

## 한국산 밀랍의 휘발성 성분과 Carotene류의 분석

권혜순

농협 농산물가공기술연구소

### Volatile Compounds and Carotenes Analysis of Korean Beeswax

Hye-Soon Kwon

*Institute for Agricultural Food Technology National Agricultural Cooperative Federation*

*Corresponding author : Hye-Soon Kwon, Institute for Agricultural Food Technology,*

*San 38-27, Wondang-Dong, Goyang-Si, Kyongki-Do 412-707, Korea*

#### ABSTRACT

The beeswax sample was collected from the beehives, isolated and then refined. The first step of producing beeswax was to separate honey from beehives. The beehives which were cut put in hot water. The upper layer was crude beeswax, which was treated with phosphoric acid. The crude beeswax was purified through the bleaching. The objectives of this study are to identify headspace volatile compounds and to know the contents of  $\alpha$ -carotenes and  $\beta$ -carotenes of korean beeswax. Headspace volatile compounds of Korean beeswax were measured by using the combination of dynamic headspace sampler (DS 5000, Donam System Inc.), gas chromatography and mass selective detector (HP5890 & 5971, Hewlett Packard). Seventy five compounds identified from about 100 peaks by analyzing the purified beeswax were 60 hydrocarbons, 8 carbonyls, 4 essential oils, 3 esters. Carotenes of Korean beeswax were analyzed by using High Performance Liquid Chromatography (Waters Inc.). As a result, the content of  $\alpha$ -carotenes and  $\beta$ -carotenes were 0.07ppm, 0.011ppm individually.

Key word : beeswax, volatile compounds,  $\alpha$ -carotenes,  $\beta$ -carotenes

#### I. 서론

밀랍(beeswax)에 대한 연구는 외국의 경우 60년대부터 80년대를 걸쳐 밀랍중 천연밀랍에 관한 연구가 주로 이루어졌으나, 우리 나라에서는 거의 연구된 바가 없다.

Column chromatography법, TLC, GLC과 IR, MS, NMR spectrometry법을 이용하여 Stranskye 등<sup>1-4)</sup>이 intact beeswax를 분리 및 분석하여 그 성분들을 확인하였고, 밝혀진 성분으로 saturated와

unsaturated monocarboxylic acids, hydroxyalkanones, monocarboxylic monohydroxy acid, dihydroxyalkanes, saturated와 unsaturated alkyl ester, unsaturated alcohols로 이루어져 있다고 했다. Holloway 등<sup>5)</sup>은 kieselgel G와 aluminium oxide G TLC를 가지고 60여종의 natural wax의 구성 성분을 확인하였다. Tulloch 등<sup>6)</sup>은 canadian yellow beeswax의 물리적·화학적 성질을 측정하였으며 Warth<sup>7)</sup>는 yellow beeswax의 유색 화합물은 1,5-dihydroxyflavone로써 함량은 0.3%라고

보고하였다. Tulloch<sup>8)</sup>는 GLC와 TLC를 써서 natural wax를 분석하는 방법을 확립하였고, Lawrence 등<sup>9)</sup>은 GC/MS를 이용하여 사과의 표피 wax를 분석하였고, Giles<sup>10)</sup>는 GC를 사용하여 wax와 grease의 구성 성분을 분석하였다. 또한 Hawthorne 등<sup>11)</sup>은 supercritical fluid chromatography-mass spectrometric method (SFC-MS)를 사용하여 밀랍을 비롯한 commercial wax를 분석하여 그 주요성분으로 high-molecular-weight esters, di-and triglycerides, carboxylic acids, alcohols와 alkanes로 이루어져 있음을 알아냈다. 그밖에 Nazir 등<sup>12)</sup>은 molecular sieve를 이용하여 commercial paraffin wax를 분석하였다.

Ferber 등<sup>13)</sup>은 GC-MS-odour assessment를 이용하여 밀랍 중의 저급 및 중간 휘발성 성분들을 연구하였으며 그 결과 48개 성분을 확인하였다. HPLC를 사용해 carotene을 분석한 예는 식품 중에서는 많았으나 밀랍중 carotene을 분석한 경우는 현재까지 알려진 바가 없었다.

지방을 함유한 시료에서의 carotene 분석법을 살펴보면 Celentano 등<sup>14)</sup>은 Sep-Pak C<sub>18</sub> SPE cartridge를 사용해 조류 깃털 중 carotenoid를 HPLC-DAD로 분석하였다. Ooi 등<sup>15)</sup>은 palm oil 중 transesterfication method에 의해 carotenoid를 분석하였다. Micali 등<sup>16)</sup>은 butter와 margarin에서  $\beta$ -carotene 등을 분석하였고 Lesellier 등<sup>17)</sup>은 SFC법을 이용해 carotene을 분리했다. Chase 등<sup>18)</sup>은 margarin에서, Manzi 등<sup>19)</sup>은 cheese에서 carotene 등을 정상과 역상 HPLC를 이용해 분석하였다. Etourmand 등<sup>20)</sup>은 saponification method를 이용해 fatty food 중의  $\beta$ -carotene을 정량했다. Míngues-Mosquera 등<sup>21)</sup>은 virgin olive oil에서 carotenoid를 분석하였고 Warg 등<sup>22)</sup>은 citrus oil 중의  $\beta$ -carotene을 분석하였다.

최근에 carotenoid의 isomer들을 분리하기 위한 연구들이 진행되었다. 즉, Emenhiser 등<sup>23)</sup>은 polymeric C<sub>30</sub> stationary phase HPLC column을 사용해 cis-와 trans isomer들을 분리했고 또한 Jinno 등<sup>24)</sup>은 polymeric과 monomeric octadecylsilica column을 사용해 carotenoid를 분석했다. 그밖에 Van Breemen<sup>25)</sup>은 C<sub>30</sub> column으로 LC-MS를 이용

해 carotenoid를 분석하였다.

본 연구에서는 밀랍중 휘발성 유기 미량 화합물을 동시에 분리, 분석하기 위해 Purge & Trap이 연결된 GC/MSD를 사용하여 한국산 밀랍의 향기성분들을 정성분석하였으며 또한  $\alpha$ - 및  $\beta$ -carotene을 추출, 분리하는 방법을 비교, 검토한 다음 high performance liquid chromatograph(HPLC)에 의해 분석하였으므로 이를 보고자 한다.

## II. 재료 및 실험방법

### II-1. 표준물과 시약

표준물로 사용된  $\alpha$ ,  $\beta$ -carotene은 Sigma Chemical Co.(U.S.A.)제로 methylene chloride에 녹여 냉장 보관하였으며 희석하여 일정한 농도가 되게 하여 사용하였다.

표준 용액의 조제 및 밀랍 시료의 용해, 흡착제에 의한 용리 용매와 HPLC용 용매 등은 J. T. Baker(U.S.A.)제로 사용하였다. 흡착제로 사용한 Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge는 Waters(U.S.A.)제로 methanol과 hexane으로 washing하여 사용하였다.

### II-2. 분석 기기 및 장치

#### II-2.1. Purge & Trap/GC/MSD

본 연구에 사용된 기기는 Donam Systems Ins.의 DS5000 Purge & Trap과 Hewlett-Packard(HP) 5890 Series II gas chromatograph (GC)에 direct interface가 연결된 HP 5971 Series mass selective detector (MSD)를 사용하였다. 분석 자료를 얻기 위한 data system으로 HP 59944C MS Chem Station System software를 이용하였으며 Wiley 138K database (HP, U.S.A.) library를 사용해 성분을 확인했다. Capillary column으로는 HP-5(crosslinked 5% phenyl methyl silicone)로써 길이 50m, 내경 0.2mm, film 두께 0.5 $\mu$ m인 것을 사용하였고 운반 기체로 고순도 헬륨 기체를 사용하였다.

#### II-2.2. HPLC

본 연구에 사용된 HPLC는 Waters제로 Waters™ 600 controller와 Waters™ 600 pump를 사용했고

detector로는 Waters™ 996 photodiode array(PDA) detector를 사용했다. Data system으로는 Millennium™ 2010 Chromatography Manager (Millipore, U.S.A.)를 사용했으며, column은  $\mu$ -NOVAPAK C18 60Å (3.9×300mm, 4  $\mu$ m)를 사용하였다.

### II-3. 실험 방법

II-3.1. 밀랍시료 : 분석할 밀랍시료는 불순물을 제거한 후 인산 처리 과정을 거쳐 활성탄과 백토를 사용해 탈색시킨 시료로 하였다.

II-3.2. 밀랍 중 휘발성 성분의 분석 : 밀랍시료 중 휘발성 성분을 채취한 다음 정성 분석하기 위해 밀랍 시료 12g을 on-line system인 Purge & Trap에 가하고 가열과 carrier gas flow에 의해 휘발성 성분의 흡착과 탈착 과정을 밟아 GC/MSD로 분리, 확인하였다

(Table 1). GC/MSD를 사용할 때에는 먼저 mass calibration tuning을 하여야 하며 본 연구에 사용된 MS system은 perfluorotributylamine (PFTBA)의 mass spectrum을 기준으로 하는

Table 1. Identification of Volatile Compounds in Beeswax

Alcohols :	ethyl phenylacetate
hexanol	phenylethyl acetate
benzyl alcohol	ethyl decanoate
2-phenylethyl alcohol	Carbonyls :
3-phenylpropyl alcohol	benzaldehyde
4-phenylbutyl alcohol	compound, mol. wt. 152
$\alpha$ -terpineol	acetophenone
hotorienol	methyl acetophenone
Esters :	<i>p</i> -anisaldehyde
methyl benzoate	Others :
methyl phenylacetate	limonene
ethyl benzoate	5-membered linalol oxides

autotune program을 이용하여 최적 MS 조건을 확립하였다. 운반 기체로 헬륨은 유속 0.6mL/min.로 조절하여 사용하였다. GC 분석을 위한 컬럼 온도는 35℃로 10분간 유지한 후 3℃/min.로 승온시켜 150℃까지 올린 후 다시 5℃/min.로 200℃까지 승온시킨 다음 5분간 유지하여 분석하였다. MSD transfer line의 온도는 300℃로 하였고 Electron-Ionization(EI) energy는 70eV이고 측정 mass range는 15~450a.m.u.로 했다.

### II-3.3. 밀랍 중 carotene류의 분석

II-3.3.1. HPLC 조건 : C<sub>18</sub> 정지상 칼럼을 사용하여 이동상 용매로 methanol을 유속 1.6mL/min로 분석하였다. PDA detector를 사용해서 UV<sub>Max</sub>. 450nm에서 분석하였고, 시료 주입량은 20 $\mu$ 로 했다.

II-3.3.2. 시료 처리 : 시료 0.1g을 달아 n-hexane 1mL에 용해시킨 후 methanol 3mL 정도 넣은 다음 원심 분리기로 5분간 상분리를 한 후 상층액을 등근 플라스크에 옮긴다. 2회 반복하여 상층액을 모은 후 30℃ rotary vacuum evaporator로 농축한 후 n-hexane 1.0mL로 녹여 HPLC에 주입 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

### III-1. 밀랍중 휘발성 성분의 확인

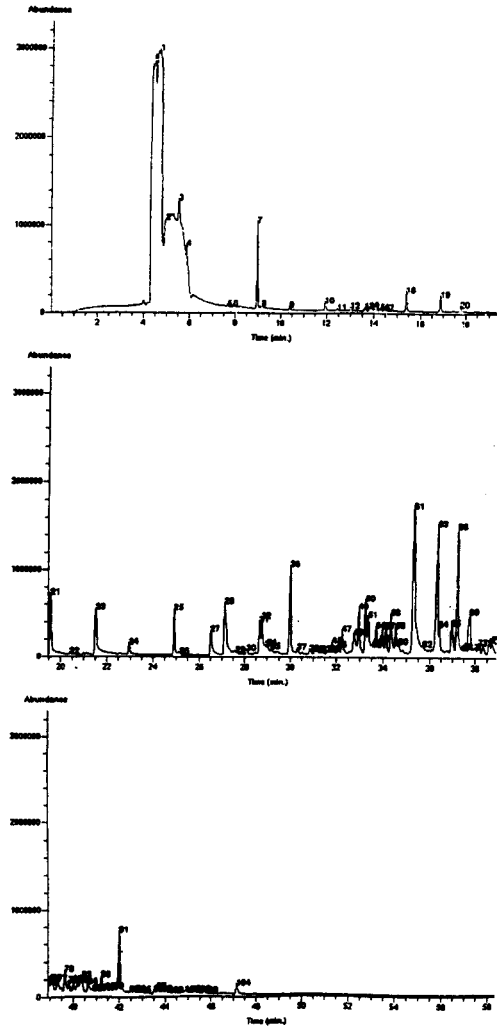
각 시료별 밀랍 중 휘발성 성분 분획을 채취하고, 각 성분별로 분리하고, 화학구조를 결정하는데

Table 2. Operating Conditions of Purge & Trap

Purge gas flow	40ml/min.	Cryo standby temp.	150℃
Line temp.	180℃	Cryo focus temp.	-150℃
Valve temp.	180℃	Cryo inject temp.	200℃
Purge ready temp.	28℃	Desorb temp.	180℃
Purge temp.	28℃	Desorb time	4min
Sample temp.	60℃	Bake temp.	190℃
Purge time	10min.	Bake time	20min

on-line system인 purge & trap 장치 capillary gas chromatograph (GC)-mass selective detector(MSD)을 이용하여 분석하여 결과를 그림 1과 표 2에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 한국산 밀랍에서 100여종 이상의 화합물이 분리, 검출되었다. Ferber등<sup>13)</sup>이 발표한 문헌에서는 극성이 다른 GC capillary column으로 분석한 결과 43종과 47종 성분이 분리, 검출되었다. 각 TIC peak의 mass spectrum과 MSD computer에 내장된 reference spectrum과의 library searching해서 tentative identification 된 화합물과 그의 matching purity를 확인한 결과 각 TIC의 abundance값이 제일 큰 값인 1,3,5-trimethylbenzene (retention time

Fig 1. Tolta ion chromatogram of volatile compounds separated from beeswax



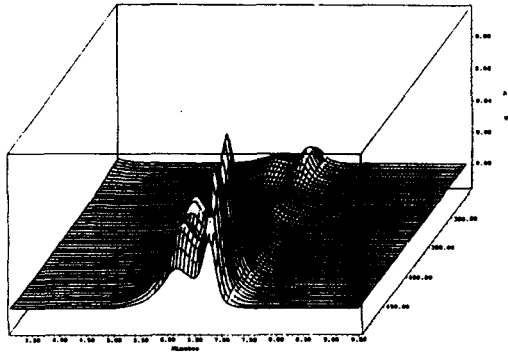
(tr) 35.1min)이나 decane(tr 36.1min)에 비해 abundance값이 50% 이상이고 quality purity가 90% 이상인 성분으로 hexane(tr 8.8min), methylbenzene(tr 19.3min), 1,4-dimethylbenzene(tr 27.0min), nonane(tr 29.8min), 2,6-dimethyloctane(tr 31.5min), camphere(tr 32.9min), 3-methylnonane(tr 34.5min), 1,3,5-trimethylbenzene(tr 35.1min), decane(tr 36.1min) 및 undecane(tr 41.7min)이 확인되었다. peak abundance값이 50% 이하의 낮은 화합물에서는 그의 matching purity가 일반적으로 낮은

Table 3. Identification of Volatile Compounds in Beeswax samples

Peak No	Identified compounds	Retention time (min)	Identification quality
4	pentane	5.8	**
5	2-methylpentane	7.6	***
6	butanal	7.8	***
7	hexane	8.8	***
8	tetrancurin-c	9.1	**
9	methylcyclopentane	10.3	***
10	benzene	11.8	***
11	cyclohexane	12.3	***
12	2-pyrrolidinone	12.9	*
13	3-methylhexane	13.5	***
14	pentanal	13.7	***
16	5-methyl-1-hexane	14.1	*
18	heptane	15.1	***
20	ethylcyclopentane	17.6	***
21	methyl-benzene	19.3	***
22	2-methylheptane	20.3	***
23	hexanal	21.3	***
24	octane	22.8	***
25	hexamethylcyclotrisiloxane	24.8	***
26	ethylcyclohexane	25.0	***
27	ethylbenzene	26.3	***
28	1,4-dimethylbenzene	26.9	***
29	4-methyloctane	27.5	*
30	3-methyloctane	27.9	***
32	heptanal	28.7	***
33	1,5-dimethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole	28.8	*
35	1-ethyl-4-methylcyclohexane	29.1	***
36	nonane	29.8	***
38	(1-methylethyl)benzene	30.7	***
39	octahydro-1H-indene	30.9	***
40	octylcyclohexane	31.1	*
41	2,3,3-trimethylhexane	31.1	*
42	gamma-terpinene	31.3	***
43	2,5-dimethyloctane	31.5	***
44	1-bromo-3-methylcyclohexane	31.6	*
45	propylcyclohexane	31.7	***
47	2,6-dimethyloctane	32.1	***
48	propylbenzene	32.4	**
49	camphene	32.8	***
52	2,5-dimethyldecane	33.4	*
53	1,3,5-trimethyl-2-octadecylcyclohexane	33.5	*
55	5-methylnonane	33.7	***
56	4-methylnonane	33.8	***
57	2-methylnonane	34.0	***
58	1-ethyl-2-methylbenzene	34.2	***
59	3-methylnonane	34.4	***
61	1,3,5-trimethylbenzene	35.1	***
62	1-ethyl-1H-1,2,4-triazole	35.6	*
63	decane	36.1	***
64	octamethylcyclotetraasiloxane	36.3	***
65	1,3,5-trimethylbenzene	36.8	***
67	3,5,24-trimethyltetraacontane	37.3	*
68	1-fluorodecane	37.4	*
69	1-methyl-4-(1-methylethyl)cyclohexane	37.6	***
73	1,3-diethylbenzene	38.4	***
98	butylcyclohexane	43.8	***
70	5-ethyl-5-methyldecane	37.9	*
72	pentylcyclopentane	38.2	***
74	1-methyl-3-propylbenzene	38.6	***
75	(1-methylpropyl)benzene	38.8	**
76	1-methyl-4-(1-methylethyl)benzene	38.9	***
85	ethyl-dimethyl deriv.-benzene	40.7	*
86	N-terpinenyl n-pentanoate	40.8	*
87	alpha-terpinolene	41.0	***
88	nonanal	41.1	***
89	1-ethyl-4-methylcyclohexane	41.3	*
91	undecane	41.8	***
92	2-ethyl-1,4-dimethylbenzene	42.4	*
94	decahydro-2-methylnaphthalene	42.6	*
102	2-methyldodecane	45.3	***
96	5-methyl-5-propylnonane	43.4	*
97	camphor	43.5	***
99	3-ethyl-1,2-dimethyl-1,4-cyclohexadiene	44.2	***
104	dodecane	47.0	***

\* identification quality : \*\*\*(purity 80-100%), \*\*(purity 60-79%), \*(purity<59%)

Fig 2. UV Spectra of Standard Carotenes by HPLC-PDA



값을 보여주어 identification quality 면에서 신빙성이 낮다고 판단되었다. 확인된 휘발성 유기화합물들중 구조 작용기 및 황이나 질소 원자를 함유한 화합물로 분류하면 표 3과 같다. 특히 본 연구에서 규명된 성분으로써 향기에 기여하는 성분들을 살펴보면 essential oil류 4종, carbonyl류 8종, ester류 3종과 hydrocarbon 화합물 60종 등을 함유하고 있었다.

III-2. HPLC에 의한 beeswax 중 carotene의 분석

III-2.1.  $\alpha$ ,  $\beta$ -carotene의 분리:PDA detector를 이용해 얻은 carotene의 UV spectrum은 Fig.2와 같다. 따라서 최대 흡수값을 가지는 450nm에서 data 분석을 수행하였다. HPLC에 의한 carotene의 표준품의 peak는 Fig.3에 나타난 바와 같이  $\alpha$ 와  $\beta$ -carotene의 완전한 분리가 이루어지지 못했는데

Fig 3. Chromatogram of Standard Carotene by HPLC(UV:450nm)

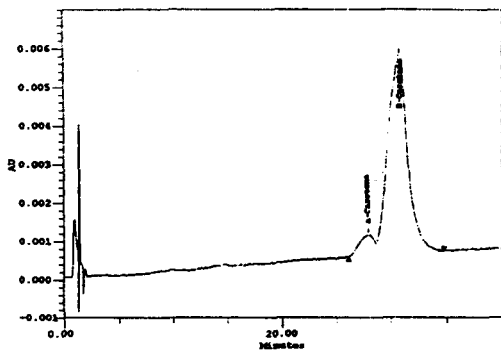


Fig 2. UV Spectra of Standard Carotenes by HPLC-PDA

Compound	Compound
1.Hydrocarbons:aliphatics	3-methylnonane
pentane	dodecane *
2-methylpentane	3,5,24-trimethyl-tetracontane
3-methylpentane	1-fluorodecane
hexane	1-methyl-4-(1-methylethyl)-cyclohexane
methylcyclopentane	butylcyclohexane
cyclohexane	pentylcyclopentane
3-methylhexane	1-ethyl-4-methylcyclohexane
5-methylhexane	undecane *
Heptane	2-methylundecane
methylcyclohexane	5-methyl-5-propylnonane
2-methylheptane	pentyl-cyclohexane
octane	3-cthenyl-1,2-dimethyl-1,4-cyclohexadine
oxetane	4-methylundecane
ethylcyclohexane	dodecane *
3-methyloctane	2. Hydrocarbons:benzenes
bicyclo[3.3.1]nonane	benzene
1-ethyl-2-methylcyclohexane	methylbenzene
nonane	ethylbenzene
3,4,4-trimethylhexane	1,4-dimethylbenzene
octylcyclohexane	(1-methylethyl)benzene
2,3,3-trimethylhexane	propylbenzene
2,5-dimethyloctane	1-ethyl-2-methylbenzene
1-bromo-3-methylcyclohexane	1,3,5-trimethylbenzene
propylcyclohexane	1,3-diethylbenzene
2,6-dimethyloctane	1-methyl-3-propylbenzene
2,5-dimethyldodecane	(1-methylpropyl)benzene
1,3,5-trimethyl-2-octadecyl-cyclohexane	1-methyl-4-(1-methylethyl)-benzene
5-methylnonane	ethyl-dimethyl deriv.benzene
4-methylnonane	2-ethyl-1,4-dimethylbenzene
2-methylnonane	
3.Hydrocarbons:naphthalenes	7-(7-methylnorbornadiene)carbaldehyde
decahydro-2-methylnaphthalene	nonanal a
4.Hydrocarbons:essential oils	6.esters
camphene	1,5-dimethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole
gamma-terpiene *	1-ethyl-1H-1,2,4-triazole
alpha-terpinolene *	N-terphenyl n-pentanate
carphor	7,0-or N-containing compounds
5.Carbonyls	1-ethyl-1H-1,2,4-triazole
butanal	8.miscellaneous
2-pyrrolidinone	tetranearin-c
pentanal	hexamethylcyclotrisiloxane
4-methyl-2-pentanone	octahydro-1H-indene
hexanal	octamethylcyclotetrasiloxane
heptanal	

a : identification of the same as Ferber's volatile components

고정상이 C<sup>30</sup>인 column을 사용하여 carotene isomer까지 분리하는 방법 등이 최근에 연구되어지고 있다<sup>23, 25</sup>. 이 조건에서 머무름 시간, peak area의 재현성과 capacity factor(k')는 Table 4에 나타내었다.

III-2.2. Beeswax의 분석:Beeswax 중 carotene을 효과적으로 분석하기 위하여 여러 방법을 시도해 보았다. 처음에는 saponification method<sup>20</sup>를 이용하여 시료 중에 일정 농도의  $\alpha$ ,  $\beta$ -carotene standard를 첨가해 회수율을 확인한 결과 전체 회수율이 평균 15%미만(RSD=5.11%, n=3)이었다. 이는 beeswax 시료 고유의 특이한 성질 때문인 것으로 추측된다. 따라서 본 연구에서는 이 방법이 적합하지 않다고 판단되어 Sep-Pak C18

Table 5. Reproducibility of Retention Time and Peak Area and Capacity Factor(k') of Carotene (n=3)

Compound	Retention Time		Peak Area		k'
	Av.(min)	RSD(%)	Av.	RSD(%)	
$\alpha$ -Carotene	28.03	0.50	4.58e4	1.85	19.1
$\beta$ -Carotene	30.83	0.59	5.95e5	1.32	21.1

Table 6. Standard Calibration Equations and Coefficient of Determinative Values of Carotene

Compound	Calibration Equation	R
$\alpha$ -Carotene	$Y = 1.16e4 X + 4.15e3$	0.9999
$\beta$ -Carotene	$Y = 1.31e5 X + 3.06e3$	0.9995

Table 7. Recover(%) of Carotene Added to Beeswax Sample (n=3)

Compound	Added Conc. (ppm)	I				Av.	RSD(%)
		I	II	III	IV		
$\alpha$ -Carotene	4.26	69.7	68.2	66.8	68.2	2.13	
$\beta$ -Carotene	4.80	80.7	81.6	78.1	80.1	2.27	

cartridge를 사용하여 hexane으로 용출시켜 분석해 회수율을 측정한 결과 각각 84%(RSD=2.04%)와 94%(RSD=1.33%)를 얻었다. 그러나 이 방법 또한 추출 잔류물이 많아 앞으로 개선의 여지가 남아 있다고 판단되었다. Standard를 이용해 1 ml씩 받아 용리 거동을 살펴본 결과 80% 이상이 2 ml내에 용출되었다. Standard로 calibration curve를 얻은 결과는 Table 5와 같이 99.9% 이상의 R값을 얻었다. 본 실험 과정을 거쳐 얻어진 회수율 결과는 Table 6과 같이  $\alpha$ -Carotene의 경우 68%이고  $\beta$ -Carotene의 경우에는 80%를 얻었다. 이 방법은 Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge를 사용한 것보다 회수율은 떨어지지만 추출 잔류물을 30%정도로 줄일 수 있었다. 확립된 분석 방법을 이용해 beeswax 시료를 분석하여 측정된 결과  $\alpha$ -carotene은 0.07ppm이고  $\beta$ -carotene은 0.011ppm으로 얻어졌다.

#### IV. 결론

한국산 밀랍중 휘발성 유기 미량 화합물을 동시에 분리, 분석하기 위해 Purge & Trap이 연결된

GC/MSD를 사용하여 한국산 밀랍의 향기성분들을 정성분석하였으며 또한  $\alpha$ - 및  $\beta$ -carotene을 추출, 분리하는 방법을 비교, 검토한 다음 HPLC에 의해 분석한 결과는 다음과 같다.

1. Beeswax의 organic volatile compound를 Purge & Trap과 GC/MSD를 이용하여 분석한 결과 주 성분은 hydrocarbon류로 60여종이 검출되었고 carbonyl류 8종, ester류 3종, essential oil류 4종이 확인되었으며 그외 alcohol류 등으로 구성되어 있음을 확인하였다.
2. 확립된 분석 방법에 의해 carotene의 recovery를 측정된 결과  $\alpha$ -carotene의 경우 68%이고,  $\beta$ -carotene의 경우에는 80%를 얻었다.
3. 본 연구에서 얻어진 검출 한계는  $\alpha$ -carotene이 0.07ppm이고  $\beta$ -carotene이 0.011ppm이었다.

#### 참고 문헌

1. K.Stransky and M.Streibl : *Collection Czechoslov Chem. Commun.*, **36**, 2267 (1971)
2. K.Stransky, M.Streibl and V.Kubelka : *Collection Czechoslov Chem. Commun.*, **36**, 2281 (1971)
3. K.Stransky, V.Kubelka and M.Streibl : *Collection Czechoslov Chem. Commun.*, **37**, 2451 (1972)
4. K.Stransky, K.Ubik and M.Streibl : *Collection Czechoslov Chem. Commun.*, **37**, 4099 (1972)
5. P.J.Holloway and B.Challen : *J. of Chromatography*, **25**, 336(1966)
6. A.P.Tulloch and L.L.Hoffman : *J. of the American Chemical Society*, **49**, 696 (1972)
7. A.H.Warth : *The Chemistry and Technology of Waxes*, 2nd Ed., Reinhold Publishing Corporation, New York, (1960)
8. A.P.Tulloch : *J. of Chromatographic Science*, **13**, 403 (1995)

9. J.F.Lawerence, J.R.Iyengar and W.F.Sun : *J. of Chromatography*, **325**, 299 (1985)
10. J.J.Giles : *J. of the Forensic Science Society*, **27**, 231 (1987)
11. S.B.Hawthorne and D.J.Miller : *J. of Chromatography*, **388**, 397 409 (1987)
12. M.Nazir, M.K.Bhatty and F.D.Guffey : *Talanta*, **34**(7), 661 (1987)
13. C.E.M.Ferber and H.E.Nursten : *J. Sci. Fd Agric.*, **28**, 511 (1977)
14. G.Celentano and D.Nava : *J. of Chromatogr. B, Biomed, Appl.*, **670**(2), 227 (1995)
15. C.K.Ooi, Y.M.Choo, S.C.Yap, Y.Basiron and A.S.H.Ong : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**(4), 423 (1994)
16. G.Micali, F.Lanuzza and P.Curro : *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **67**(8), 409 (1990)
17. E.Lesellier, A.M.Krstulovic and A.Tchapla : *Chromatographia*, **36**, 275 (1993)
18. G.W.Chase, C.C.Akoh, R.R.Eitenmiller and W.D.Londen : *J. Liq. Chromatogr.*, **18**(15), 2129 (1995)
19. P.Manzi, G.Panfilii and L.Pizzoferrato : *Chromatographia*, **43**(1-2), 89 (1996)
20. A.Etourney, P.Beaud and J.D.Aubort : *Mitt. Geb. Lebensmittel-unters. Hyg.*, **80**(3), 335 (1989)
21. M.I.Minguez-Mosquera, B.Gandul-Rojas and M.L.Callardo-Guerrero : *J. Agric. Food Chem.*, **40**(1), 60 (1992)
22. X.Y.Wang, M.J.Jiang, S.F.Zhang, F.D.Zhai and Q.H.Dai : *Sepu.*, **13**(2), 145 (1995)
23. C.Emenhiser, L.C.Sander and S.J.Schwartz : *J. of Chromatogr.*, **707**(2), 205 (1995)
24. Y.Jinno and Y.Lin : *Chromatographia*, **41**(5-6), 311 (1995)
25. R.B.Van Breemen : *Anal. Chem.*, **68**(9), 299A (1996)