질량분석기는 Agilent사의 HP 6890 시리즈 기체 크로마토그래프와 HP 5973 질량분석기 (Palo Alto, CA, USA)를 사용하였다. 컬럼은 길이 30 m, 직경 0.25 mm, film 두께 0.25 μ m의 DB-1 (Dimethylpolysiloxane) 모세관 컬럼을 사용하였고, 이동상 기체는 헬륨 기체로써 유속 1.2 mL/min이었으며, 주입 방법은 비분할 주입 방법을 사용하였다. 질량 범위는 m/z 30~300로 지정하였고, 선택이온 검색법 (selected ion monitoring, SIM)을 위해서 EI의 경우는 선택이온으로 m/z 199, 201, 203, NCI는 m/z 35, 37을 선택하였다. 내부표준물질인 MBA는 MX와 유사한 구조를 가지고 있으나 염소대신에 브롬이 치환된 형태이므로 크로마토그래피 및 시료전처리 과정에서 유사한 물리적 성질을 나타낼 것으로 사료되어 MBA가 선택되었다. SIM 검출을 위한 특성이온으로는 EI에서는 m/z 79와 81, NCI는 m/z 239, 241, 243이 선택되었다. 컬럼의 온도는 35 $^{\circ}$ C에서 2분 머물게 하고 120 $^{\circ}$ C까지는 1분에 20 $^{\circ}$ C씩 220 $^{\circ}$ C까지는 1분당 6 $^{\circ}$ C씩 300 $^{\circ}$ C까지 1분당 25 $^{\circ}$ C씩 올리고 5분동안 머물게 하였다. 주입구 온도는 220 $^{\circ}$ C로 하였다. 이온원의 온도는 EI에서 230 $^{\circ}$ C, NCI는 120 $^{\circ}$ C로 하였고 기체 이온 시약은 메탄가스를 사용하였다. 이러한 작동 조건을 Table 1에 수록하였다.

Table 1. The operation parameters of GC/MS

Column : DB-1 (dimethylpolysiloxane capillary column 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)
Carrier gas : He
Flow rate : 1.2 mL/min
Injection mode : splitless
Injection volumn : 1 μ L
Acquisition mode : SIM/Scan
Injection port temperature : 220 $^{\circ}$ C
Oven temperature program : 35 $^{\circ}$ C (2 min) \rightarrow 120 $^{\circ}$ C (at 20 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow 220 $^{\circ}$ C (at 6 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow 300 $^{\circ}$ C (at 25 $^{\circ}$ C/min)
Mass range : m/z 30 ~ 300
Selected ion : m/z 199, 201, 203 (EI), m/z 35, 37 (NCI)
Ion source temperature : 230 $^{\circ}$ C (EI), 120 $^{\circ}$ C (NCI)
Ionization mode : electron impact (70 eV) negative chemical ionization (Reagent gas : methane)

2.3. 실험 방법

(1) MX 표준 용액의 제조

표준품을 에틸 아세테이트에 녹여 10 μ g/mL가 되도록 제조한 후 묽혀서 사용하였으며, 내부 표준 물질인 MBA도 에틸 아세테이트에 녹여 제조하였다. 이들 표준 용액은 모두 냉장 보관하였다.

(2) 표준 용액의 분석

0.1 μ g/mL 표준 용액 5 mL를 취하여 질소 가스로 완전히 농축시킨 후 2%로 황산 처리한 유도체화 시약 methanol, *iso*-propanol, *sec*-butanol, *n*-butanol을 1 mL씩 넣고 methanol은 70 $^{\circ}$ C, *iso*-propanol은 85 $^{\circ}$ C, *sec*-butanol과 *n*-butanol은 95 $^{\circ}$ C에서 1시간씩 반응시킨 후 중화시키기 위해 2% NaHCO₃ 용액 2 mL를 넣고 *n*-hexane 1 mL로 4번 추출하여 농축시킨 후 GC/MS로 분석하였다(Fig. 2).

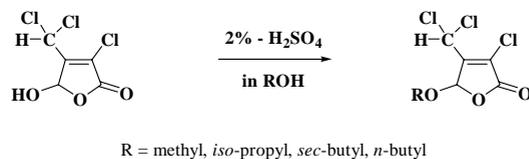


Fig. 2. Derivatization process of MX.

(3) 표준 시료의 정제 과정

실제 시료에 적용하기 위해서는 많은 방해 물질을 분리해내는 정제 과정이 필요하므로 표준 시료의 분석에도 이 과정이 필요하다. 따라서, (2)의 표준 용액의 분석에서 기술된 핵산추출과정 이후에 추출물을 질소 가스를 사용하여 0.5 mL로 농축시킨 시료를 *n*-hexan 2 mL로 세정한 시판용 실리카 컬럼에 흘려준 후 *n*-hexan 1 mL와 *n*-hexan : 에틸아세테이트 (7:1)로 만든 혼합용매 총 5 mL중 1 mL를 흘린 후, 나머지 4 mL를 용리시켜 질소 가스를 사용하여 0.2 mL까지 농축 후 GC/MS에 1 μ L 주입하였다.

(4) 검정곡선 작성

에틸아세테이트로 단계적으로 묽힌 농도 1, 4, 10, 20, 50, 100 ng/mL의 표준 용액 각각 5 mL를 질소 가스를 이용하여 완전히 날린 후 내부표준물질인 MBA를 28 ng되게 넣은 후, 2% 황산 처리한 *iso*-propanol로 유도체화 과정을 거친 후 시료 전처리 방법을 거친 뒤 (Fig. 3), GC/MS (SIM)으로 분석하여 시료별 검정곡선을 얻었다. 이때 이온화법으로 EI 와 NCI 방법을

사용하여 비교하였다.

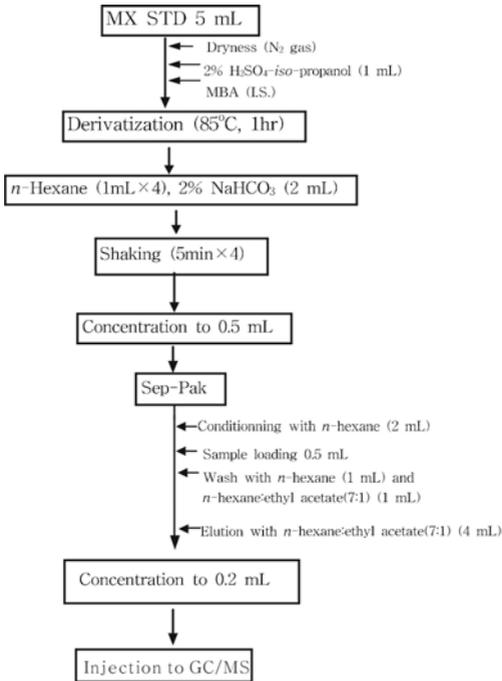


Fig. 3. Schematic diagram for the standard sample preparation procedure.

3. 결과 및 고찰

3.1 유도체 방법에 따른 비교

유도체화 방법은 화합물의 극성을 감소시키고 열적으로 안정한 형태로 만들어 기체크로마토그래피 분석에 용이하도록 만들어주는 것으로서 MX에서는 -OH기의 극성이 감소되어 흡착이나 휘발성이 높아지기 때문에 좋은 감도를 얻을 수 있다. MX의 기존 유도체화 방법인 methanol을 이용한 유도체화 방법¹²⁻¹⁴과 다른 알코올인 *iso*-propanol, *sec*-butanol, *n*-butanol로 유도체화시킨 시료를 GC/EI-MS와 GC/NCI-MS를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 각 MX 유도체의 머무름 시간은 유도체화 시약의 탄소수에 따라 증가했고, *sec*-형태가 *n*-형태보다 빨리 용리되어 나왔다. 이 중 *sec*-butyl 유도체는 2개의 피크가 나타나는 것을 확인하였는데, 이는 Fig. 5에 보여주듯이 4개의 이성질체인, RR, RS, SR, SS들이 2개의 피크로 분리되는 것을 알 수 있다. 이 중 부분이성질체의 형성은 MX 거울상이성질체들의 분리에 이용

될 수 있고, 이는 hydroxyfurans의 광학 이성질체의 변이원활성을 평가하는데 기여할 것으로 예상된다.

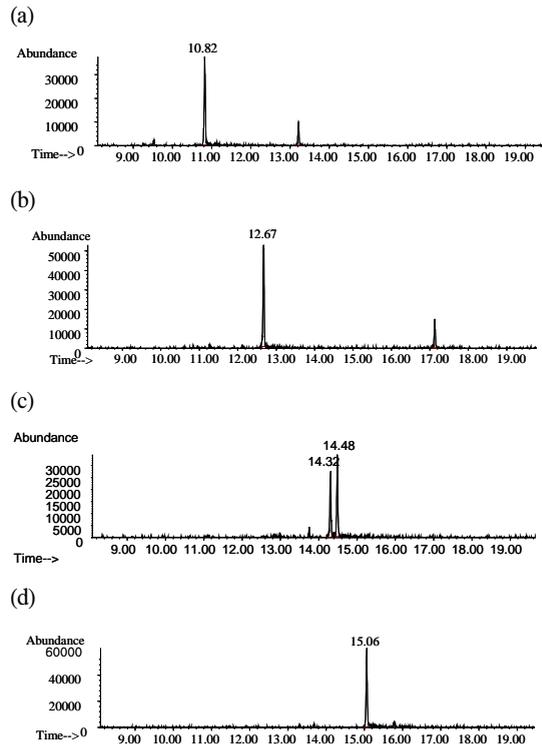


Fig. 4. GC/MS chromatograms for MX derivatized with various alcohols using scan mode ; (a) methyl-MX (10.82 min), (b) *iso*-propyl-MX (12.67 min), (c) *sec*-butyl-MX (14.32 and 14.48 min), (d) *n*-butyl-MX (15.06 min).

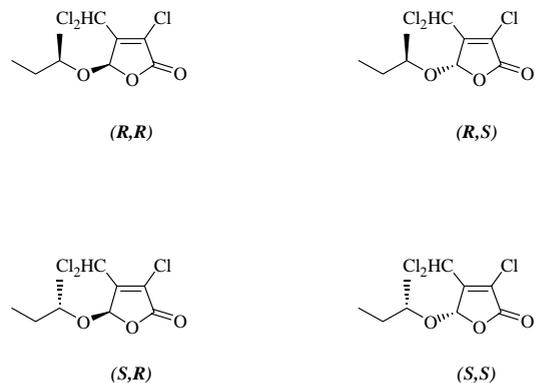
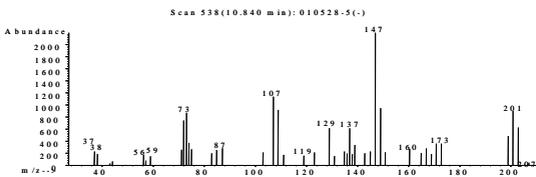


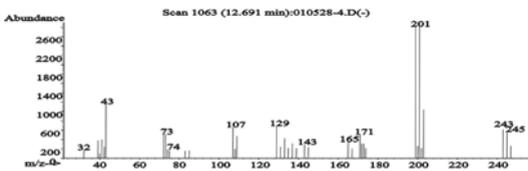
Fig. 5. Diastereomer structures for the MX derivatized with *sec*-butanol.

유도체화한 MX의 EI와 NCI 방법에 의한 질량 스펙트럼은 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었고, 유도체 MX의 토막내기를 Fig. 8에 나타내었다. EI 경우에 기존의 메틸 유도체화 방법은 $[M-CH_3O]$ 에서 $-CHCl_2$ 기가 떨어져나간 m/z 147 토막 이온이 가장 세기가 큰 것으로 나타났고, 유도체화된 부분이 $-CH_3O$ 기가 떨어져나간 특성 이온인 m/z 201은 상대적으로 낮은 세기를 나타내는 것을 알 수 있다. 그러므로 선택 이온 검색 방법으로 m/z 201을 정량할 때 감도가 좋지 않게 된다.

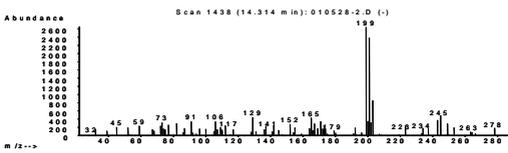
(a)



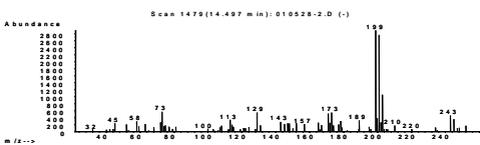
(b)



(c-1)



(c-2)



(d)

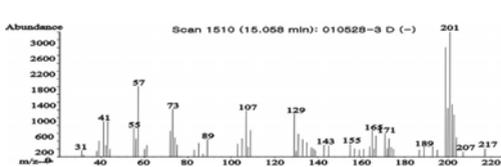
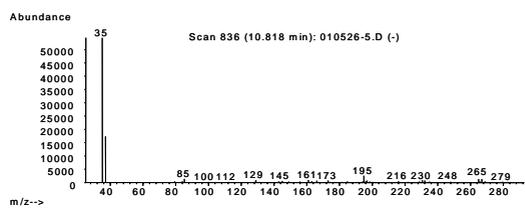


Fig. 6. EI mass spectra for the MX derivatized with various alcohols : (a) methyl-MX, (b) *iso*-propyl-MX, (c) *sec*-butyl-MX, (d) *n*-butyl-MX.

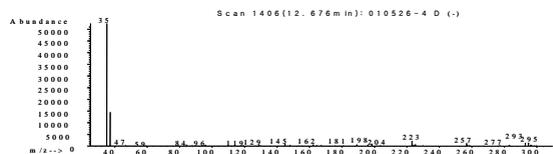
하지만 다른 알코올을 이용하여 유도체화한 것은 유도

체화 된 부분이 떨어져 나간 특성 동위 원소 질량인 m/z 199, 201, 203의 상대적인 세기가 아주 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이 중 부틸 알코올을 사용한 경우는 높은 끓는점으로 인한 높은 반응 온도와, 핵산으로 유기층을 추출할 때 부틸 알코올의 용해도가 수층보다 핵산에 더 좋기 때문에 분리하기 어려운 점이 있었다.

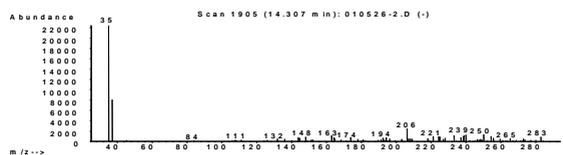
(a)



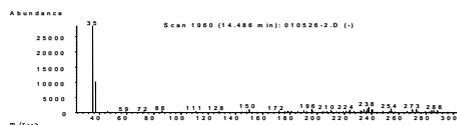
(b)



(c-1)



(c-2)



(d)

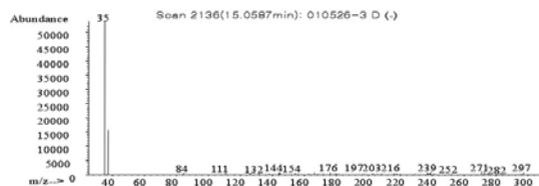


Fig. 7. NCI mass spectra for the MX derivatized with various alcohols : (a) ethyl-MX, (b) *iso*-propyl-MX, (c) *sec*-butyl-MX, (d) *n*-butyl-MX

여러 알코올들로 유도체화한 $[M\text{-alkoxy group}]$ 의 동위 원소 피크들의 상대적인 세기를 비교한 결과, 유도

도체화한 것 중에 *iso*-propyl-MX 유도체의 특징적인 삼중자인 *m/z* 199, 201, 203의 세기가 가장 큰 것으로 나타났고, 다른 부틸 알코올들로 유도체화한 MX도 메틸화된 MX보다는 세기가 더 큰 것으로 나타났다.



Derivatized - MX
 MW. 229 (R=methyl)
 MW. 258 (R=*iso*-propyl)
 MW. 272 (R=*sec*-butyl, *n*-butyl)

Fig. 8. EI fragmentation scheme for the derivatized MX with various alcohols.

NCI 방법의 경우에는 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 유도체한 MX의 토막내기가 모두 비슷하게 나타났다. 이는 MX 유도체에서 -Cl기가 하나 떨어져 나온 [Cl]⁻의 *m/z* 35, 37 토막 이온이 거의 대부분의 세기를 차지하였는데, MX의 구조에서 -CHCl₂기의 [Cl]⁻이 좋은 이탈기로 NCI 방법에서는 떨어져 나간 [Cl]⁻의 감도가 크기 때문인 것으로 나타났다.

GC/EI-MS에서 기존의 유도체화 방법인 methanol로 유도체한 MX보다 *iso*-propanol, *sec*-butanol, *n*-butanol로 유도체한 MX가 더 좋은 감도와 검출 한계를 나타내는 것을 알 수 있었고, 그 중 *iso*-propanol을 사용하는 방법이 가장 적절한 방법임을 알 수 있었다.

3.2 GC/EI-MS와 GC/NCI-MS의 비교

본 실험에서 MX 표준 물질을 사용하여 검출 한계와 검정 곡선의 직선성에 대해 연구하였다. 일반적으로 실제 시료에서는 MX를 ppt (ng/L) 수준까지 검출하여야 하므로 이들의 검출을 위해서 유도체화 방법과 더불어 MX의 기준 피크를 선택하여 연속적으로 검출하는 SIM 방법이 매우 유용하다. SIM 방법은 이온의 선택성으로 방해물질들의 피크들을 크게 감소시키고 반면 MX 피크의 감도는 크게 증가시킨다.

본 실험에서 EI 와 NCI 방법에서의 같은 농도에서 MX의 SIM 크로마토그램을 Fig. 9에 나타내는데 NCI 방법의 경우 같은 농도에서는 EI 방법보다 방해이온이 적고, 훨씬 큰 면적과 피크 세기를 나타내어, Table 2에 나타난 바와 같이 검출 한계가 EI 방법에서는 25 pg, NCI 방법에서는 1.25 pg로 EI에서보다 NCI가 20배 높게 나타났다.

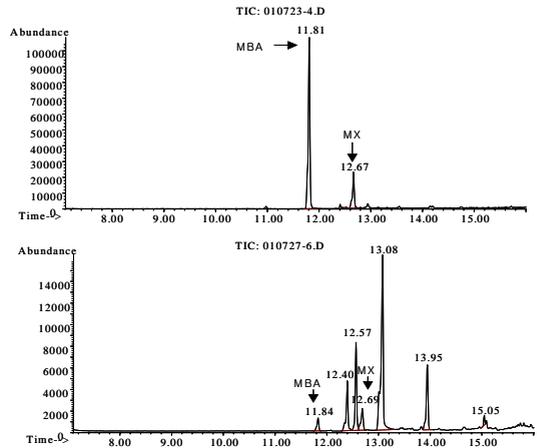


Fig. 9. SIM chromatograms for MX with GC/NCI-MS (upper) and GC/EI-MS (lower).

Table 2. Selected ion groups and limit of detection (LOD) of GC/MS for MX derivatized with *iso*-propanol.

Mode	Retention time (min)	Selective ion (z)	Limit of Detection
NCI	12.67	35, 37	1.25 pg
EI	12.69	199, 201, 203	25 pg

25 ~ 2500 pg 범위에서 GC/EI-MS (SIM) 방법과 GC/NCI-MS (SIM) 방법에서 나타난 MX와 내부표준물질인 MBA의 면적비로부터 검정 곡선을 작성하여 Fig. 10에 나타냈다.

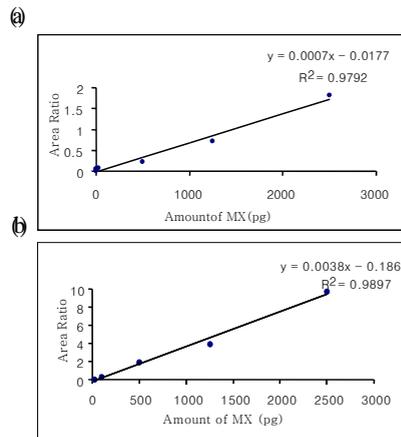


Fig. 10. Calibration curves (25 ~ 2500 pg) for *iso*-propanol derivatized MX with GC/NCI-MS (a) and GC/EI-MS (b).

Fig. 10에서 볼 수 있듯이 작업 구간 내에서 NCI 방법에서는 상관계수가 0.9792, EI 방법에서는 상관계수가 0.9897로 직선성을 보여주었다. NCI 방법에서는 선택 이온을 m/z 35, 37로 설정하였는데, 이는 MX를 확인하기 위한 특징적인 이온으로 다소 적합하지 않으나 좋은 검출한계와 분석 범위내에서 직선성을 나타내기 때문에 실제 시료에서 방해 이온인 염소 이온을 제거해주고, MX의 기준봉우리가 크게 나타나도록 하는 다른 유도체화 방법을 연구한다면 NCI 방법을 이용해서 MX를 검출하는 방법이 유용할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 실험에서는 GC/MS를 이용하여 강력한 변이원성 물질인 MX를 검출하기 위한 최적의 조건을 얻었다.

1. 기존의 MX 유도체화 방법인 2% 황산 처리한 methanol을 사용한 방법보다 *iso*-propanol, *sec*-butanol, *n*-butanol을 사용한 유도체화가 GC/EI-MS에서 특성 동위 원소 질량인 m/z 199, 201, 203이 높은 세기를 나타내어 MX의 검출 한계를 더 낮출 수 있었다.

2. *sec*-Butanol과 *n*-butanol을 사용하여 MX 유도체화한 경우는 높은 끓는점에서의 반응 시간과, 헥산으로 유기층을 추출할 때 부틸 알코올들의 용해도가 수층보다 헥산에 더 좋아 분리하기 어려운 점을 감안할 때 *iso*-propanol로 유도체화한 경우가 가장 적절한 방법이였다.

3. *iso*-Propanol로 유도체화 하여 MX의 표준 용액에 대한 검정 곡선을 나타내었더니 25~2500 pg 범위에서 EI 방법은 상관계수가 0.9897, NCI 방법은 0.9792로 직선성을 나타내었고, NCI 방법에서는 SIM 방법을 통한 MX의 분석에서 NCI가 EI 방법보다 검출 감도가 더 좋은 것으로 나타났다.

4. *sec*-Butanol로 유도체화한 경우는 4개의 이성질체인, RR, RS, SR, SS가 2개의 피크로 분리되었고, 이는 hydroxyfurans의 광학 이성질체의 변이원활성을 평가하는데 기여할 수 있다.

5. 본 실험 결과 물 속에 포함되어 있는 변이원성 물질인 MX의 최적의 분석 방법을 확립함으로써, 우리나라 수돗물 분석에 실제 적용하여 MX 검출을 효과적으로 정성 및 정량 분석 할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 이세웅박사 학술진흥연구비에 의하여 연구된 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. J. Rook, *Water Treat. Exam.*, **23**, 284(1974)
2. T. A. Bellar, J. J. Lichtenberg and R. C. Kroner, *J. AWWA*, **66**, 703(1974)
3. International Agency for Research on cancer, chlorinated Drinking-Water, Chlorination By-Products ; Some Other Halogenated Compounds; Cobalt and Cobalt Compounds, *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Humans*, **52**, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1991
4. M. Koivusalo, J.J. Jaakkola, T. Vartiainen, T. Hakulinen, S. Karjalainen, E. Pukkala and J. Tuomisto, Drinking water mutagenicity and gastrointestinal and urinary tract cancers ; an ecological study in Finland, *Am. J. Public Health*, **84**, 1033-1039(1994)
5. J. Hemming, B. Holmbom, M. Reuranen and L. Kronberg, *Chemosphere*, **15**, 549-55(1986)
6. B. H. Holmbom, et al., *Tappi*, **64**(3), 172-174(1981)
7. H. Horth, *AQUA*, **38**(2), 80-100(1989)
8. Meier, J. R. Knohl, R. B. Coleman, W. E. Ringhand, H. P. Munch, J. W. Kaylor, W. H. Streicher and R. P. Kopfler, *Mutat. Res.*, **189**, 363-373(1987)
9. H. Horth, *J. Fr. Hydrol.*, **21**, 135(1990)
10. Noriyuki Suzuki and Junko Nakanishi, *Chemosphere*, **21**(3), 387-392(1990)
11. Zou Huixian, Xu Xu, Zhang Jinqi and Zhu Zhen, *Chemosphere*, **30**(12), 2219-2225(1995)
12. T. Vartiainen, K. Heiskanen, and S. Lotjonen, Fresenius, *J. Anal. Chem.*, **340**, 230-233(1991)
13. W. E. Coleman, et. al., *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 674-681(1984)
14. L. Kronberg and R. Franzen, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1817-1818 (1993)
15. M. J. Charles, Gong Chen, R. Kannlgantl and G. D. Marbury, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1030-1035(1992)

16. J. Nawrocki, P. Andrzejewski, L. Kronberg and H. Jelen, *J. Chromatogr. A.*, **790**, 242-250(1997)
17. S. Ogawa, H. Kita, Y. Hanasak, S. Fukui and H. Kami, *J. Chromatogr.* **643**, 221-226(1993)
18. J. Nawrocki, P. Andrzejewski, J. Henryk and Erwin Wasowicz., *Wat. Res.*, **35**(8), 1891-1896(2001)