

Ion Trap Mass Spectrometer와 Quadrupole Mass Spectrometer를 이용한 유기인제 및 유기염소제 농약 분석에 관한 연구

李宰成* · 朴賢美 · 魚淵愚
한국과학기술연구원 특성분석센터
(1995. 1. 10 접수)

Study on the Residue Analysis of Organophosphorus and Organochlorine Pesticides with Ion Trap and Quadrupole Mass Spectrometer

Jae-Seong Rhee*, Hyun-Mee Park, and Yon-Woo Er
Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea
(Received January 10, 1995)

요 약. Ion trap 질량분석기와 Quadrupole 질량분석기를 이용한 밀가루 중 유기인제(dimethoate, diazinon, parathion-methyl, fenitrothion, malathion) 및 인삼 중 BHC 이성질체들의 정성 정량 분석에 대한 유용성을 평가하기 위해 검출한계를 구하고, 검량선을 작성하였다. 이온화 방법으로 EI와 CI를 사용하여 mass fragmentation pattern을 비교하여 정성분석에 적용하였으며, scan과 selected ion monitoring(SIM) mode로 미량분석법으로서의 유용성을 평가하였다. 검출한계는 ion trap에서 scan시 0.008~0.225 ng이었으며, quadrupole에서는 scan시 0.23~3.1 ng, SIM 측정시 0.032~0.68 ng으로 ion trap이 quadrupole의 scan시 보다 2~300 배, SIM보다 4~30배까지 검출한계가 낮았다. 검량선의 직선성은 ion trap과 quadrupole 모두 0.9 이상이었다. 밀가루 추출물은 Bio-Bead S-X3를 사용하여 정제하였고, 인삼은 Florisil column으로 정제하였다. 5종의 유기인제의 회수율은 80% 이상이었으며, BHCs의 회수율은 60~90%이었다.

ABSTRACT. Detection limit as well as calibration curves on organophosphorus pesticide(dimethoate, diazinon, parathion-methyl, fenitrothion, malathion) and BHCs were measured for evaluation of utility on qualitative or quantitative analysis of pesticides with ion Trap mass spectrometer and quadrupole mass spectrometer. As ionization source, EI and CI were adopted for qualitative analysis of pesticides by comparison of each fragmentation pattern. At the same time, the utility as trace analysis techniques through scan or selected ion monitoring(SIM) mode was evaluated. With ion trap for all pesticides, detection limit(DL, 1 μ L injection) on scan mode was ranged 0.008~0.225 ng at signal to noise ratio 3. With quadrupole DL on scan mode was ranged 0.23~3.1 ng over 0.032~0.68 ng on SIM mode. The calibration curve with ion trap generated good linearity over 0.99 as correlation coefficient. As clean up procedure, Bio Beads S-X3 was used for the separation of oils from five organophosphorous pesticides in flour extractant showing more than 80% as recovery at most cases. In case of BHCs in jinseng with Florisil column, the recovery of pesticides has been 60% to 90%.

서 론

농약은 농업 생산력의 증대에 많은 공헌을 하고 있는 반면 환경오염의 주범이기도 하다. 따라서 개

끗한 환경을 지키고 국민의 보건을 위해 잔류농약 분석 기술을 향상시킬 필요가 있다. 이러한 농약분석연구는 시료의 복잡한 매트릭스를 제거하고 선택

적으로 검출하는 방법을 필요로 하는데, Cairns¹은 시료정제하는 과정으로 solid phase extraction(SPE)²⁻⁶을 이용하였다. SPE의 종류는 C₁₈ Sep Pak Plus Waters 20515, Accell plus QMA, Amino propyl column 등을 사용하였는데, 탄화수소종류의 불순물, 방향제 및 색소, 당류 등 고분자를 제거하려고 시도하였고, methamidophos, mevinphos, tetrahydrophthalimide, dimethoate, dichlorofluanid, chlorpyrifos, folpet, *o,p*-DDE를 대상으로 electron impact/ion trap mass spectrometer의 효능을 측정하였다.

정제과정의 성공으로 50~200 pg의 농약을 검출할 수 있었다. 또한, T. Cairns⁷은 Luke의 방법에 의해 시료를 정제한 후 gas chromatography/ion trap mass spectrometer를 사용하여 245종의 농약을 측정하려고 시도하였다. 수 ppm까지 scan이 가능하였고 표준편차가 15%를 넘지 않았다. 보통 농약측정용 검출기로 유기인계, 유기질소계는 Nitrogen phosphorus detector(NPD)로 유기염소계는 Electron capture detector(ECD)로 탄화수소계인 biphenyl, *o*-phenylphenol 등은 FID로 감지되나 정제과정을 거치지 않으면 효율적 측정이 되지 않는다. G. C. Matern⁸은 화학이온화법을 잔류농약측정의 공식방법에 활용할 것을 처음 제안하였는데 시료의 복잡한 정제과정을 거친 후 분석의 중요성을 보고하였다. 한편, Supercritical Fluid Chromatography-Mass Spectrometry(SFC-MS) 방법이 음이온과 양이온 검출방식으로 농약분석⁹에 응용되고 있다. SFC는 화합물의 휘발성이나 열적불안정성에 제한을 받지 않는 장점이 있으며, 특히 음이온 화학이온화는 대부분의 농약이 갖고 있는 전기음성도가 큰 원자나 기능기를 포함한 물질에 선택적이다. 분석하고자 하는 대상물질과 특정 항체사이의 반응에 근거를 둔 Enzyme Linked Immunosorbent Assay(ELISA) 방법이 연구개발되어지고 있는 상황이다. J. M. Schlaeppli¹⁰은 토양과 물중에 있는 hydroxyatrazine과 atrazine을 항체를 사용한 ELISA 방법으로 분석한 결과를 보고하고 있다.

본 연구에서는 질량분석기를 잔류농약분석에 활용하기 위해 ion trap과 quadrupole의 검출한계 및 검량선을 비교하였으며, 시료정제과정으로 Bio Bead S-X3와 Florisil을 응용하였다. 또한 본 분석법으로

밀가루 및 인삼 중의 잔류농약에 대한 정성 정량분석을 시도하였다.

실 험

시 약. 표준물로 사용한 dimethoate, diazinon, parathion-methyl, α , β , γ -BHC는 Dr. S. Ehrenstorfer(West Germany)에서 구입하였고, 그 순도는 각각 99, 99, 99.5, 99, 98.8, 99.7%였다. Fenitrothion은 Chem. Service(West chester, USA)에서 80%를 malathion은 EPA(USA)에서 99%의 제품을 구입하여 사용하였다.

농약의 추출 및 액체-액체 분배에 사용한 메탄올과 디클로로메탄은 J. T. Baker제 (Phillipsburg, USA) HPLC용을 사용하였고, 아세톤은 Mallinckrodt(Paris, Kentucky, USA)제 잔류농약분석용을 사용하였으며, 에테르와 석유 에테르는 J. T. Baker (Phillipsburg, USA)제 HPLC용 및 잔류농약분석용을 시클로헥산은 Burdick & Jackson(Michigan, USA)사의 잔류농약분석용을 사용하였다. Florisil은 J. T. Baker(Phillipsburg, USA)제로서 650 °C에서 5시간 활성화시킨 후, desiccator에서 상온 보관하여 사용하였다. Bio Beads S-X3는 Bio Rad Laboratories(Richmond, USA)제로 200~400 mesh이며 시클로헥산/디클로로메탄(1:1) 혼합용매에 24시간 동안 충분히 팽윤시킨 후 사용하였다.

분석대상인 밀가루, 건삼 및 인삼농축액은 서울시 동대문구 경동시장 및 한약상가에서 구입하여 사용하였다.

분석기기 및 장치. 기체크로마토그래피는 Varian 3400(Walnut Creek, USA)으로써 분할/비분할 주입부의 비분할을 사용하였고, 질량분석기로는 Finnigan MAT(San Jose, USA)사의 Magnum Ion Trap System과 SSQ 7000(Single Stage Quadrupole)를 사용하였다. 농약의 정량적인 용리와 고분리능을 위하여 사용한 capillary column은 J&W Scientific사(Folsom, USA)의 DB-5MS로서 길이 30 m, ID 0.25 mm, film thickness 0.25 μ m이었다.

표준용액의 조제. 유기인계의 경우 *n*-헥산으로 10 ppm을 만들어 희석하여 검정용 표준용액으로 사용하였고, BHC의 경우는 아세톤/*n*-헥산(1:1) 용

액으로 200 ppm을 만든 후 희석하여 검정용 표준 용액으로 사용하였다.

밀가루 중 유기인제 회수를 분석을 위한 전처리.
밀가루 시료 25 gr에 10 ppm의 농약 표준액 1 mL를 첨가한 후 자연건조하여 표준액의 용매를 제거하였다. 여기에 아세톤 100 mL와 메탄올 50 mL를 넣고 20분간 교반하여 용매 추출한 후 Büchner 여과기로 감압 여과한 여액을 10 mL 정도로 농축했다. 이 액을 50 mL 증류수, 30 mL 포화 NaCl이 들어있는 분액 깔대기에서 100 mL 디클로로메탄으로 2회 추출한다. 수분제거를 위해 추출액을 무수 Na_2SO_4 5 gr 정도가 있는 거름종이에서 거른다. 30°C 물중탕 회전 진공 증발기에서 거의 마른 상태까지 감압농축한 후 디클로로메탄/시클로헥산(1:1) 0.5 mL에 녹여 Bio Beads S-X3를 15 cm 충전한 column(30 cm×1 cm ID, 200~400 mesh)에 부하하여 디클로로메탄/시클로헥산(1:1)액으로 용리시켰다. 이때 먼저 용출되는 밀가루 중의 유지분 성분을 포함하고 있는 8 mL는 버리고 다음에 용리되는 12 mL를 받아서 감압 농축하여 1 mL의 *n*-헥산에 녹여 1 µL를 GC/MS에 주입하여 회수율을 측정하였다.

인삼 중에 있는 BHC 회수를 분석을 위한 전처리.
전삼은 갈아서 20 mesh 이하의 것을 5 gr 취하여 2 ppm의 표준액 1 mL를 첨가하고 아세톤 100 mL, 메탄올 50 mL에 넣고 5분간 진탕하여 여과한 여액을 시료로 취하였고, 인삼 엑기스는 1 gr에 2 ppm 표준액을 첨가하였다. 이 시료를 증류수 200 mL, 포화 염화나트륨 10 mL, 디클로로메탄 50 mL가 들어있는 분액깔대기에 넣고 잘 흔들어 준 후, 10시간 이상 방치하여 층이 분리되면 하층은 모으고 상층(물층)은 다시 디클로로메탄 50 mL로 추출하여 앞서 모은 층(유기층)과 합하였다. 이 액을 거의 마를 때까지 농축시킨 후 에테르/석유 에테르(6:94)액 1 mL에 녹여 Florisil 10 cm, 무수 Na_2SO_4 1 cm로 충전시킨 column(30 cm×3 cm ID)에서 에테르/석유에테르(6:94)액으로 용리시켜 처음 용출되는 15 mL는 버리고, 50 mL를 모아서 감압 농축한 후 1 mL acetone에 녹여 1 µL를 GC/MS로 분석하였다.

GC/MS 분석조건. 밀가루 중에서 유기인제 농약을 분석하기 위한 조건 및 인삼 중에서 BHC를 분석하기 위한 실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Experimental conditions for GC/MS analysis for the determination organophosphorus and organochlorine pesticide

	Ion Trap	Quadrupole
GC (Varian 3400)		
Injector	: 250 °C	250 °C
Column	: 10 °C/min	10 °C/min
	100 °C→250 °C	100 °C→250 °C
	: 5 min	5 min
Carrier gas	: He (Flow rate=3.5 mL/min)	
MS (Magnum and SSQ7000)		
X-line	: 260 °C	260 °C
Manifold	: 220 °C	70 °C
Ion Source		150 °C
Ionization	: EI/CI	EI
Emission current	: 70 eV/10 µA	70 eV/400 µA
Electron Multiplier	: 1550 V	1200 V
Scan range	: 45~450 U	45~450 U
CI gas	: CH_4	

분할/비분할 주입부 온도는 250°C이었는데, 미량검출을 위해 비분할 방식으로 사용하였다. Column oven 온도는 100°C에서 250°C까지 분당 10°C씩 승온하였고, 운반기체는 헬륨으로 분당 3.5 mL씩 흘려보냈다. GC와 MS의 interface인 transfer line의 온도는 260°C로 하였고, manifold의 온도는 ion trap은 220°C, quadrupole은 70°C로 하였다. Filament는 표준에너지인 70 eV로 전류가 ion trap은 10 µA, quadrupole은 400 µA였으며, 45에서 450 amu를 1 scan/sec로 scan하였다.

결과 및 고찰

검출한계 및 검량. Table 2에는 보건사회부 고시(93년 12월) 밀 중의 농약잔류허용기준 및 검출한계와 인삼중의 BHC 검출한계를 나타내었다. 농약 잔류 허용기준은 시료 25 gr에서 추출한 농약을 GC/MS에서 1 µL 주입할 때의 양으로 환산했으며, 검출한계는 1 µL 주입시 신호대 잡음비(signal to noise, S/N)가 3일 때의 양으로 계산하였다. 5종의 유기인제농약 모두 허용기준 이하의 검출한계를 갖고 있으며, ion trap mass spectrometer는 scan mode 측정시 검출한계가 0.008~0.18 ng이었다. 현 실험조건에서 diazinon이 가장 낮은 검출한계를 나

Table 2. Detection limit and tolerance level of organo-phosphorus pesticide and BHCs

	허용기준 mg/kg(ng) ^a	검출한계(ng) ^b		
		Ion trap Scan	Quadrupole Scan	Quadrupole SIM
Dimethoate	0.2(5)	0.18	0.30	0.68
Diazinon	0.05(1.25)	0.008	3.1	0.27
Parathion-methyl	1(25)	0.038	0.75	0.54
Fenitrothion	6(150)	0.032	0.23	0.032
Malathion	8(200)	0.026	1.66	0.19
α -BHC	0.2(5)	0.082	0.583	0.063
β -BHC		0.225	0.855	0.081
γ -BHC		0.163	1.238	0.034

^a25 gr 시료에서 추출한 농약을 1 μ L 주입시 환산치, ^b1 μ L 주입시 검출한계, S/N=3.

타내었으며, dimethoate가 가장 높은 검출한계를 보여주고 있다. Quadrupole은 scan mode의 경우 0.23~3.1 ng, SIM의 경우 0.032~0.68 ng으로서 ion trap이 quadrupole의 scan보다 2배에서 300배, SIM보다는 3배에서 30배 가량 검출한계가 낮았다. Ion trap에서는 시료분자가 이온화되는 동안 ion trap cavity안에 모든 이온을 trap하기 때문에 quadrupole에 비해 감도가 좋아지기 때문이다. 또한, full scan시 보다 SIM 측정시 매우 선택적으로 신호대 잡음비를 증가시켜 수 nanogram 검출에 용이함을 알 수 있다. 인삼 중에 잔류하는 유기염소계농약의 일종인 α, β, γ -BHC(benzene hexachloride) 농약을 GC/MS로 확인하고 정량하기 위해 검량선은 BHC 표준용액을 1 ppm에서 200 ppm까지 준비하여 검출된 면적으로부터 작성하였다. Ion trap(검출한계, 0.02~225 pg)이 quadrupole(검출한계, 34~1238 pg) 보다 감도가 좋아 낮은 검출한계가 나타났는데, ion trap의 검출한계가 quadrupole보다 scan시 3배에서 7배 가량이 낮았다. BHC에서도 ion trap이 미량분석에 적합함을 알 수 있었다.

한편, 정량분석을 위해 농약 표준액을 0.1 ppm에서 10 ppm까지 준비하여 검량선을 작성하였다. Ion trap의 경우, scan 결과로 검량선을 작성했을 때 dimethoate, diazinon, parathion-methyl, fenitrothion, malathion은 각각 상관계수(r)가 0.9967, 0.9980, 0.9994, 0.9985, 0.9979(Fig. 1)였으며, Quadrupole의 경우에는 ion trap보다 직선성이 떨어지는데, TIC

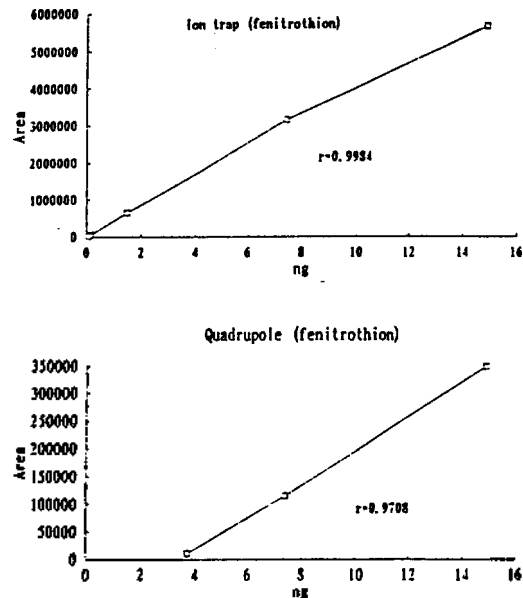


Fig. 1. The comparison of standard calibration curve for ion trap and quadrupole.

에서 diazinon, parathion-methyl, fenitrothion, malathion의 상관계수는 각각 0.9448, 0.9612, 0.9708, 0.9512이었고, SIM에서 diazinon, parathion-methyl, fenitrothion, malathion의 상관계수는 각각 0.9535, 0.9431, 0.9818, 0.9534로 상관계수 0.9 이상이였다. Ion trap에서 full scan으로 α -BHC는 상관계수(r)가 0.9999이었고, β -BHC는 0.9999이었으며, γ -BHC는 0.9999로서 모두 상관계수(r) 0.999 이상의 좋은 직선성을 얻을 수 있었다. Quadrupole에서도 full scan과 SIM 각각 상관계수 0.99 이상의 양호한 직선성을 얻을 수 있었다(α -BHC: 0.9983, 0.9992, β -BHC: 0.9983, 0.9991, γ -BHC: 0.9983, 0.9991). Quadrupole에 비해 ion trap이 scan mode의 경우 감도가 10배 가량 컸다. 시료는 감도가 좋고, 검출한계가 낮으며 검량선의 직선성이 좋은 ion trap mass spectrometer로 분석하였다.

회수율. 밀가루 추출물에는 지방성분이 다량 함유되어 있어 정성과 정량분석시 방해가 된다. 농약에 비해 분자량이 큰 지방을 제거하기 위해 GPC 충전제인 Bio Beads S-X3를 사용하였다. Table 3는 농약의 분석 효율을 측정하기 위해 밀가루에 표준용액을 첨가하여 용매 추출 및 액체-액체 분배, Bio

Table 3. Recovery of organophosphorus pesticides in flour after Bio Bead S-X3 clean up (unit: %)

	di-methoate	di-azinon	parathion-methyl	fenitrothion	mala-thion
시료1	81.8	67.2	95.1	71.7	77.3
시료2	76.3	67.5	107	68.4	92.2
시료3	96.9	80.9	84.5	84.8	92.5
시료4	99.9	86.2	93.6	82.8	85.7
std1	67.24	96.9	90.9	83.2	91.9
std2	64.3	104	85.8	94.2	94.2
std3	75.1	88.7	88.8	84.8	83.3

Bead 컬럼정제를 한 후 회수율을 표시한 것이다. 표준용액의 경우는 가장 먼저 용리되는 dimethoate을 제외하고 80% 이상의 양호한 회수율을 얻을 수 있었고, 시료에 표준 용액을 첨가한 경우에는 diazinon 의 몇 경우를 제외하고 80% 이상의 회수율을 얻을 수 있었으며, 상대표준편차(RSD)가 8%에서 13% 이내로 재현성을 나타내었다. 그러나 본 실험에서 첨가한 표준용액의 농도를 낮추어 더 낮은 농도 수준에서 회수율을 측정하여 극미량검출방법으로서의 유용성 평가가 좀 더 필요하다고 생각된다.

시료의 분석. 질량분석에서 분해 이온은 구조를 분석하여 성분을 확인하는 중요 인자인데 이러한 분해 이온은 이온화 방법에 따라서 그 패턴이 달라진다. EI(electron ionization)에 의한 유기인체의 일반적인 질량 분해 형태¹²를 Fig. 2에 설명하였다. 5종의 유기인제 모두 위에 제시된 fragment에 의한 특성 peak가 확인되었다. 즉, 분자에서 α-분해에 의해 -O(S)X기가 떨어져나간 이온(m/z 125, 152)과 이 이온에서 -S가 제거된 m/z 93 이온이 나타났다.

EI 분석 결과 dimethoate은 분자이온에서 (SX) group이 떨어져 나간 m/z 125(50.6%)와 여기서 (S)가 떨어진 m/z 93(66.9%) 이온(Fig. 3)이 크게 나타났으며, diazinon은 분자이온인 m/z 304(64.6)와 m/z 179(97.5%), 137(100%) 이온이 크게 나타났고, parathion-methyl은 분자이온(m/z 263(67.9%))과 m/z 109(100%) 이온이 fenitrothion은 분자이온(m/z 277(84.3%))과 [M-OX] 이온인 m/z 125(100%)가 malathion은 127(89.6%), 93(72.9%) 이온이 크게 나타났다. SIM 분석사에는 이러한 특성 이온을 선택하여 분석하였다. CI는 약한 이온화 방법으로서 분해가

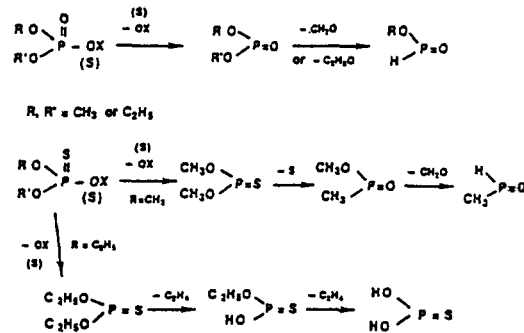


Fig. 2. Basic fragmentation patterns of organophosphorus compounds.

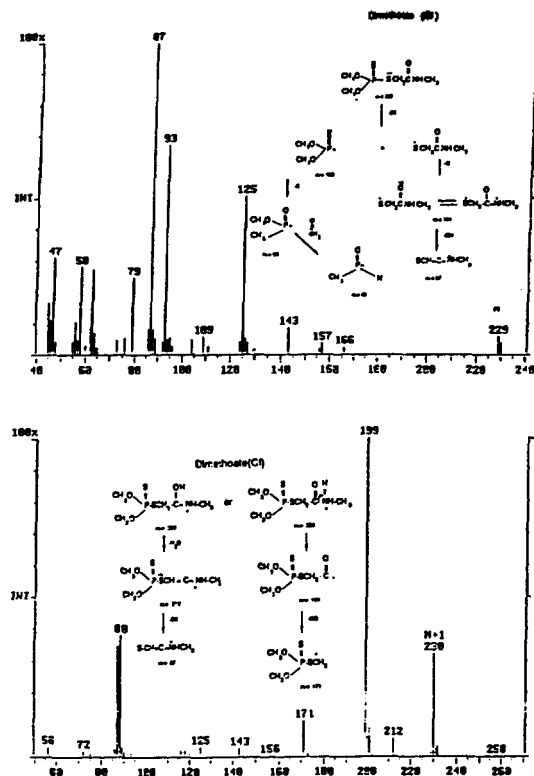


Fig. 3. The mass spectra of dimethoate on EI and CI ionization with ion trap mass spectrometer.

적고, M+1 피크가 크게 나타나므로 분자이온을 확인할 수 있는 특징을 갖고 있다. 메탄기체를 이용한 CI 실험 결과 M+1 이온이 크게 나타나고 분해가 현저히 감소되어 분자이온을 확인할 수 있었다. 예를 들어 dimethoate은 M+1 이온인 m/z 230(32.2%)과 [M+H-NH₂CH₃]⁺ 이온인 m/z 199(100%)가 특성

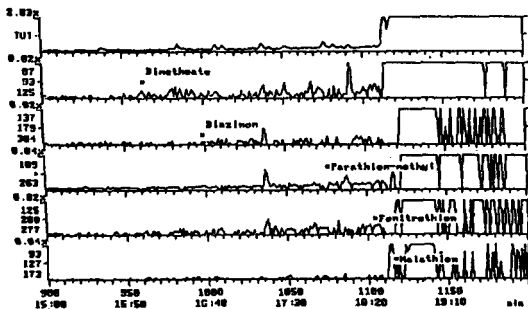


Fig. 4. The TIC and mass chromatograms of extractant from flour purchased at domestic market with ion trap mass spectrometer. Substantial interference was observed at elevated temperature. No significant pesticide residue was measured.

이온이었고, diazinon, parathion-methyl, fenitrothion은 $M+1$ 이온인 m/z 305(100%), 264(100%), 278(100%)가 각각 크게 나타났으며, malathion은 $M+1$ 이온인 m/z 331(12.2%)과 $[M+H-CH_3CH_2OH]$ 이온인 m/z 285(45.4%)와 m/z 127(100%)이 크게 나타났다. 따라서 SIM 분석시 이러한 이온을 선택하여 분석하였다.

밀가루를 용매 추출하여 액체-액체 분배 및 컬럼 정제를 한 후 GC/MS로 농약을 분석한 total ion chromatogram 및 각 농약에 대한 mass chromatogram을 Fig. 4에 나타내었다. TIC 및 mass chromatogram 두 가지 경우 모두 5종의 유기인제에 대해 검출한계 이하로 농약성분을 검출할 수 없었다. 시료의 CI추정결과를 mass chromatogram으로 Fig. 5에 나타내었다. CI에서는 다른 방해이온들의 검출이 감소하기 때문에 바탕선이 안정되어 각 머무름시간에서 선택적으로 성분을 검출할 수 있음을 알 수 있다. 실제 시료 추출액의 경우 각 성분의 위치에 *표시를 하였는데 CI에 의한 분석에서도 밀가루중 농약은 검출한계 이하로 검출할 수 없었다. TIC는 malathion의 머무름시간(18:41 min) 이후에 방해 물질 피크가 겹쳐서 면적을 적분하기 힘들으나, mass chromatogram에서는 만족스럽게 분리된 피크를 얻을 수 있었다. CI의 경우에도 마찬가지로 mass chromatogram에서 잘 분리된 피크를 얻었다. 특히, CI의 mass chromatogram에서는 EI의 mass chromatogram에서 보다 가려움효과가 커서 다른 피

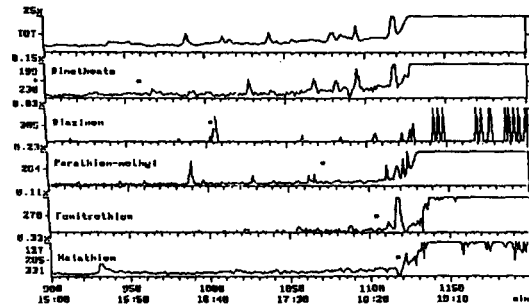


Fig. 5. Total ion and mass chromatogram on extractant from flour as chemical ionization with ion trap mass.

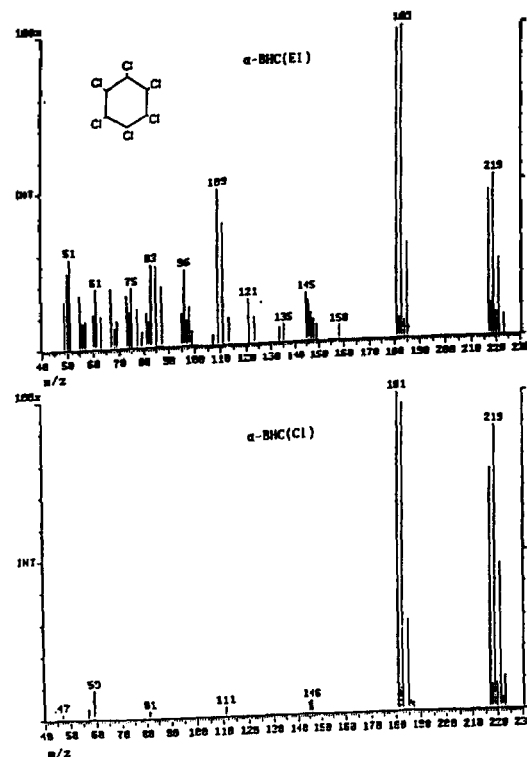


Fig. 6. The mass spectra of α -BHC on CI or EI with ion trap mass spectrometry. Intensity at higher fragmented ion is increased with CI method enhancing its detection limit. Because the fragmentation pattern of β , γ -BHC are basically same, it is omitted for simplicity.

이크들이 나타나지 않음을 볼 수 있다.

불순물을 분리제거하고 분석 농약만을 분리 농축하여 정량적인 결과를 얻기 위한 흡착제에는 활성탄,

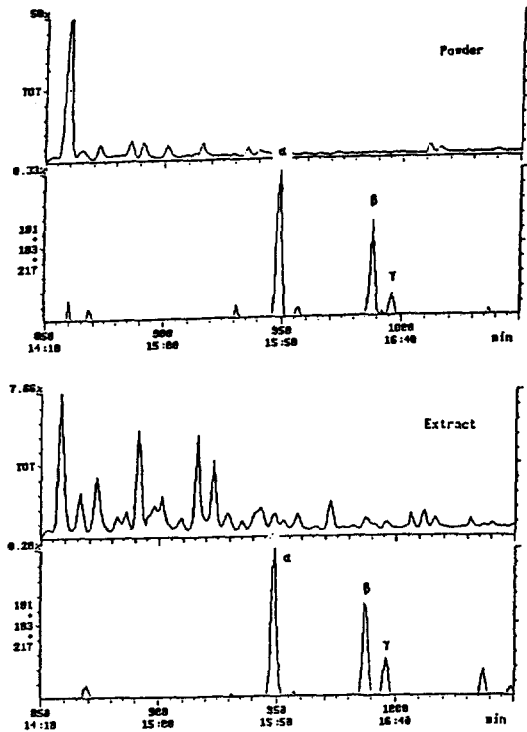


Fig. 7. The mass chromatogram for α, β, γ -BHC on the extractant from ginseng powder or extract obtained from Kyung Dong Market with ion trap mass spectrometry.

Florisil, 실리카겔 및 알루미늄 등 여러가지가 있는데 본 실험에서는 Florisil column에서 6% 에틸 에테르/석유 에테르 용리액으로 BHC를 분리 농축하는 방법을 검토하였다. 인삼분말의 경우에는 α -BHC는 60% 이하의 회수율을 얻었지만, β, γ -BHC는 90% 이상의 회수율을 얻을 수 있었다. α -BHC는 가장 빨리 용리되기 때문에 처음 용출되어 제거한 15 mL에 용리되어 손실이 있었던 것으로 생각된다. 인삼 엑기스의 경우에는 α, β, γ -BHC 모두 50% 이하로 회수율이 좋지 않았다. 분말과는 달리 엑기스의 경우 액체-액체 분배시 층분리가 어려웠기 때문에 이때 손실이 많았던 것으로 생각된다. 엑기스는 분말에 비해 농축된 상태이므로 시료 채취량을 더욱 줄이고, 액체-액체 분배시 충분한 시간을 두고 층이 완전히 분리된 후 다음 과정으로 넘어간다면 향상된 회수율을 얻을 수 있으리라 생각된다.

BHC 이성질체들은 분자이온인 m/z 288이 나타

나지 않는다. BHC의 분해는 분자이온에서 Cl이 차례로 떨어져나가는 형태를 보여주고 있는데, $[M-Cl-HCl]$ 이온인 m/z 217, 219와 $[M-Cl-2HCl]$ 이온인 m/z 181, 183 피크가 크게 나타나고있다. 특히 Cl 이온화법에 의한 스펙트럼에서도 Fig. 6에서와 같이 분자이온은 나타나지 않으며 분해만 줄어들었다. 또한, 분해형태가 유사하여 BHC isomer인 α, β, γ 를 mass spectrum의 분해형태만으로 구별하기는 어려웠다. BHC 양은 선택성이 우수한 mass chromatogram(이온 181, 183, 217)으로 구해 보았다(Fig. 7). 인삼 분말의 경우 scan mode로는 검출되지 않은 γ -BHC까지도 검출할 수 있었는데, 이때의 양은 α -BHC가 0.36 ppm($\mu\text{g/g}$), β -BHC가 0.29 ppm, γ -BHC가 0.062 ppm으로 나타났다. 인삼 엑기스의 경우에는 α -BHC가 2.18 ppm, β -BHC가 1.97 ppm, γ -BHC가 0.66 ppm으로 분석되었다. 이러한 양은 식품허용기준치인 0.2 ppm($\mu\text{g/g}$)보다 인삼 분말은 3.5 배 정도 높은 양이고, 엑기스의 경우는 24배 가량이나 많은 양이다.

결론

Ion Trap Mass Spectrometer에서 5종의 유기인제 및 BHC의 검출한계는 full scan에서 0.008~0.225 ng이었다. Quadrupole Mass Spectrometer의 검출한계는 full scan에서 0.23~3.1 ng이었으며, SIM mode에서는 0.032~0.68 ng이었다. Ion Trap이 quadrupole의 scan시보다 2배에서 300배, SIM측정시보다 4배에서 30배까지 검출한계가 낮았다. Ion trap의 경우 검량선을 작성했을 때 모두 상관계수가 0.99 이상의 좋은 직선성을 얻었으며, quadrupole은 scan 및 SIM mode에서 모두 상관계수 0.9 이상이 었다. 5종의 유기인제 분석을 위한 밀가루 추출물의 회수율은 diazinon의 몇 경우를 제외하고 80% 이상이었다. α, β, γ -BHC 분석을 위해 Florisil 컬럼으로 정제하였는데, 인삼분말의 경우에는 α -BHC가 60%, β, γ -BHC는 90% 이상의 회수율을 얻었다. 그러나 인삼 엑기스는 α, β, γ -BHC 모두 50% 이하로 회수율이 좋지 않았다. 밀가루의 경우 유기인제에 대해 검출한계 이하로 농약성분을 검출할 수 없었으며, Cl에 의한 mass chromatogram 분석에서도 검출할

수 없었다. 인삼분말은 mass chromatogram에서 α -BHC 0.36 ppm, β -BHC 0.29 ppm, γ -BHC 0.062 ppm이 검출되었으며, 인삼액기스는 α -BHC 2.18 ppm, β -BHC 1.97 ppm, γ -BHC 0.66 ppm이 검출되었다.

본 연구에서 제시한 GC/ITMS 분석법이 농작물에 잔류하는 잔류농약 분석에 적합함을 확인할 수 있었다. 그러나 시료의 매트릭스가 복잡한 경우에는 감도가 좋은 검출방법만으로는 분석이 어려우므로 정제 과정에 대한 지속적인 연구가 뒤따라야 한다고 생각된다.

인 용 문 헌

1. Cairns, T.; Lukes, M. A.; Chiu, K. S.; Siegmunt, E. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1993**, *7*, 1070.
2. Corcia, D. A.; Marchetti, M. *Anal. Chem.* **1991**, *63*(6), 580.
3. Johnson, W. E.; Fendinger, N. J.; Plimmer, J. R. *Anal. Chem.* **1991**, *63*(15), 1510.
4. Molto, J. C.; Pico, Y.; Font, G.; Manes, J. J. *Chromatogr.* **1991**, *555*(1-2), 137.
5. Hinkley, D. A.; Bidleman, T. F. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 995.
6. Schuette, S. A.; Smith, R. G.; Holden, L. R.; Graham, J. A. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *236*, 141.
7. Cairns, T.; Chiu, K. S.; Navarro, D.; Siegmunt, E. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1993**, *7*, 971.
8. Mattern, G. C.; Singer, G. M.; Louis, J.; Robson, M.; Rosen, J. D. *J. Agric. Food. Chem.* **1990**, *38*, 402.
9. Jablonska, A.; Hansen, M. *J. Chromatogr.* **1993**, *647*, 341.
10. Schlaeppli, J. M.; Fory, W.; Ramsteiner, K. *J. Agric. Food Chem.* **1989**, *37*, 532.
11. Muccio, A. D.; Ausili, A. *Analyst* **1990**, *115*, 1167.
12. Hong, J. K.; Er, Y. W.; Ehee, J. S.; Kim, T. J. *J. of Chromatogr.* **1993**, *639*, 261.