

기체-액체 크로마토그래피에 의한 농작물 중 유기인제 잔류 농약의 동시 분석에 관한 연구(제 1 보). 용매추출 및 방해성분의 분리 제거

金宅濟[†] · 魚淵愚 · 金榮相*

한국 과학기술원 화학분석실

*고려대학교 문리대학 화학과

(1986. 5. 11 접수)

Studies on Simultaneous Analysis of Organophosphorous Pesticide Residues in Crops by Gas-Liquid Chromatography(I) Extraction and Cleanup

Taek-Jae Kim[†], Yun-Woo Eo, and Young Sang Kim*

Chemical Analysis Laboratory, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Choong-nam 320, Korea

(Received May 11, 1986)

요약. 농작물에 잔류되어 있는 11종의 유기인제 농약들을 추출하여 기체-액체 크로마토그래피로 동시에 분석함에 있어서 농작물별로 방해하는 다른 성분들을 분리, 제거하기 위한 액체-액체 분배와 컬럼크로마토그래피의 최적 조건을 찾고자 하였다. Acetone을 사용하여 농작물로부터 녹여낸 추출물에 포화 NaCl 용액을 가하고 petroleum ether로 두번 분배하여 농약들을 회수하였다. Activated carbon, magnesia 및 diatomaceous earth의 혼합 흡착제(1:2:4)를 충전시킨 컬럼에 petroleum ether에 분배된 추출물들을 넣고 methylene chloride로 용리시켰더니 가해준 농약의 82~105%가 회수되었고 농작물에서 녹아나온 방해 성분들이 거의 제거되었다.

ABSTRACT. The solvent extraction and cleanup processes for the simultaneous gas-liquid chromatographic determination of 11 kinds of organophosphorous pesticide residues in crops were investigated. The extracts dissolved with acetone were partitioned with petroleum ether after adding saturated NaCl solution. Evaporated the partitioning solvent, the residue was dissolved in methylene chloride and eluted through mixed adsorbent (1:2:4 of activated carbon, magnesia and diatomaceous earth) with methylene chloride as an eluent. The pesticides recovered were 82~105% and the impurities were effectively removed.

I. 서 론

농작물에 잔류되어 있는 농약들을 기체-액체 또는 고성능 액체 크로마토그래피로 분석하기 위해서는 농작물로부터 농약들을 추출해낸 다음 동시에 추출된 농약 이외의 타성분들을 분리 제

거해야 한다. 이렇게 함으로서 크로마토그래피 분석에서 방해물 피할 수 있고 크로마토그램상에서 농약 봉우리들의 분해능을 좋게 할 수 있다. 따라서 이에 대한 연구들이 분석법의 개발과 더불어 오래전부터 수행되어 왔다.

유기인제나 유기염소계 잔류농약에 대한 AO-

AC 법¹을 보면 시료에 acetonitrile 과 물을 가하고 미세하게 갈아서 혼합하여 농약을 추출하였다. 추출물로부터 주로 지방분을 제거하기 위하여 petroleum ether 와 NaCl 용액을 가해서 농약들을 ether 층으로 분배시켜 분리한 후 무수 Na₂SO₄ 를 가하여 탈수 시켰다. Ether 를 날려 보내고 농축시킨 다음 florisisil 과 magnesia 컬럼에 옮겨 넣고 petroleum ether 로 용리시켜 농약 검출에서 방해하는 성분들을 분리하였다.

유기인계 잔류농약의 추출 및 방해 성분들의 분리, 제거에 관한 연구도 많이 수행되어 왔는데 실험방법은 AOAC 법과 비슷하지만 추출 및 분배용매와 분리컬럼의 흡착제 및 용리액의 종류와 함께 실험 조건들을 다르게 변화시키고 있다.

농작물로부터 농약을 추출해 내기 위하여 acetone^{7, 8, 10, 11, 18, 20, 21, 24, 28}, hexane,^{2, 4, 7, 11} acetonitrile^{2, 3, 5, 12, 17, 24}, methanol^{4, 25}, isopropanol², ethyl acetate³, chloroform¹¹, methylene chloride^{2, 3, 10, 19, 28}, 등의 용매가 단독 또는 혼합된^{2, 7, 24} 상태로 사용되었다. 이상의 용매로 농약들을 추출할 때는 농약 성분 이외에 용매에 가용성인 농작물의 성분들이 동시에 추출되어 나온다. 추출된 이들 성분들은 농약을 검출하는 크로마토그래피에서 방해하였다.

따라서 이들 화합물을 미리 분리, 제거하는 과정도 필수적으로 필요하다. 지방질이 함유된 농작물로부터의 추출물에서는 지방질을 분리하기 위하여 액체-액체 분배를 하였는데 분배 용매로는 추출 용매의 종류에 따라 앞에서 나열한 추출용매들을 포함하여^{2-5, 7, 10, 11, 13, 14, 18, 20, 21, 25}, petroleum ether^{8, 17}, diethyl ether⁸ 등이 이용되었다. 추출 용매에 대한 분배 용매의 선택은 극성의 차이를 고려해야 하고 서로 섞이지 않아야 한다.

분배만으로는 추출된 여러가지 타성분들이 완전히 분리, 제거되지 않아서 다음 단계로 컬럼 크로마토그래피를 이용하였는데 이때 컬럼에 충전하는 흡착제는 다양하게 사용되었다. AOAC 법에서 이용된 Florisisil^{6, 8, 17, 25} 이나 magnesia^{10, 20, 21}, 이외에 alumina¹⁰, celite⁵, activated carbon⁵,

7, 10, 12, 20, 21, 25, BiO-Beads SX-3^{9, 26}, Amberlite XAD-2¹⁶ 와 XAD-4¹⁵, XAD-7¹⁵, XAD-8²⁷ 수지, Silica gel^{10, 14, 19}, Sep-Pac¹⁸, diatomaceous earth^{10, 21, 21}, ORPVA-2000 cross-linked polyvinyl acetate gel²², whatman CF-11 cellulose^{23, 25} 등이 단독으로 또는 혼합되어^{5, 10, 21, 25} 충전되었다. 용리액으로는 위에서 사용된 추출용매나 분배용매 중 한가지 또는 두가지가 혼합되어 사용되었다.^{5-10, 12, 22, 23, 27} 이렇게 하여 타성분들을 제거시킨 농약 성분들은 기체크로마토그래피(GC)에 의해 측정되었다.

본 연구에서는 우리나라에서 환경청고시 제81-5호(81.3.16)로 허용기준을 정하여 규제하고 있는 11종의 유기인계 농약들(Fig. 1)을 여러가지 농작물로부터 동시에 추출하여 분석하는 과정에서 방해 성분들의 분리, 제거에 대한 최적 조건을 찾고자 한다. 물론 앞의 연구들에서 이들 농약에 대한 추출 및 분리, 제거 연구가 되어있

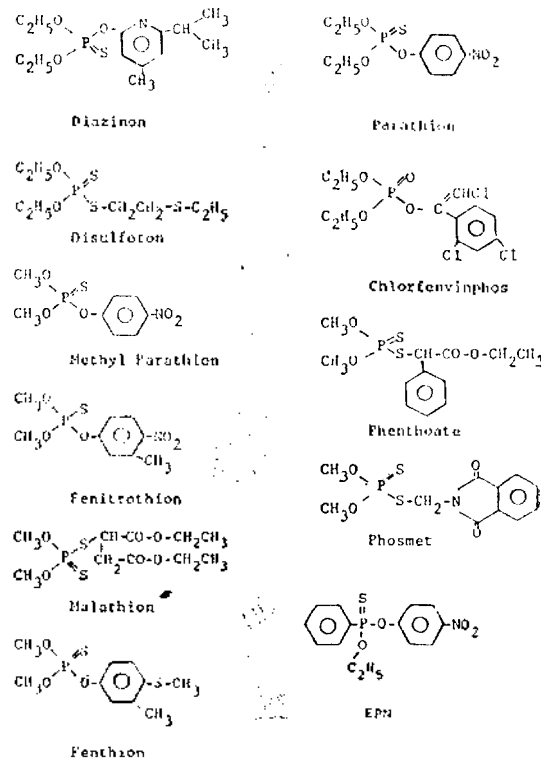


Fig. 1. Structures of organophosphorous pesticides.

으나 몇가지 농약들에 대한 개별적인 추출이나 또는 다른 종류의 농약과 함께 추출하는 연구로서 특정 농작물에서 11종의 유기인계 농약 전체를 동시에 추출 및 분리제거 하는 것은 아니었다. 본 실험에서 검토하여 얻은 최적 조건들을 다음에 보고할 GC에 의한 농약의 분석에 응용하려고 한다.

II. 실험

1. 시 약

유기인계 농약들은 미국 환경보호청(EPA, Research Triangle Park W.C.)에서 제공 받은 것으로 농약의 종류와 순도는 다음과 같다.

Diazinon	87.4%	Disulfoton	98.6%
Methyl parathion	99.0%	Fenitrothion	98.5%
Malathion	98.0%	Fenthion	97.2%
Parathion	99.9%	Chlorfenvinphos	98.7%
Phenthoate	98.0%	Phosmet	99.8%
EPN	98.0%		

사용한 용매인 acetone, acetonitrile, n-hexane, petroleum ether, methylene chloride 등은 Mallinckrodt 사 제의 nanograde 이었으며 NaCl 과 무수 Na_2SO_4 는 특급시약을 사용하였다.

컬럼 크로마토그래피에서 사용한 충전제는 activated carbon/magnesia/diatomaceous earth (1+2+4의 중량비)의 혼합 흡착제였으며 그 각각은 다음과 같다.

(1) DARCO(activated carbon) : ICI America Inc. 제로서 95~100°C에서 무게가 일정하게 될 때까지 건조시켰다.

(2) Magnesia : Fisher Scientific Co. 제로서 104°C에서 4시간 건조시켰다.

(3) Diatomaceous earth : J. T. Baker Chemical Co. 제로서 400°C에서 8시간 구웠다.

2. 기기 및 장치

(1) 기체-액체 크로마토그래프 : Varian Vista 6000 과 6500 형이었으며 data system 은 Vista 402형이었다. 주입부에는 직접 모세관 주입기와 분리가 설치되었다. 사용한 컬럼은 SE-30 (Varian Inc., fused silica capillary column, 25

m×0.32mm i.d., film thickness 0.5 μ m)이었으며, Varian Inc. 제인 불꽃광도 검출기(FPD)와 열이온 특성검출기(TSD 또는 NPD)로 농약들을 검출하였다. 작동조건으로 주입부 온도는 280°C, 검출기 온도는 300°C로 유지하였으며, 오븐 온도는 200°C에서 230°C까지 5°C/min의 속도로 상승시킨 후 5분간 유지하였고, 270°C까지는 10°C/min의 속도로 상승시켜 5분간 유지시켰다.

운반기체헬륨의 유속은 2 ml/min, 격막셋기 유속은 3ml/min, 분리기 배기유속은 40ml/min, 보충기체 유속은 30ml/min으로 하였으며 NDP에서 공기의 유속은 175ml/min, 수소의 유속은 4.5ml/min으로 하였고 FPD(P-mode 530nm과 장)에서는 공기(1) 80ml/min, 공기(2) 170ml/min, 수소 140ml/min으로 하였다.

(2) 컬럼 크로마토그래피용 관 : 유리로 만든 디스크(fritted disc)와 Teflon 록크가 부착된 19 mm i.d.×30cm Pyrex 컬럼(Arthur H. Thomas Co.)을 사용하였다.

(3) 회전 진공 증발기 : Brinkmann Instruments Inc.의 Büch Model RE-120을 사용하였다.

(4) Homogenizer : Tokyo Nipon Seiki Seikakusho Co.의 Model 500-D를 사용하였다.

(5) Mill : Thomas Wiley 사제의 Model 3383-L10을 사용하였다.

3. 추출 및 용매 분배

GC의 검출 한계와 측정 범위 및 비슷한 감응을 고려하여 각 농약을 다음과 같은 무게로 취하고 이것을 n-hexane에 녹여 부피 플라스크에서 100ml로 만든 다음 이 용액 10.0ml를 피펫으로 정확히 취하여 다시 100ml로 묽혀서 작업 용액(working solution)을 만들었다.

Diazinon	12.7mg
Disulfoton	16.4mg
Methyl parathion	13.9mg
Fenitrothion	12.8mg
Malathion	24.1mg
Fenthion	11.9mg
Parathion	10.1mg
Chlorfenvinphos	18.5mg

Phenthoate	23.8mg
Phosmet	32.0mg
EPN	16.4mg

농작물로부터 농약들을 추출해 낸 것과 같게 하기 위하여 위에서 만든 농약 용액을 각각 1.00ml 씩 그리고 내부표준물로 triphenyl phosphate 를 10 μ g/ml 되게 녹인 n-hexane 2.00ml 를 피펫으로 취하여 둥근 바닥 플라스크에 넣고 40°C 물 증탕의 회전 진공 증발기로 용매인 n-hexane 을 날려보냈다. 찌기에 acetone 100ml 를 가하여 농약들을 녹여서 500ml 분별 깔대기에 옮겨 넣었다. 다시 acetone 50ml 로 플라스크를 씻어서 농약들을 모두다 깔대기에 옮겨 넣고 여기에 포화 NaCl 용액 10ml 와 증류수 30ml 를 가한 후 petroleum ether 100ml 를 넣고 2분간 흔들어서 주었다.

아래층인 acetone 을 다른 분별 깔대기에 옮기고 다시 petroleum ether 100ml 를 가하여 2분간 흔들어서 준 다음 아래층을 버리고 윗층인 petroleum ether 를 앞의 것과 합하였다. 이 분배된 액에서 수분을 제거하기 위하여 무수 Na₂SO₄ 10g 정도를 넣고 마개를 닫고 잘 흔들어서 준 다음 수분간 방치하였다. 거르개로 걸러서 거른액을 500ml 둥근 바닥 플라스크에 받고 다시 petroleum ether 50ml 로 분별깔대기를 씻어 걸른 다음 거른액을 플라스크에 넣어 합하였다. 거른액을 40°C 물 증탕의 회전 진공 증발기에서 거의 마른 상태까지 감압, 농축하였다.

찌기를 n-hexane 5.00ml 로 녹여서 NPD-GC 에 주입하여 크로마토그램을 그리고 내부표준물의 봉우리 높이에 대한 각 농약의 봉우리 높이 비를 구하였다. 각 농약과 일정량의 triphenyl phosphate 를 n-hexane 에 녹여 만든 표준용액을 사용하여 도시한 표준점정곡선을 이용하여 추출된 각 농약의 함량을 얻어 회수율을 계산하였다.

이상과 같은 실험과정을 되풀이 하였는데 acetone 의 추출용매에 분배용매를 methylene chloride 로 했고 또 추출용매를 acetonitrile 로 바꾸고 이것에 대해 분배 용매를 petroleum ether 와 methylene chloride 로 바꾸어 분배효율을 실험하였다.

4. 컬럼 크로마토그래피에 의한 불순물 제거

앞에서 만든 각종 표준 작업 용액을 1.00ml 씩 그리고 내부표준물을 녹인 n-hexane 2.00ml 을 피펫으로 취하여 둥근 바닥 플라스크에 모두 넣고 회전 진공 증발기에서 용매를 모두 날려 보냈다. 찌기에 용리액으로 사용할 methylene chloride 5.00ml 를 가하여 녹였다. 혼합흡착제 7.0g 과 무수 Na₂SO₄ 2g 을 차례로 크로마토그래피 컬럼에 충전하고 benzene 40ml 로 씻어서 내려주고 농약들을 녹인 methylene chloride 용액을 가한 다음에 methylene chloride 를 용리액으로 사용하여 용출액의 부피가 100ml 되도록 용리시켜 250ml 둥근 바닥 플라스크에 받았다. 받은 용출액을 회전 진공 증발기에서 감압 농축한 다음 n-hexane 5.00ml 에 녹여 NPD-GC 로 분석하여 각 농약의 회수율을 구하였다.

5. 농작물시료의 채취 및 처리 방법

곡물류, 과실류, 채소류 및 감자류의 농작물 시료는 본 연구에서 분석 대상으로 삼은 농약들이 존재하지 않는 시판용을 구입하여 사용하였다. 쌀과 보리의 곡물류는 분쇄기로 20 메쉬 정도 되게 분말로 만들었고 과실류, 채소류 및 감자류는 물로 씻어서 흙을 비롯한 오물을 제거시킨 다음 적당한 크기로 썰어서 Homogenizer 에 넣어 갈아서 균일한 상태로 만들었다. 이들 시료를 25g 씩 취하여 다시 Homogenizer 에 넣고 곡물류의 경우에만 물 30ml 를 가하여 준 다음 acetone 100ml 를 가하고 5분간 갈아 주었다. Büchner 거르개로 흡입여과 하고 다시 acetone 50ml 로 Homogenizer 를 씻어내어 걸러서 거른액을 모았다. 거른액을 분별깔대기에 옮기고 petroleum ether 를 사용하여 앞절에서와 같이 분배하고 petroleum ether 를 날려 보냈다. 나머지 찌기를 nhexane 에 녹여 GC 크로마토그램을 그렸다. 다시 한번 더 추출 분배한 찌기를 methylene chloride 에 녹여 혼합 충전 컬럼에서 용리시켜 크로마토그램을 얻었다(Fig. 2).

III. 결과 및 고찰

1. 농약의 추출 및 액체-액체 분배

농작물에 잔류되어 있는 농약들을 추출해 내

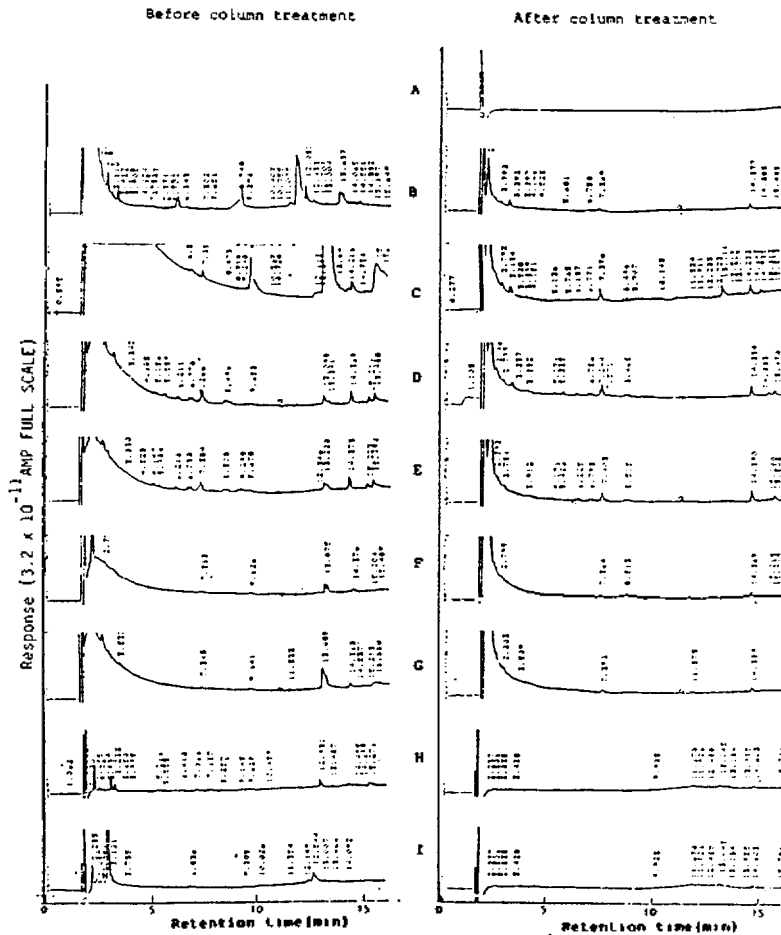


Fig. 2. NPD chromatographic comparison of crop extracts using column chromatograph, conditions: 25m x 0.32mm i. d. SE-30 capillary column. (A) blank, (B) rice, (C) barley, (D) apple, (E) persimmon, (F) grape, (G) pear, (H) potato, (I) sweet potato.

기 위하여 사용되는 용매로는 서론에서 소개한 바와 같이 여러 가지가 있으며 그것들을 단독으로 혹은 혼합하여 사용하고 있다. 그러나 많은 연구자들이 보고한 것처럼 다른 용매보다도 acetone 과 acetonitrile 이 자주 사용되고 있는데 유기인제 잔류 농약들을 추출하기 위해서도 유용하게 이용되고 있다. 본 연구에서도 이들 용매를 추출용매로 선정하여 사용하였다.

Acetone 과 acetonitrile 을 사용하여 추출해 낸 추출물에는 농약뿐만 아니라 이들 용매에 가용성인 농작물 자체의 성분들이 포함되어 있어서 GC로 검출할 때 방해하므로 이들 성분중 주로 지방질과 수용성 방해물 및 농축하기 어려운 물질을 제거하기 위하여 액체-액체 분배를 하게 되

었다. 그런데 이 분배에 사용되는 용매도 추출 용매의 종류에 따라 다양하게 변해야 한다. 본 연구에서는 각 용매의 물리·화학적 성질과 분석 농약에 대한 용해도를 고려하고 이미 보고된 연구 결과들을 검토하여 petroleum ether 와 methylene chloride 를 분배용 용매로 택하였고 이들 용매의 분배효율을 구하여 비교하였다.

실험에서와 같이 acetone 과 acetonitrile 에 일 정량의 농약들을 가한 후 이들 각각에 대해 분 배 용매로 petroleum ether 와 methylene chloride 로 분배시켜 NPD-GC로 분석하여 분배 회수율 을 구하였다(Table 1). 회수율을 비교하여 보면 acetone-petroleum ether 계가 각 농약에서 평균 분배 회수율이 97%임을 보여주었고 다른 용매

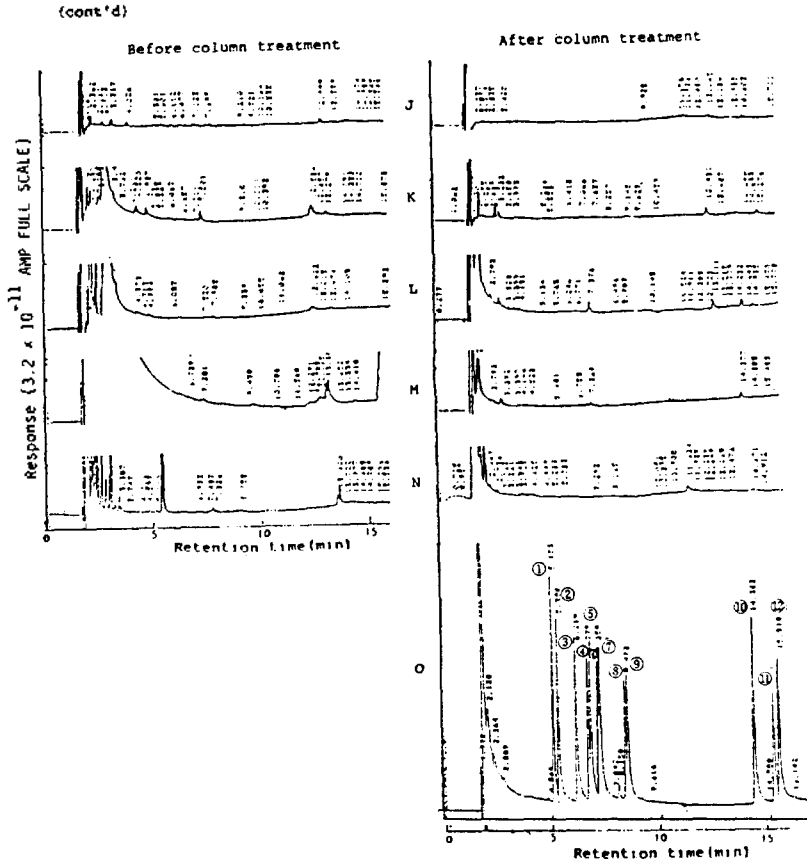


Fig. 2. NPD chromatographic comparison of crop extracts using column chromatograph(cont'd). (J) tomato, (K) chinese cabbage, (L) raddish, (M) spinach, (N) cabbage, (O) standard mixture, peak identity: (1) diazinon, (2) disulfoton, (3) methyl parathion, (4) fenitrothion, (5) malathion, (6) fenthion, (7) parathion, (8) chlorfenvinphos, (9) phenthoate, (10) triphenyl phosphate (L.S), (11) phosmet, (12) EPN.

계보다 가장 좋았다.

Phosmet에서의 90%정도와 disulfoton, malathion 및 phenthoate에서의 93% 정도로 낮은 회수율을 보여주고 있으나 잔류농약 분석에 대한 AOAC법에서 허용하는 회수율을 고려하면 별로 문제가 되지 않았다.

한편 acetone으로 부터 methylene chloride로 분배회수율을 보면 diazinon, methyl parathion 및 fenitrothion의 100% 회수율과 같이 좋은 것도 있으나 대체적으로 petroleum ether로 분배회수율은 적게 나타났다. 이는 methylene chloride의 극성에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

Acetonitrile 추출용매의 경우 petroleum ether의 분배 용매에서는 분배 회수율이 대단히 낮은

결과를 보여 주었는데 acetonitrile에서 농약들이 petroleum ether에서 보다 잘 용해되는데 원인이 있는 것으로 생각된다. Methylene chloride에 대해서도 acetone계에서 보다 약간 작은 회수율을 보여주고 있음도 같은 원인으로 설명될 수 있을 것이다. 또 acetonitrile에는 질소 원자가 포함되어 있으므로 이 용매가 실험과정에서 완전히 제거되지 않으면 질소에 대한 감도가 대단히 좋은 NPD에 의해 검출되어 방해 봉우리가 나타나게 되어 바람직하지 못하다.

결론적으로 농작물로 부터 추출해낸 11종의 유기인계 농약으로 부터 타성분들을 제거시키기 위하여 액체-액체 분배를 한다면 acetone-petroleum ether계를 적용하는 것이 바람직하다.

Table 1. Recovery (%) of 11 organophosphorus in partition step by different solvents^a

Pesticides	Added (μ g)	Solvent system			
		Acetone		Acetonitrile	
		Petroleum ether	Methylene chloride	Petroleum ether	Methylene chloride
diazinon	12.7	98	100	78	79
disulfoton	16.4	93	46	63	85
methyl parathion	13.9	99	101	7	90
fenitrothion	12.8	100	101	11	89
malathion	24.1	93	100	10	95
fenthion	11.9	102	88	29	91
parathion	10.1	102	97	22	92
chlorfenvinphos	18.5	95	96	13	87
phenthoate	23.8	93	97	15	80
phosmet	32.0	90	98	13	104
EPN	16.4	99	79	19	96
average		97	91	25	90

^a Each value is the average of 3 determinations.

2. 컬럼 크로마토그래피에 의한 불순물제거

농작물로부터 추출해낸 잔류농약의 추출물에는 액체-액체 분배로 제거되지 않는 다른 방해 성분들이 남아 있어서 GC 분석에서 방해를 한다. 이를 확인하기 위해 농약이 잔류되어 있지 않은 농작물로부터 acetone으로 추출하고 이것을 petroleum ether에 분배시켜 얻은 찌기를 n-hexane에 녹여 NPD-GC로 얻은 크로마토그램 (Fig. 2 왼쪽 부분)과 분배시킨 찌기를 methylene chloride에 녹여 실험과 같은 조건으로 혼합흡착제가 충전된 컬럼에서 용리시켜 얻은 찌기를 n-hexane에 녹여 얻은 크로마토그램 (Fig. 2 오른쪽 부분)을 비교하였다. 크로마토그램을 보면 쌀, 보리, 사과, 감, 배추, 시금치 및 양배추에서는 11종의 유기인계 농약들이 용리되는 GC의 머무름 시간 범위에서 방해 성분들의 봉우리가 보이는 것이 컬럼을 통과시키면 이들 성분이 만족하게 제거되고 있다. 특히 쌀과 보리에서 보면 확인되지 않은 성분들의 봉우리가 크게 보이던 것이 컬럼 통과로 거의 제거됨을 보여주고 있다. GC 크로마토그램을 그리지 않아도 컬럼 통과시키기 전의 찌기양에 비하여 통과 시간 후의 찌기 양은 반 이하로 줄고 있는 것을 확

인할 수 있어서 다른 성분들이 많이 제거됨을 알 수 있다(보리의 경우 처리 전후의 찌기양이 각각 90mg에 대해 38mg). 이로서 잔류농약을 분석할 때는 액체-액체 분배와 아울러 컬럼 크로마토그래피로 불순물들을 제거하는 것이 필요하다.

방해성분들을 제거시키기 위해 컬럼 크로마토그래피에서 농약들이 흡착제에 흡착되어 완전히 용출되지 않으므로서 유발되는 음의 오차가 얼마나 되는가를 알아야 한다. 따라서 실험에서와 같이 혼합 흡착제가 충전된 컬럼에 일정량의 농약들을 넣고 methylene chloride로 용리시켜 용출된 농약들을 NPD-GC로 분석하여 컬럼에서의 회수율을 구하였다 (Table 2). 용리액 methylene chloride 100ml의 용출액에 용리되어 나온 농약들의 회수율은 EPN이 평균 82%로서 제일 적고 그외의 농약들은 거의다 90% 이상의 회수율을 보여 주고 있다. 이로서 EPN에서는 약간의 분제가 있었지만 컬럼을 통과시켜 방해성분들을 제거함으로써 손실되는 농약의 양은 분석 결과를 얻는데 별로 문제되지 않을 것으로 생각된다.

앞에서와 같이 용출액 100ml를 받아 분석하게

Table 2. Recovery of organophosphorus pesticides cleaned through adsorption column*

Pesticides	Added (μg)	Recovery (%)			
		1	2	3	Average
diazinon	12.7	101	107	104	104
disulfoton	16.4	101	107	108	105
methyl parathion	13.9	88	96	91	92
fenitrothion	12.8	87	91	92	90
malathion	24.1	81	91	90	87
fenthion	11.9	91	90	93	91
parathion	10.1	91	92	94	92
chlorfenvinphos	18.5	91	89	90	90
phenthoate	23.8	89	90	93	91
phosmet	32.0	88	93	97	93
EPN	16.4	81	78	88	82

*Mixed adsorbent: active carbon/MgO/diatomaceous earth(1 : 2 : 4), eluant; CH_2Cl_2 100ml.

된 근거는 각 농약에 대한 용출 실험의 결과에 든 것이다. 즉, 혼합 흡착제가 충전된 컬럼에 농약들을 각각 Table 2에서와 같은 양씩 넣고 methylene chloride로 용리시켜 받은 용출액을 용출부피별로 분석하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 대부분의 농약들이 용출액 60ml 이전에서 용출되어 나오고 있는데 다만 phosmet와 EPN만이 80ml의 용출액까지 나오고 있음을 보여 주었다. 특히 EPN은 80ml까지 용출 꼬리가 약간 보인다. 따라서 80ml보다 100ml까지의 용출액에서는 모든 농약들이 정량적으로 용출되어 나올 것이라고 판단된다.

GC의 검출기로 FPD(p-mode)에 의한 몇가지 농작물의 추출물에서 방해성분을 검토하기 위해 앞서 컬럼 크로마토그래피법으로 처리하지 않은 보리, 시금치, 포도, 배 및 감에서의 추출물을 SE-30 컬럼과 FPD에서 분석하였다. 각 크로마토그램은 Fig. 4에서 보여주는 바와 같이 농약 분석에 방해 받지 않을 정도로 다른 성분이 검출되지 않았다. 특히 Fig. 2에서의 결과에 비해 보리에서는 방해 성분들의 봉우리가 나타나지 않고 기준선(base line)이 거의 직선인 크로마토그램을 보였다. NPD와 FPD의 결과의 차이는 원소 선택성 검출기(element-selective detector)의

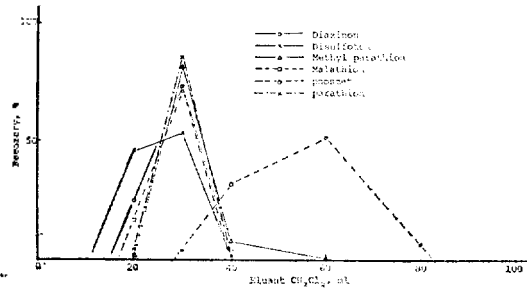


Fig. 3. Elution profile of 11 organophosphorus pesticides. Mixed adsorbent: active carbon/MgO/diatomaceous earth(1 : 2 : 4).

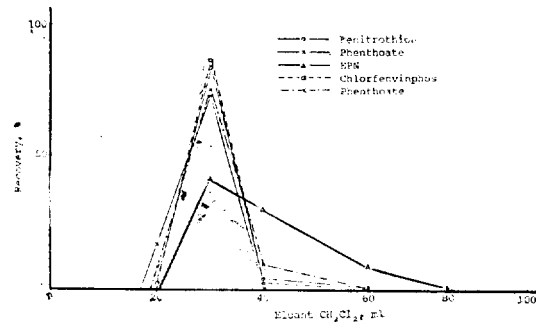


Fig. 3. Elution profile of 11 organophosphorus pesticides(cont'd).

특성에서 기인된다고 생각된다. 앞으로 다른 농작물을 시료로 확대 분석할 경우나 FPD의 선택성 및 감도문제를 고려해서^{11,25} GC의 검출기로 NPD를 선정 사용한다.

본 연구에서의 추출 및 불순물 제거 과정의 활용은 11종의 유기인제뿐만 아니라 Ripley 등²⁹이 보고한 194종의 유기농약 중에서 상대머무른 시간비가 0.38~2.17범위에는 대부분의 농약에 대해 정성 및 정량할 수 있을 가능성을 확인해 준다.

IV. 결 론

농작물로부터 acetone으로 추출해낸 11종의 유기인제 농약에 공존하는 타 성분들을 petroleum ether로 추출하고 혼합흡착제를 충전한 컬럼을 통과 시키므로써 분리, 제거 시킬 수 있었

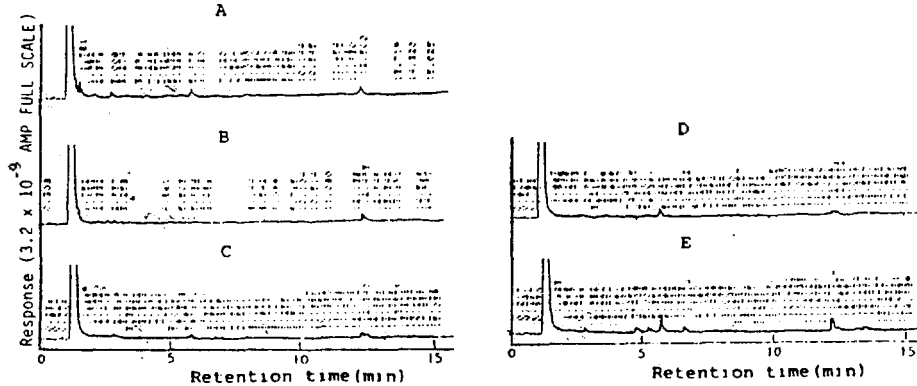


Fig. 4. FPD chromatograms of typical crop extracts before column treatment. (A) barley, (B) spinach, (C) grape, (D) pear, (E) persimmon. Conditions: 25m×0.32mm i.d. SE-30 capillary column.

다.

(1) Acetone-methylene chloride, acetonitrile-petroleum ether 및 acetonitrile-methylene 계 보다 포화 NaCl 용액을 가한 acetone-petroleum ether 계에서 농약 분배효율이 90% 이상의 좋은 결과를 보였다.

(2) Activated carbon 1.0g+magnesia 2.0g+diatomaceous earth 4.0g의 혼합흡착제를 충전한 컬럼을 통과시킴으로써 NPD-GC에 의한 농약들의 분석에 방해하는 농작물 성분들을 거의 제거할 수 있었다.

(3) Methylene chloride를 용리액으로 사용하여 100ml의 용출액을 받으면 10~32 μ g의 11종 농약의 용출회수율이 82% 이상이었다.

(4) 농작물중 쌀, 보리, 사과, 감, 배추, 시금치 및 양배추에서 방해 성분을 제거하기 위해 컬럼 크로마토그래피법의 과정의 필요하지만 나머지 과실류, 감자류 및 채소류의 시료에서는 컬럼 크로마토그래피법의 과정을 밟지 않아도 된다는 사실을 확인할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. P.E. Corneliussen *et. al.*, Official Methods of Analysis of the AOAC, 14th ed., p.533, S. Williams, AOAC Inc., Virginia, 1984.
2. W.W. Thornburg, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **48**, 1023(1965).
3. J. A. Burke and M. L. Porter, *ibid.*, **49**, 1157 (1966).
4. M.C. Bowman, M. Beroza and D.B. Leuck, *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 796(1968).
5. R.W. Storherr, P. Ott and R.R. Watts, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **54**, 513(1971).
6. P.A. Mills, B.A. Bong, L.R. Kamps and J.A. Burke, *ibid.*, **55**, 39(1972).
7. Y. Aoki, M. Takeda and M. Uchiyama, *ibid.*, **58**, 1286(1975).
8. M.A. Luke, J.E. Forberg and H.T. Masumoto, *ibid.*, **58**, 1020(1975).
9. L.D. Johnson, R.H. Waltz, J.P. Ussary and F.E. Kaiser, *ibid.*, **59**, 174(1976).
10. A. Ambrus, J. Lantos, E. Visi, I. Csatlós and L. Sárvári, *ibid.*, **64**, 733(1981).
11. M.C. Bowman, M. Beroza and K.R. Hill, *ibid.*, **54**, 346(1971).
12. G.H. Geen, M.A. Hussain, P.C. Oloffs and B. A. McKeown, *J. Environ. Sci. Health*, **B16**, 253(1981).
13. W.A. Sanger and J. Gilbert, *J. Liquid Chromatogr.*, **3**, 1753(1980).
14. R.D. Inman, U. Kiigemagi and M.L. Deinzer, *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 321(1981).
15. G.G. Volpé and V.N. Mallet, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **8**, 291(1980).
16. B.W. Hermann and J.N. Seiber, *Anal. Chem.*, **53**, 1077(1981).
17. W. Winterlin, E. Whitehead and C. Mourer, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **63**, 1105(1980).
18. Y. Iwata, G.E. Carman, J.R. O'Neal, J.H. Barkley, M.E. Dusch and F.A. Gunther, *J.*

- Agric. Food Chem.*, **29** 135(1981).
19. D.L. Suett and C.E. Padbury, *Pestic. Sci.*, **11**, 351(1980).
20. A. Ambrus, E. Margital, G. Károly, A. Fülöp and J. Lantos, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**, 743(1981).
21. A. Ambrus, E. Visi, F. Zakar, E. Hargital, L. Szabo and A. Pápa *ibid.*, **64**, 749(1981).
22. M.L. Hopper, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**, 720(1981).
23. S.Y. Szeto and M.J. Brown, *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 1082(1982).
24. H. A. Moye, R. F. Brooks and S. J. Scherr, *ibid.*, **31**, 122(1983).
25. P. T. Holland and T. K. McGhire, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 1003(1983).
26. M. L. Hopper, *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 1038(1982).
27. Y. Iwata, A. Sugitani and F. Yamada, *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, **22**, 484(1981).
28. A. R. C. Hill, J. P. G. Wilkins, N. R. I. Findlay and K. E. M. Lontay, *Analyst*, **109**, 483(1984).
29. B. D. Ripley and H. E. Braun, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 1084(1983).