

어류중 비소의 종분화 분석을 위한 초음파 추출법과 마이크로파 추출법의 비교

윤철호* · 박용철* · 홍종기

한국기초과학지원연구원 유해물질분석연구팀

*인하대학교 해양학과

(2003. 1. 20 접수, 2003. 2. 20 승인)

A Comparison of Sonication and Microwave-assisted Extraction Method for Speciation of Arsenic in Fish Tissue, DORM-2

Cheol-ho Yoon*, Yong-Chul Park*, Jong-ki Hong

Hazardous Substance Research Team, Korea Basic Science Institute,
126-16, 5St., Anam-Dong, Sungbuk-Gu, Seoul, 136-701, Korea

*Department of Oceanography, Inha University,
253, Yonghyun-Dong, Nam-Gu, Incheon, 402-751, Korea
(Received Jan. 20, 2003, Accepted Feb. 20, 2003)

요 약 : LC-ICP-MS를 이용한 어류중 비소의 종분화 분석을 위해 microwave-assisted extraction 과 sonication extraction 방법을 비교하였다. Ultrasonic nebulizer와 cross flow nebulizer를 사용한 비소 종들의 검출한계는 유사한 결과를 보였다. 분석된 비소 종들은 arsenobetaine (AsB), arsenite [As(III)], dimethylarsine acid (DMA), monomethylarsonic acid (MMA), arsenate [As(v)] 와 phenylarsonic acid (PAA) 이다. 두 가지 방법은 NRCC (National Research Council of Canada)의 표준물질인 DORM-2를 50% 메탄올로 추출하였다. arsenobetaine의 경우, 두 방법 모두 5% 이하의 상대표준편차와 82% 이상의 추출효율을 보였다. Arsenobetaine은 microwave assisted extraction 방법에서 $14.18 \pm 0.42 \text{ mg kg}^{-1}$ 을 보였고 sonication extraction 방법에서는 $13.54 \pm 0.84 \text{ mgkg}^{-1}$ 을 보였다. dimethylarsine acid (DMA) 의 경우 각각 $0.45 \pm 0.06 \text{ mgkg}^{-1}$ 과 $0.44 \pm 0.06 \text{ mgkg}^{-1}$ 를 보였다.

Abstract : Comparison of a microwave-assisted extraction with sonication extraction was performed for arsenic speciation in fish tissue with chromatographic separation and inductively coupled plasma mass spectrometry detection. The detection limits of arsenicals with ultrasonic nebulizer and cross-flow nebulizer were shown to be similar. The arsenicals investigated were arsenobetaine (AsB), arsenite [As(III)], dimethylarsine acid (DMA), monomethylarsonic acid (MMA), arsenate [As(v)], and phenylarsonic acid (PAA). Quantitative extraction of arsenicals from dogfish muscle, DORM-2, standard reference material of NRCC (National Research Council of Canada) was achieved using 50% (v/v) methanol-water in both

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-920-0793 Fax : +82+(0)2-920-0789

E-mail : chyoon@kbsi.re.kr

extraction methods. Extraction efficiency of arsenobetaine in both methods is greater than 82% with RSDs on replicates of less than 5%. The concentrations of AsB determined in extract of microwave assisted extraction and sonication methods were $14.18 \pm 0.42 \text{ mgkg}^{-1}$ and $13.54 \pm 0.84 \text{ mgkg}^{-1}$, respectively. And the concentrations of DMA were $0.45 \pm 0.06 \text{ mgkg}^{-1}$ and $0.44 \pm 0.06 \text{ mgkg}^{-1}$, respectively.

Key words : Arsenic, speciation, DORM-2, HPLC, ICP-MS

1. 서 론

비소의 독성 정도는 존재하는 화학 종에 따라 크게 의존한다. 무기 비소 중 (arsenite, arsenate)들은 monomethylarsonic acid(MMA)와 dimethylarsinic acid (DMA) 보다 독성이 강하며 arsenobetaine과 arsenocholine은 상대적으로 무독성인 것으로 알려져 있다.¹ 따라서 비소를 포함하는 식품의 위해성 평가는 총 비소 (total arsenic)의 측정으로는 충분하지 않다. 비소의 섭취로 인한 위해성 평가를 위해 식품, 음용수, 대기내의 비소 화합물을 확인하고 정량화할 필요가 있다. 식품으로 사용되는 어류나 갑각류 등의 해양 생물체내에는 상당히 높은 농도의 비소가 포함되어 있다.^{2,6}

비소는 해양 동물 조직 내에서 무기 종 (arsenite, arsenate), 단순 메틸화된 종 (monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid)과 복잡한 유기 종 (arsenobetaine, arsenocholine, trimethylarsine oxide, tetramethylarsonium ion, arsenoriboses) 등으로 존재한다. 해양 동물에서 비소 종의 존재 형태는 동물의 종 (species)이나 분석된 조직, 그리고 이들의 서식지에 따라 다르다.^{4,6} 이러한 비소 종의 분석을 위해 낮은 검출한계를 가진 특정 검출기와 결합하여 분리 분석하는 방법이 개발되어져 왔으며 크로마토그래피와 온라인으로 결합한 검출기중 유도결합 플라즈마 질량분석기가 낮은 검출한계를 보이고 있다.⁷⁻⁹ 종 분석을 위해서는 자연 시료를 추출하는 단계가 필수적이며 추출과정은 비소 화합물의 분해나 화학적 변형없이 정량적으로 추출하여야 한다. 생물체내의 비소 화합물을 추출하기 위해 가장 일반적으로 사용하는 추출용액은 메탄올, 물, 메탄올과 물 혼합액이며 추출 방법은 sonication이나 기계적인 교반이며 microwave extraction 이나 accelerated solvent extraction 방법을 사용하기도 한다.^{3,4, 10-14}

본 연구에서는 NRCC (National Research Council of

Canada)의 dogfish reference material인 DORM-2¹⁵를 가지고 sonication extraction과 microwave assisted extraction 방법을 이용하여 두 방법의 추출효율을 비교하였다. 비소의 종 분석을 위해서는 음이온 교환 칼럼으로 각 비소 종을 분리한 후 유도결합 플라즈마 질량분석기 (ICP-MS)에 온라인으로 연결하여 정량화 하였다.

2. 실험

2.1 시약

사용된 모든 물은 18 M Ω 이상의 초순수 물 (Millipore, USA)를 사용하였다. 비소의 종 분화 분석에 사용된 표준물질은 arsenobetaine (Community Bureau of Reference CRM626, Belgium), dimethylarsinic acid (Merck, Germany), monomethylarsonic acid (ChemService, USA), arsenate (Merck, Germany)와 arsenite (Fluka, Switzerland) 제품을 사용하였으며 매분석 시 제조하여 사용하였다. 고분해능 액체크로마토그래피에 사용된 용리액은 ammonium hydrogen carbonate (Fluka, Switzerland)와 tartaric acid (Merck, Germany)이며 암모니아 (Merck Suprapur, Germany)를 사용하여 pH를 조절하였다. 비소 종의 추출을 위해 사용된 메탄올 (Merck, Germany)은 HPLC 등급을 사용하였다. 시료의 총 비소 분석을 위해 질산과 과산화수소 (Merck Suprapur, Germany)를 사용하여 완전 분해하였다. 총 비소의 정량을 위해 사용된 비소의 표준물질 (Merck, Germany)은 1000 ppm 농도를 희석하여 사용하였다. 추출에 사용된 시료는 NRCC의 CRM (Certified reference material)인 dogfish muscle의 DORM-2¹⁵를 사용하였다. 비소 종들의 표준물질과 마찬가지로 시료의 종류에 따른 비소 종의 공인된 CRM도 극소수이므로 시료 사용에 제한을 받고 있다.

2.2 총 비소 분석

총 비소 분석을 위해 시료의 일정량을 *teflon digestion* 용기에 옮긴 후 질산을 첨가하여 밀폐시킨 후 가열판에서 가열하여 반응시켰다. 반응한 시료 용액은 과산화 수소를 첨가하여 완전분해 시켰다. 분해된 시료는 산을 날린 후 2% 질산 용액에 다시 녹인 후 분석하였다. 총 비소 측정은 크로마토그래피 연결 없이 유도결합 플라즈마 질량분석기를 사용하여 분석하였다.

2.3 비소 중 추출

본 연구에서 사용한 비소종의 추출법은 *sonication extraction*와 *microwave assisted extraction* 방법을 사용하였으며 추출용액은 메탄올/물 (1:1, v/v)을 사용하였다.^{12, 14, 16, 17} *Sonication extraction* 방법의 추출 순서는 시료 (50~100 mg) 일정량과 4 mL 추출용액을 폴리에틸렌 용기에 넣은 후 20분 동안 *sonication*하였다. 원심 분리한 후 상등액만 다른 용기에 옮긴 후 위 과정을 3번 반복하였다. 상등액중 메탄올 성분은 회전 증발기를 이용하여 증발시키고 남은 물 성분은 냉각 건조기를 이용하여 완전히 건조 시켰다. 건조된 시료는 증류수로 용해시키고 0.45 μm 의 구멍크기 테프론 여과지로 여과한 후 희석하여 분석하였다.

Microwave assisted extraction 방법의 추출 순서는 시료의 일정량과 추출용액을 테프론 용기에 넣고 밀폐한 후 *microwave digestion system*, MLS 1200 mega (Milestone, Italy)에 넣고 20 W, 5분 동안 반응을 시켰다.¹⁸ 반응한 시료를 원심 분리한 후 상등액을 회전 증발기와 냉각 건조기로 건조시킨 후 다시 증류수로 용해 시켰다. 증류수로 녹인 시료는 0.45 μm 여과지로 여과한 후 희석하여 분석하였다.

2.4 HPLC-ICP-MS 기기조건

비소의 검출기로 사용된 유도결합 플라즈마 질량분석기 (ICP-MS)는 Elan 6100 (Perkin Elmer, USA) 기종을 사용하였으며 *Sampler* 및 *skimmer cone*은 Pt cone을 사용하였다. 두개의 분무기를 사용하여 비소의 감도를 비교하였는데 *cross flow nebulizer* (CFN)와 *desolvator*가 있는 *ultrasonic nebulizer*, U-6000AT⁺ (Cetac, USA)을 사용하였다. 아르곤 분무가스에 활성화 가스를 주입할 경우 *mass flow controller*에 연결하여 가스량을 조절하였다. *Cross flow nebulizer*를 사용할 경우 활성화 가스를 주입할 수 있는 *scott type*의 *spray chamber*를

사용하였으며 *chamber* 외부에는 4 $^{\circ}\text{C}$ 의 냉각수를 흘려 일정한 온도를 유지하였다. *Ultrasonic nebulizer*의 경우는 유도결합 플라즈마 질량분석기와 *ultrasonic nebulizer*사이에서 T-connector를 사용하여 활성화 가스를 주입하였다. *Ultrasonic nebulizer*의 경우 아르곤 분무 가스 양이 증가함에 따라 비소의 감도는 계속 증가하였으며 가열온도는 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가장 좋은 값을 보였다. Fig. 1은 *ultrasonic nebulizer*를 사용하여 분석한 기기를 간단히 도식화하였다.

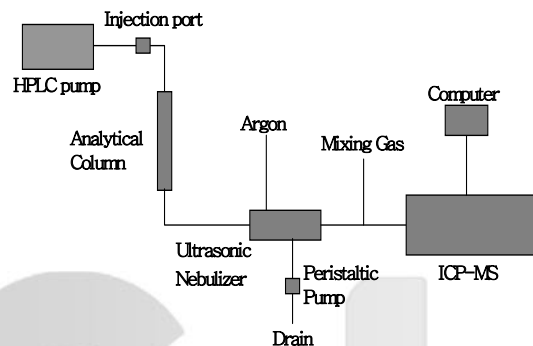


Fig. 1. Schematic diagram of the HPLC-USN-ICP-MS system used for arsenic speciation.

비소 종의 분리에 사용된 고분해능 액체 크로마토그래피 (HPLC)는 i4500 (Dionex, USA) 모델인 이온 크로마토그래피를 사용하였다. 칼럼은 음이온 교환 칼럼으로 가드 칼럼인 내경 4 x 50 mm의 IonPac AG14와 분석용 칼럼인 내경 4 x 250 mm의 IonPac AS14 (Dionex, USA)를 사용하였고 시료 도입은 Rheodyne 7125 injection valve (Rheodyne, USA)와 50 μl sample loop를 사용하였다. 전체적인 분석조건은 Table 1에 표기하였다. HPLC의 조건은 Lindermann⁷ 등의 방법을 참고하였으며 등용매 (isocratic) 흐름으로 분리가 가능하여 신호의 안정을 위해 등용매 흐름으로 고정하여 분석하였다. 분석된 비소 종은 Turbochrom workstation 소프트웨어 버전 6.1.2 (Perkin Elmer, USA)을 사용하여 각 종들의 머무름 시간에 따라 면적을 구하였으며 농도별 표준물질의 면적을 이용하여 정량곡선을 구한 후 정량화하였다.

Table 1. Operating conditions for the HPLC-ICP-MS system

HPLC	ICP-MS
-Column: Dionex IonPak AS14, 250 x 4 mm With IonPak AG14, 50 x 4 mm	-RF power: 1.2 kW
-Mobile phases: 2 mmol/L ammonium hydrogen carbonate, 2.2 mmol/L tartaric acid, pH 8.2 with ammonia	-Nebulizer: cross flow or USN
-Flow rate: 1 mL/min	-Spray chamber: double pass scott type for cross flow nebulizer
-Injection volume: 50 µL	-Sampler and skimmer cone: platinum
USN	-Plasma gas: 15 L/min
-Sweep gas(Ar): 2 L/min	-Auxiliary gas: 1.2 L/min
-Heating temperature: 120 °C	-Nebulizer gas: 0.85 - 1.3 L/min
-Desolvation temperature: 160 °C	-Dwell time: 100 ms
-Cooling temperature: 2 °C	-Selected isotopes (m/z): 35, 75, 77, 82

3. 결 과

3.1 활성화 가스 주입으로 인한 비소 감도 비교

Cross flow nebulizer와 ultrasonic nebulizer를 사용하여 비소의 감도를 비교하였다. 감도 비교시에는 활성화 가스를 주입하여 비교하였는데 사용된 활성화 가스는 헬륨과 질소를 사용하였다. 아르곤 플라즈마 소스 (source)는 대부분의 금속 원소를 이온화 할 수 있으나 비소, 셀레늄과 할로젠 같은 원소는 이온화 효율이 상당히 낮다. 이러한 원소들의 이온화 효율을 증가시키기 위해 활성화 (혼합) 가스를 주입하기도 한다.¹⁹ 이러한 활성화 가스의 주입은 비금속 원소의 이온화 정도를 증가시키며 다중 원소로 인한 방해 물질 (interference)을 감소시킬 수 있다.

Fig. 2는 As⁵⁺을 기준으로 다른 비소 종들의 감도를 상대적인 cps (counts per second)로 표현하였다. Cross flow nebulizer는 활성화 가스를 주입하지 않은 경우 As⁵⁺, As³⁺가 약 30,000 cps를 보이며 다른 종의 상대적인 cps는 25,000 - 30,000 cps를 보였다. 질소 가스를 증가시키면 모든 비소 종들이 증가하며 15 - 18 mL/min 유속에서 가장 높은 감도를 보이고 있다. As⁵⁺, As³⁺ 및 arsenobetaine의 경우 활성화 가스 주입 후 각각 27%, 44%, 38%의 감도 증가를 보였다. Ultrasonic nebulizer도 유사한 경향성을 보이며 증가 폭이 cross flow nebulizer에 비해 상대적으로 높으며 As⁵⁺, As³⁺ 및 arsenobetaine의 경우 가스 주입 후 각각 17배, 19배, 16배의 큰 감도 증가를 보였다. 헬륨가스를 주입할 경우 감도는 증가하

나 증가 폭은 다소 낮았다. Fig. 2. C와 같이 헬륨가스의 주입으로 증가한 감도는 As⁵⁺의 경우 약 18%의 증가를 보였다. 비소 분석에서 활성화 가스로 질소가스의 주입이 헬륨가스 주입시 보다 훨씬 높은 감도 증가를 보였다. 따라서 미량의 질소 가스 혼합은 비소 종의 이온화 효율을 향상시켜 감도를 증가시킬 수 있었다.

3.2 비소 중 분화 분석

비소 중 분화 분석에 사용된 비소 종들은 arsenobetaine (AsB), arsenite [As(III)], dimethylarsine acid (DMA), monomethylarsonic acid (MMA), arsenate [As(v)]와 phenylarsonic acid (PAA) 이다. 다른 비소 종들도 존재하나 이들 표준물질의 회귀성으로 인해 상업적으로 이용할 수 있는 물질이 한정되어 있어 분석이 불가능하였다. 두 분무기를 이용하여 분석한 비소 중 분화의 검출한계는 Table 2와 같으며 전체적으로 ultrasonic nebulizer를 이용한 분석치가 낮은 검출한계와 낮은 상대표준편차를 보이지만 현저히 낮은 검출한계를 보이지는 않았다. 이는 ultrasonic nebulizer를 사용할 경우 높은 감도를 보이지만 상대적으로 높은 바탕 값을 보여 예상했던 낮은 검출한계와는 달리 다소 높게 나타나고 있다.

Table 3은 본 연구의 검출한계와 다른 분석치의 검출한계와 비교한 것으로 분석용 칼럼과 사용된 분무기에 따라 다소 차이가 있는 것을 볼 수 있다. 본 연구에서는 등용매 (isocratic) 흐름으로 인해 머무름 시간이 긴 MMA나 As⁵⁺의 경우 다른 비소 종의 분석치 보다 분해능이 떨어져 검출한계가 다소 높아짐을 알 수 있다.

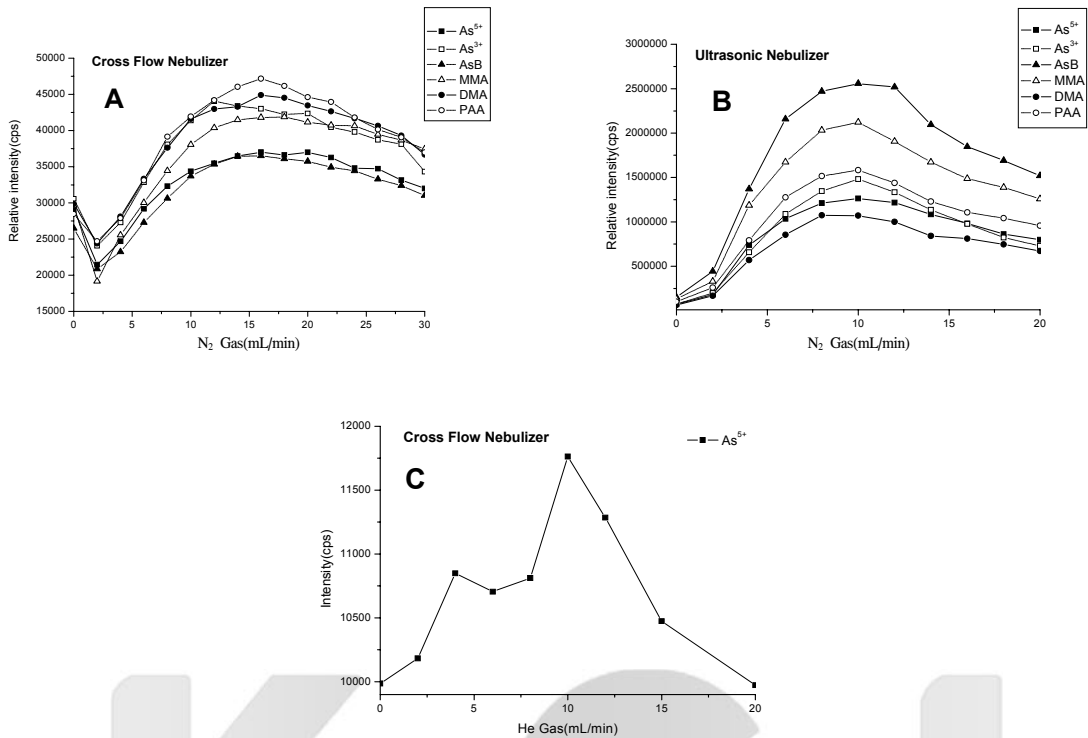


Fig. 2. Relative intensity of As species by nebulizer gas mixed active gas: (A) N₂ gas, cross flow nebulizer, (B) N₂ gas, ultrasonic nebulizer, (C) He gas, cross flow nebulizer.

Table 2. The detection limits^a and correlation coefficients (R²)^b for the chromatographic separation. All measurement are performed with standard compounds in water

Species	Nebulizer			
	Cross flow		Ultrasonic	
	As(pg/μL)	R ²	As(pg/μL)	R ²
AsB	0.08	0.9998	0.06	0.9990
As ³⁺	0.16	0.9996	0.28	0.9992
DMA	0.12	0.9997	0.15	0.9997
MMA	0.54	0.9991	0.18	0.9998
As ⁵⁺	0.56	0.9995	0.26	0.9992
PAA	- ^c		0.92	0.9988

^a Detection limits were determined as the elemental concentration giving a signal three times the standard deviation (n=8) of the blank

^b Determined from 6 replicated measurements of at least 5 calibration points

The concentration range was from 0 - 40 μg/kg

^c Not measured

Table 3. Comparison of detection limits

Species	LOD (pg/μL)				
	This study ^a	Ref. 10 ^b	Ref. 7 ^b	Ref. 20 ^c	Ref. 8 ^d
AsB	0.08	0.16	-	3.5	-
As ³⁺	0.16	0.19	0.36	5.5	0.3
DMA	0.12	0.16	0.48	6.0	0.4
MMA	0.54	0.29	0.26	6.5	0.7
As ⁵⁺	0.56	0.19	0.34	5.5	1.3

All detection limits were determined as the elemental concentration giving a signal three times the standard deviation (n=8) of the blank

^a Anion exchange column-cross flow nebulizer-ICP-MS

^b Anion exchange column-cross flow nebulizer-ICP-MS

^c Anion exchange column-hydraulic high pressure nebulizer-ICP-MS

^d C¹⁸-narrow-bore column-concentric nebulizer-ICP-MS

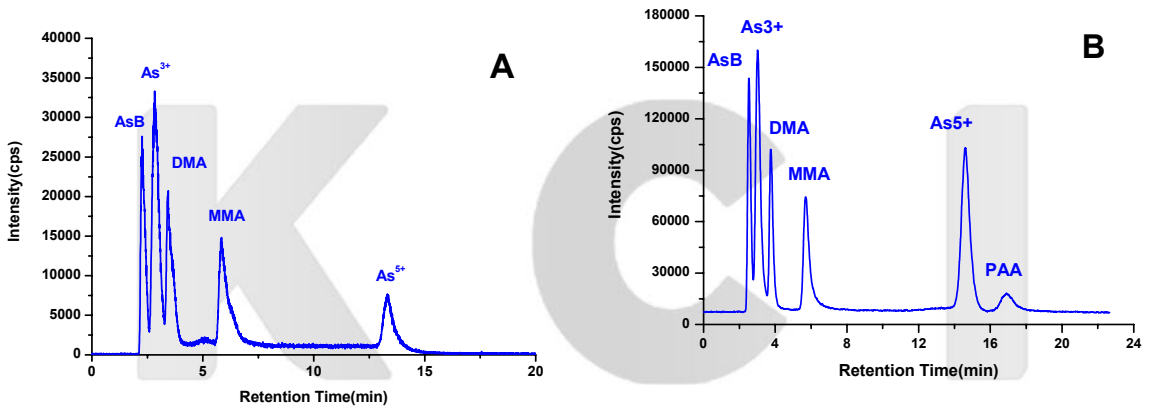


Fig. 3. Chromatographic separation of arsenic compounds: (A) chromatogram determined by using cross flow nebulizer, concentration of each analyte 40 μg/kg (B) chromatogram determined by using ultrasonic nebulizer, concentration of each analyte 10 μg/kg.

Fig. 3는 두 분무기를 사용하여 분석한 표준물질의 크로마토그램으로 각 종들을 머무름 시간 별로 분리 분석할 수 있었다. Fig. 3의 A는 cross flow nebulizer를 이용하였으며 각 analyte의 농도는 40 μg/kg 이었고 B는 ultrasonic nebulizer를 이용하였으며 각 analyte의 농도는 10 μg/kg 이었다. 그림과 같이 ultrasonic nebulizer를 이용하여 분석한 경우 각 비소 종의 세기는 높으나 상대적으로 바탕값도 증가함을 볼 수 있다.

3.3 비소 종의 추출 효율

비소 종들의 추출은 Table 4와 같이 기계적인 교반, sonication, microwave assisted extraction 등 여러 방법이 사용되고 있으며 추출용액도 물, 물과 메탄올의 혼합액 등 다양하다. 본 연구에서는 sonication extraction와 microwave assisted extraction을 사용하였으며 두 방법의 추출 효율을 비교하였다. 사용된 시료는 NRCC의 DORM-2를 사용하였다. NRCC에서 인증한 총 비소 (total arsenic)의 농도는 18.0 ± 1.1 mg/kg 이며 arsenobetaine (AsB)의 농도는 16.4 ± 1.1 mg/kg 이다.

Table 4. Concentration of the arsenic compounds extracted from DORM-2 in comparison with literature data. (n=5 for each method of this work)

Extractant	Extraction mode	Concentration (mg As/kg dry mass)		
		AsB	DMA	Ref.
H ₂ O	Mechanical agitation	15.3±0.3	-	21
H ₂ O	Mechanical agitation	13.5	0.3	10
H ₂ O	Mechanical agitation	16.5	0.28	22
CH ₃ OH/H ₂ O (1:1)	Sonication	16.0±0.6	-	23
CH ₃ OH/H ₂ O (8:2)	Microwave	24.6±1.4	-	11
CH ₃ OH/H ₂ O (9:1)	Mechanical agitation	16.0±0.7	-	24
CH ₃ OH/CHCl ₃ (2:1)	Sonication	16.6±0.6	-	25
CH ₃ OH/H ₂ O (1:1)	Microwave	14.18±0.42	0.45±0.06	This Study
CH ₃ OH/H ₂ O (1:1)	Sonication	13.54±0.84	0.44±0.06	This Study
	Certified	16.4±1.1	-	15

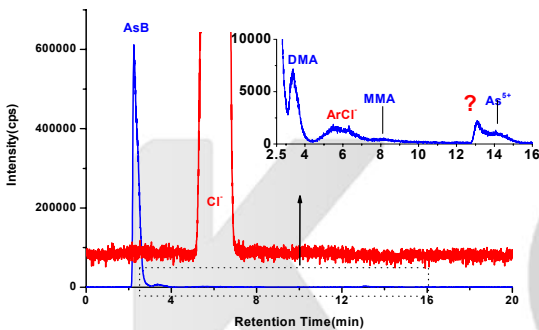


Fig. 4. LC-ICP-MS determination of arsenic species in DORM-2 extract. (Chromatographic conditions are given in table 1.)

Fig. 4는 DORM-2의 추출액을 분석한 크로마토그램이다. 비소의 중분화 분석시 ArCl의 중복은 Fig. 4에서 보듯이 분석용 칼럼에서 머무름 시간이 달리 분리되므로 염소이온에 의한 방해가 배제할 수 있었다.

두 방법으로 추출한 arsenobetaine (AsB)와 dimethylarsine acid (DMA)종의 농도는 Table 4에서 볼 수 있다. Microwave assisted extraction 방법으로 추출하여 분석한 arsenobetaine (AsB)농도는 14.18 ± 0.42 mg/kg (95% 신뢰구간)이었으며 추출 효율은 NRCC의 인증 값을 기준으로 한다면 평균 약 86%를 보였으며 dimethylarsine acid (DMA)의 농도는 0.45 ± 0.06 mg/kg을 보였다.

Sonication extraction 방법은 arsenobetaine (AsB)의 경우 13.54 ± 0.84 mg/kg의 농도를 보였고 추출효율은

약 83%를 보였다. DMA는 0.44 ± 0.06 mg/kg의 농도로 측정되었다. 두 방법의 추출 효율은 유사하지만 microwave assisted extraction 방법이 다소 좋은 효율을 보였으며 sonication extraction에 비해 추출 과정이 간단하며 용이하다.

3.4 총 비소의 분석

총 비소의 측정은 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)로 분석하였다. 분석 시에는 활성화 가스(질소)를 분무가스에 첨가하여 이온화 효율을 높였다. DORM-2는 질산과 과산화수소를 사용하여 완전 분해한 후 분석하였다. NRCC에서 인증한 값은 18.0 ± 1.1 mg/kg으로 이 값을 기준으로 할 경우 ICP-MS의 총 비소의 분석치는 회수율이 평균 102.4%이며 농도는 Table 5에서와 같이 18.43 ± 0.79 (95% 신뢰구간)으로 나타났다. 이 값은 비소 질량 (m/z 75)이 ArCl과 중복될 수 있으므로 질량 77 (m/z)과 82 (m/z)를 같이 분석하여 보정한 농도이다. 보정한 방법은 질량 75에서 ⁴⁰Ar³⁵Cl의 중복 정도

Table 5. Concentration of total arsenic in DORM-2 by using ICP-MS (n=4, acid digestion)

DORM-2	Concentration (mg/kg)
Total-As	18.43±0.79
RSD (%)	0.67
Certified ¹⁵	18.0±1.1

를 측정할 수 없으므로 질량 77에서 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ 를 측정하여 ArCl의 중복 정도를 측정하였다. $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ 의 값을 이용하여 ^{35}Cl 과 ^{37}Cl 의 상대 존재 (relative abundance) 비 (ratio)로부터 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 의 값을 구할 수 있다. 또한 시료에는 셀레늄 (Se)이 존재하였으므로 질량 77의 값에는 셀레늄의 동위원소 ^{77}Se 값이 포함되어 있다. 그러므로 질량 82를 측정하여 ^{77}Se 와 ^{82}Se 의 비 (ratio)로부터 ^{77}Se 의 값을 구할 수 있었다. 이렇게 구한 ^{77}Se 의 값을 질량 77 값에서 빼고 이 값을 Cl의 존재비로 곱한 후 질량 75의 값에서 제거하여 보정하였다.

4. 결 론

본 연구는 어류중 비소의 화학 종들을 추출하여 각각의 서로 다른 비소 종들을 HPLC로 분리하고 ICP-MS로 검출하여 비소의 중분화 분석 결과를 얻을 수 있었다. 이온화 효율을 증가시키는 활성화 가스의 주입은 비소 종의 감도를 증가시킬 수 있었다. 또한 두 분무기를 사용하여 비교한 결과, 검출한계는 유사하였으며 ultrasonic nebulizer 사용 시에는 감도는 상당히 증가하나 동시에 바탕 값의 증가로 인해 낮은 검출한계를 보이지 않았다. 비소 종의 추출 방법은 추출하고자 하는 생물체의 조직에 따라 효율이 달라질 수 있으며 본 연구에서 사용된 CRM (certified reference material)인 DORM-2를 분석한 결과, sonication extraction 방법이나 microwave assisted extraction 방법 모두 공인된 실제 값과 비교하여 평균 85% 이상의 좋은 효율을 보였다. 이러한 추출법과 분석법을 사용하여 향후 어류, 갑각류, 조개 등과 같은 해양 생물의 환경 영향 평가와 생물체내 비소의 신진대사 및 서식지의 환경적 요소를 유추할 수 있을 것이다.

참고 문헌

1. R. Eisler, "Arsenic in the Environment, Part II, Human Health and Ecosystem Effects.", Wiley, New York, USA, 1994.
2. J. Edmonds, Y. Shibata, K. Francesconi, R. Rippingale and M. Morita, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**, 281-287(1997).
3. W. Goessler, W. Maher, K. Irgolic, D. Kuehnelt, C. Schlagenhaufen and T. Kaise, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **359**, 434-437(1997).
4. W. Maher, W. Goessler, J. Kirby and G. Raber, *Mar. Chem.*, **68**, 169-182(1999).
5. J. Kirby and W. Maher, *Appl. Organomet. Chem.*, **16**, 108-115(2002).
6. J. Kirby and W. Maher, A. Chariton and F. Krikowa, *Appl. Organomet. Chem.*, **16**, 192-201(2002).
7. T. Lindermann, A. Prange, W. Dannecker and B. Neidhart, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **364**, 462-466 (1999).
8. S. Wangkarn and S. A. Pergantis, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 627-633(2000).
9. A. Taboada-de la Calzada, M. C. Villa-Lojo, E. Beceiro-Gonzalez, E. Alonso-Rodriguez and D. Prada-Rodriguez, *Trends Anal. Chem.*, **17**, 167-175 (1998).
10. S. Londesborough, J. Mattusch and R. Wennrich, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **363**, 577-581(1999).
11. K. L. Ackley, C. B'Hymer, K. L. Sutton and J. A. Caruso, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 845-850(1999).
12. P. A. Gallagher, S. Murray, X. Wei, C. A. Schwegel and J. T. Creed, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 581-586(2002).
13. D. T. Heitkemper, N. P. Vela, K. R. Stewart and C. S. Westphal, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 299-306 (2001).
14. J. W. McKiernan, J. T. Creed, C. A. Brockhoff, J. A. Caruso and R. M. Lorenzana, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 607-613(1999).
15. National Research Council of Canada. Certification Sheet: Dogfish Muscle and Liver Certified Reference Materials for Trace Metals. National Research Council of Canada: Ottawa, 1999.
16. J. Kirby and W. Maher, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 838-843(2002).
17. J. Wu, Z. Mester and J. Pawliszyn, *Anal. Chim. Acta*, **424**, 211-222(2000).
18. T. Nakazato, T. Taniguchi, H. Tao, M. Tominaga and A. Miyazaki, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1546-1552 (2000).
19. A. Montaser, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Chap. 10, Wiley-VCH, New York, USA, 1998.

20. K. Falk and H. Emons, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 643-649(2000).
21. D. Kuehnelt, K. J. Irgolic and W. Goessler, *Appl. Organometal. Chem.*, **15**, 445-456(2001).
22. J. Mattusch and R. Wennrich, *Anal. Chem.*, **70**, 3649-3655(1998).
23. J. Wu, Z. Mester and J. pawliszyn, *Anal. Chim. Acta*, **424**, 211-222(2000).
24. W. Goessler, D. Kuehnelt, C. Schlagenhaufen, Z. Slejkovec and K. J. Irgolic, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 183-187(1998).
25. J. J. Corr, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 537-546 (1997).