

菜蔬 中의 유기인제 및 유기염소제 농약의 단순화된 抽出과 精製 技法에 관한 研究

전옥경 · 이용욱
서울대학교 보건대학원

A Study on the Simplified Extraction and Cleanup Technique for Organophosphorus and Organochlorine pesticides in Vegetables

Ock-Kyong Chun and Yong-Wook Lee
Graduate School of Public Health, Seoul National University

ABSTRACT

This procedure describes the method for gas chromatographic determination of 31 organophosphorus and 28 organochlorine pesticides in 10g of spinach, tomato and onion. After the pesticides were extracted with several solvents, the amount of coextractives and recovery rates of acephate and methamidophos were calculated. Samples for organochlorine pesticides were cleaned up with florisil solid phase extraction columns. NaBH₄ was added to onion extracts, which contained sulfur compound. All the concentrated extracts were analyzed by gas chromatography with ECD and NPD. The smallest amount of coextractives resulted from the spinach samples extracted with 5% MeOH in ethyl acetate. 5% EOH in ethyl acetate had the highest extractability for acephate and methamidophos and gave the best overall performance as an extraction solvent. The ability of 5% EOH in ethyl acetate to extract various organophosphorus and organochlorine pesticides from spinach, tomato and onion was examined. Recovery of 59 insecticides ranged from 58.0% to 110.5%. The average recoveries of fortified spinach, tomato and onion were 90.08%, 94.54% and 84.90%, respectively.

Keywords : Organophosphorus and organochlorine pesticides, Extraction, Cleanup, Vegetables.

I. 緒 論

농약의 잔류분석은 식품이나 환경 중의 잔류규제나 모니터링, 농약의 안전사용기준 설정, 농약의 대사나 작용기구의 해명 등을 목적으로 행정, 조사 연구에 걸친 광범위한 분야에서 실시되고 있으며, 그 중요성은 점점 높아지고 있다. 특히, 근래에 와서는 건강에 대한 인식이 높아짐으로서 식품 중의 잔류농약에 대하여 소비자 보호기관을 비롯하여 국민 모두가 깊은 관심을 기울이고 있으며, 아울러 이와 관련하여 수입식품에 대한 농약검정도 중요한 문제로 대두되고 있다.¹⁾

식품위생법이나 환경보건관계의 법규에 근거하는

검정이나 조사를 위하여 시판식품이나 물, 토양 등을 실험하는 경우에는 시료 중에 있는 잔류농약의 종류나 양은 보통 알수 없기 때문에 분석방법으로서 일련의 조작에 의하여 많은 종류의 농약을 분리 정량할 수 있는 계통적 방법, 즉 다성분잔류분석(multi-residue analysis)방법이 필요하다. 이 방법은 많은 종류의 농약을 동시에 분석정량할 수 있다는 장점은 있으나 천연물질을 농약으로 오인하는 일이 없도록 확인수단을 병행하는 것이 필수적이라 할 수 있으며, 반면에 동시분석이 가능한 농약이더라도 특정의 농약만을 대상으로 할 경우에는 시험조작을 간략하게 할 수 있는 단성분 잔류분석(individual residue analysis)방법으로 시행하는 편이 좋다.²⁾

법적으로 규정된 분석방법은 조작이 간편하고, 여러 종류의 시료에 적용될 수 있으며 분석결과에 대한 재현성 또한 감도나 회수율 못지않게 우수해야 할 것이며, 분석방법에 따른 분석결과에 차이가 생기지 않도록 통일되어야 한다.

잔류농약의 시험은 우선 시료 중의 농약을 유기용매로 효율적으로 추출하는 것으로부터 시작된다. 이 때에 농약과 함께 색소, 유지 등의 천연성분도 추출되어진다. 따라서 분석의 다음 단계는 정량대상인 농약성분을 이들 천연성분, 특히 정량을 방해하는 물질과 분리하여 정제하는 조작을 거치게 된다.

정제는 잔류분석에 있어서 가장 중요하며, 시간과 기술을 요하는 과정이다. 정제방법으로는 용매간의 분배나 column chromatography 등의 방법이 이용되고 있다. 방해성분의 종류나 양은 시료의 종류에 따라 다르기 때문에 시료가 다르면 정제방법도 달라진다.³⁾

따라서 찾고자 하는 성분의 정량을 하는데 그 방법은 찾고자하는 성분만을 정밀하게 정량할 수 있는 고감도의 선택성이 높은 방법이 요구되며, 잔류되는 극미량의 성분을 정량해내기 위해서는 흡광광도법이나 gas chromatography법 등의 감도가 높은 기기 분석법이 필요하다.

미국을 비롯한 선진 여러 국가에서는 이미 80년대에 다성분동시분석법을 공식적으로 사용함으로써 국내외로부터 생산, 수입되는 농산물의 농약에 대한 위해성 여부를 신속하고 정확하게 평가하고 대처할 수 있는 모니터링 체계가 확립됨으로써 국민들을 보호하고 더 나아가 농약규제에 의한 타국으로의 수출에 있어서도 적극적으로 활용하고 있는 반면, 우리나라의 경우 몇차례에 걸친 농산물 중 잔류농약허용기준의 개정으로 보다 확대되기는 하였으나 그 방법이 몇개의 군과 개별시험법으로 분류 시행되고 있어 신속한 스크리닝이 어려운 실정이다.⁴⁾

따라서 본 연구의 목적은 기존의 개별적인 동시분석법들을 기초로 각 단계에서의 시료 특성에 따른 효율적인 추출, 정제법을 개발하여 보다 신속하고 간편한 동시분석방법을 확립함으로써 신뢰성있는 모니터링 체계를 구축하고 나아가 농산물 시장개방의 시대에 적극 대처해 가는데 유용한 자료를 제공하고자 하는 것이다.

II. 實驗材料 및 方法

1. 研究 대상

과일 및 채소류 중 색소함량, 수분함량, 황화합물 등 3개 변수를 특징적으로 지니고 있는 사금치, 토마토, 양파를 연구대상으로 선정한 뒤, 1995년 3월 가락시장에서 각각 5개의 시료를 구입하여 이들의 추출 용매별 회수율, 정제방법에 따른 정제효율의 차이, 황화합물 처리방법에 따른 간섭도의 차이를 분석하였다.

2. 시약 및 기구

1) 시약

(a) Hexane, acetone, methanol, ethanol, ethyl acetate, toluene, and methylene chloride-잔류농

Table 1. Organophosphorus insecticides : CAS registry numbers, standard mixture, typical retention times(RT) under standard conditions (PAS-1701)

Compound	CAS registry	standard mix.(conc., ppm)	RT (min)
Methamidophos	10265-92-6	C(10)	3.623
Dichlorvos	62-73-7	B(10)	3.762
Acephate	30560-19-1	C(10)	5.475
Omethoate	1113-02-6	A(4)	6.828
Dimethoate	60-51-5	A(4)	8.379
Diazinon	333-41-5	B(2)	9.148
Etrimfos	38260-54-7	A(9)	9.660
Chlorpyrifos-methyl	5598-13-0	C(4)	10.991
Parathion-methyl	298-00-0	B(5)	10.996
Metalaxylyl	57837-19-1	A(10)	11.410
Pirimiphos-methyl	29232-93-7	B(2)	11.942
Fenitrothion	122-14-5	C(4)	11.977
Malathion	121-75-5	A(2)	12.245
Fenthion	55-38-9	B(4)	12.638
Chlorpyrifos	2921-88-2	A(4)	12.705
Parathion	56-38-2	C(4)	12.735
Chlorfenvinphos	470-90-6	A(8)	13.596
Pendimethalin	40487-42-1	B(10)	13.728
Procymidone	32809-16-8	A(10)	13.974
Phenthoate	2597-03-7	B(2)	14.088
Triadimenol	55219-65-3	C(10)	14.109
Methidathion	950-37-8	B(4)	14.539
Chinomethionat	2439-01-2	C(4)	14.591
Fensulfothion	115-90-2	C(4.5)	16.403
Ethion	563-12-2	A(2)	16.649
Carbophenothion	786-19-6	B(4)	17.304
Edifenphos	17109-49-8	A(5)	17.477
Propiconazole	60207-90-1	C(10)	17.670
Azinphos-methyl	86-50-0	A(4)	19.429
Phosalone	2310-17-0	B(4)	20.934
EPN	2104-64-5	A(4)	21.023

약 분석용 (Wako, Japan)

(b) Sodium sulfate anhydrous granules-ACS reagent grade (Fisher Scientific) ethyl acetate로 세척 후 120°C에서 건조⁵⁾

(c) Decanol keeper-5 ml의 decanol을 95 ml의 acetone에 첨가

2) 분석 농약

농약 표준품은 Riedel-de Haen사(Germany)와 Wako사(Japan)의 것을 사용하였으며 25 mg씩을 25 ml methanol에 녹여 1000 ug/ml의 standard solution을 만든 후, toluene을 사용하여 단계회석

Table 2. Organochlorine insecticides : CAS registry numbers, standard mixture, typical retention times(RT) under standard conditions (SPB 608)

Compound	CAS registry	standard mix.(conc., ppm)	RT (min)
α-BHC	319-84-6	A(0.5)	8.893
γ-BHC	58-89-9	B(0.5)	10.531
β-BHC	319-85-7	A(0.5)	11.010
Heptachlor	76-44-8	B(0.5)	12.113
Chlorothalonil	1897-45-6	A(0.5)	12.333
δ-BHC	319-86-8	B(0.5)	12.498
Chlorpyrifos-methyl*	5598-13-0	A(0.5)	13.208
Aldrin	09-00-2	B(0.5)	13.476
Chlorpyrifos*	2921-88-2	A(0.5)	14.810
Dichlofluanid	1085-98-9	B(0.5)	15.204
Heptachlor epoxide	1024-57-3	A(0.5)	15.894
Procymidone*	32809-16-8	B(0.5)	17.190
α-Endosulfan	959-98-8	A(0.5)	17.362
2,4-DDE	3424-82-6	B(0.5)	17.371
4,4-DDE	72-55-9	A(0.5)	18.491
Captan	133-06-2	B(0.5)	18.593
Folpet	133-07-3	A(0.5)	18.696
Dieldrin	60-57-1	B(0.5)	19.418
2,4-DDD	53-19-0	B(0.5)	19.418
Chlorobenzylate	510-15-6	A(0.5)	19.943
Endrin	72-20-8	B(0.5)	19.972
2,4-DDT	789-02-6	A(0.5)	20.643
4,4-DDD	72-54-8	B(0.5)	20.754
β-Endosulfan	33213-65-9	A(0.5)	20.786
4,4-DDT	50-29-3	B(0.5)	21.951
Endosulfan sulfate	1031-07-8	A(0.5)	22.680
Dicofol	115-32-2	B(0.5)	24.658
Captafol	2425-06-1	A(0.5)	24.748
λ-Cyhalothrin	91465-08-6	B(1.0)	25.458
Tetradifon	116-29-0	A(0.5)	25.929
Cyfluthrin	68359-37-5	B(0.5)	29.300

* Organophosphorus pesticides

하였다.

유기인체는 3개의 mixture(Table 1)로, 그리고 유기염소제는 2개의 mixture(Table 2)로 만들어 사용하였다.

3) 분석 기기

(a) Gas chromatography

Model : HP 5890 series II, II plus

Detector : ECD, NPD

Column : SPB 608 capillary col. (30M×0.53 mm×0.50 m)

PAS-1701 (25M×0.32×1.0 m)

Data processing : HP 3365 Chemstation

HP 3396 series II integrator

(b) Florisil solid phase extraction columns-6 ml, 100 mg, disposable (Waters)

(c) Rotary vaccum evaporator-Buch RE-110

(d) Shaker-Sugiyama-gen Irki model ELVIS

3. 분석 방법

1) Solvent별 matrix coextractives 추출 비교

충분히 혼합된 시금치 시료 10 g에 50 g의 sodium sulfate와 각각 다른 9종의 용매(Table 3)를 100 ml씩 넣고 5분간 혼들 후 여과한다. 여과 상등액 중 10 ml를 취해 40°C의 evaporator에서 날린다. 용매가 다 날라간 후 acetone 2 ml에 녹여 이 중 2 μl를 HP 5890 series II plus Gas Chromatography에서 PAS 1701 칼럼이 장착된 NPD에 주입. volatile coextractive content의 총 peak area를 산출 비교하였다.

2) 극성유기인체에 대한 회수율 비교

위의 용매 실험에서 coextractive의 양이 비교적 적은 4종의 용매에 대해 유기인체 농약 중 극성이 큰 acephate 와 methamidophos의 회수율을 산출 비교하였다.

Table 3. Tested solvent mixtures

100% Acetone (control)
5% MeOH in Ethyl acetate
10% MeOH in Ethyl acetate
20% MeOH in Ethyl acetate
5% EOH in Ethyl acetate
10% EOH in Ethyl acetate
20% EOH in Ethyl acetate
10% MeOH in Methylene chloride
20% Acetone in Ethyl acetate

3) 시료 특성별 회수율 측정

색소가 많은 시금치와 수분 함량이 높은 토마토, 그리고 황화합물이 많이 함유된 양파를 대상으로 여러 유기인제, 유기염소제 농약의 회수율을 알아보기 위하여 Table 6과 같은 수준으로 표준용액을 spike 시킨 뒤 5% ethanol in ethyl acetate를 용매로하여 1)에서와 같은 과정으로 추출한 뒤 40 ml의 상등액을 취해 20 ml는 농축한 뒤 acetone에 녹여 NPD로 분석하였으며 나머지 20 ml는 florisil SPE column으로 정제한 뒤 ECD로 분석하였다.

4) 양파 중의 황화합물에 대한 NaBH₄의 제거 효과

양파 추출 이전 단계에 NaBH₄를 40 mg첨가함으로써 황화합물에 의한 간섭에 억제효과가 있는지를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

잔류농약의 분석조작은 시료 중의 미량농약을 유기용매를 사용하여 추출하는 것에서부터 시작한다. 추출에 있어서 가장 중요한 것은 효율성이 좋은 용매의 선택이라고 할 수 있다.

Acetone^{6,9)}은 고순도의 제품을 쉽게 얻을 수 있고 휘발성이 AcCN보다 크며 당성분이 존재할 때에도 물과 분리되지 않으므로 과일류등에 효과적으로 사용될 수 있으나, 상당량의 co-extractives를 포함시키므로 일련의 정제과정을 거쳐야 한다.¹⁰⁾ 또 AcCN은 미국의 A.O.A.C.에서 유기인제와 유기염소제의 공정시험법에 채택하고 있으며¹¹⁾ 이외에도 많은 다성분 분석에 사용되고 있는데,^{10,12)} fats, wax 등의 식물내 lipophilic materials이 추출되지 않으며 특히 aqueous AcCN은 AcCN 및 Acetone보다도 훨씬 큰 용해성과 물과의 친화성을 갖는 반면¹³⁾ 비용이 비싸고 독성이 크며 정제가 난이하다.

이와같이 Acetone이나 AcCN과 같은 극성이 큰 수용성 용매를 사용할 경우 각종 insecticides를 추출해 낼수 있다는 장점은 있으나 그외의 다양한 극성 추출물이 함께 추출되므로 액-액분리, 칼럼정제, salting out 과정이 뒤따라야 한다.⁵⁾

한편 Holstege 등¹³⁾은 채소류 및 육류로 부터 OP를 추출하는데 polar, water-immiscible organic solvent로서 10% methanol in methylene chloride(v/v)를 사용하여 매우 신속하게 OP를 screen하였으나 독성을 가진 값비싼 halogenated solvent라는 점에서 사용이 제한된다.¹⁴⁾

Methanol은 Carbamate제¹⁵⁾나 대사물의 추출효율이 Acetone보다 좋지만 시료에 따라서는 추출시의 여과가 잘 되지않아 특정한 시료분석외에는 일반적으로 사용되고 있지 않다.

따라서 이러한 문제점을 보완하고자 극성용매와 비극성용매를 적절히 혼합하여 사용하든가,⁵⁾ pH를 조정함으로써 함유 유기산들이 용매총으로 이전되는 것을 방지하기위해 neutral phosphate buffer를 첨가하기도 한다.¹⁰⁾

이번 실험에서는 methylene chloride와 acetonitrile과 같은 halogenated solvent는 높은 독성과 처리 비용을 감안하여 제외시켰고 methanol과 ethanol은 water miscibility가 크기 때문에, 또 toluene, propanol, larger alcohols, isooctane과 cyclohexane은 휘발성이 떨어지기 때문에 제외시켰으며 acetone은 control group으로 포함시켰다. 색소 함량이 높은 시금치 시료를 대상으로 용매의 조성이 다른 9개의 추출 용매별 coextractives를 산출한 결과 Table 4와 같았다.

이 표에 의하면 methanol과 ethanol의 함량비가

Table 4. Matrix coextractives from 10g spinach sample extracted with 100ml solvent mixture

Solvent mixture	total area($\times 1000$)
5% MeOH in Ethyl acetate	443
10% MeOH in Ethyl acetate	465
5% EOH in Ethyl acetate	478
20% MeOH in Ethyl acetate	540
10% EOH in Ethyl acetate	650
10% MeOH in Methylene chloride	651
20% Acetone in Ethyl acetate	743
20% EOH in Ethyl acetate	769
100% Acetone (control)	963

Table 5. Recoveries of 10g spinach fortified with acephate and methamidophos at 5ppm (n=5)
(Unit : %)

Solvent	acephate	methamidophos
5% MeOH in Ethyl acetate	86.46 \pm 0.10	91.19 \pm 0.10
10% MeOH in Ethyl acetate	83.82 \pm 0.06	85.40 \pm 0.02
5% EOH in Ethyl acetate	99.34 \pm 0.01	101.41 \pm 0.04
20% MeOH in Ethyl acetate	86.43 \pm 0.04	89.92 \pm 0.04

높아 질수록 coextractive의 양이 많아졌고 5% MeOH in ethyl acetate가 coextractive의 양이 가장 적은 것으로 나타났으며 예상대로 acetone을 사용하였을 때 가장 많은 양을 나타냈다.

Coextractive의 함량이 적은 순으로 4종의 용매에 대해 유기인체 중 극성이 가장 큰 acephate와 methamidophos의 회수율을 측정한 결과 Table 5와 같이 나타났다.

이 결과에 따르면 5% EOH in ethyl acetate가 두 성분에 대한 회수율이 가장 높은 것으로 나타났으며 따라서 시료별 회수율을 측정하는데 이 용매를 사용하였다.

대부분의 multiresidue method는 florisil이나 alumina, carbon 같은 absorption column을 이용한

정제과정을 포함하며 이에 따른 효과는 material의 질과 양, sorbent의 particle size 및 activity, 공기 중의 상대습도, 유출물의 극성과 구성, solvent에 의한 sorbent의 활성화 정도, 온도, 잔류물과 coextractives의 특성 및 column의 loading기술에 따라 그 효과가 차이나게 된다.³⁾ 이를 absorption column은 낮은 극성의 solvent mixture를 사용하여 극성이 적은 residues들을 유출시키고 극성이 큰 coextractives를 column내에 잔류시킴으로써 높은 정제 효과를 얻을 수 있다.

유기염소제의 경우에는 비교적 낮은 극성을 띠고 있으므로 florisil 정제를 통해서 더 극성이 큰 coextractives와 분리할 수 있으나 유기인체의 경우 대부분 높은 극성을 띠고 있어 이 방법을 이용할 수 없으

Table 6. Recoveries from 10g spinach, tomato, and onion fortified with organophosphorus and organochlorine (n=5)
(Unit : %)

Compound	fortification level, ppm	average recovery (%)		
		spinach	tomato	onion
Acephate	4	81.6	83.0	73.3
Azinphos methyl	4	97.9	103.2	100.2
Carbophenothion	4	81.8	97.3	60.6
Chinomethionat	4	89.3	107.6	83.6
Chlorfenvinphos	8	86.9	95.7	81.4
Chlorpyrifos	4	96.4	93.9	80.1
Chlorpyrifos-methyl	4	97.7	94.3	92.5
Diazinon	2	92.6	94.8	86.6
Dichlorvos	5	73.9	85.8	67.8
Dimethoate	4	91.4	96.2	87.5
Edifenphos	2	89.0	95.2	89.5
EPN	4	96.0	98.4	89.6
Ethion	2	77.8	85.5	75.2
Etrimfos	1	90.1	94.6	83.1
Fenitrothion	4	84.3	91.0	65.6
Fensulfothion	2.3	94.3	105.5	96.3
Fenthion	4	71.4	76.6	65.1
Malathion	2	94.0	95.3	86.5
Metalaxylyl	10	90.7	99.8	67.0
Methamidophos	2	85.7	92.4	85.6
Methidathion	4	91.7	103.8	79.2
Omethoate	4	94.9	91.9	85.4
Parathion	4	75.8	94.9	69.8
Parathion-methyl	1.1	93.8	97.3	86.1
Pendimethalin	4	83.4	92.0	58.0
Phentoate	2	96.1	98.0	73.6
Phosalone	4	96.7	99.4	91.6
Procymidone	10	83.1	83.9	79.0
Propiconazole	10	89.3	104.4	86.7
Pirimiphos-methyl	2	87.4	93.7	86.3
Triadimenol	10	93.7	103.0	84.1

Table 6. Continued.

(Unit : %)

Compound	fortification level, ppm	average recovery (%)		
		spinach	tomato	onion
Aldrin	0.3	83.6	86.4	84.0
α -BHC	0.2	96.9	101.1	92.3
β -BHC	0.2	92.5	100.4	99.3
γ -BHC	0.3	95.4	94.8	95.5
δ -BHC	0.4	86.3	92.8	86.3
Captafol	0.3	94.1	92.9	91.4
Captan	0.3	79.2	77.3	76.4
Chlorobenzylate	4.0	88.2	90.9	90.9
Chlorothalonil	0.3	87.5	94.0	95.9
Chlorpyrifos	0.5	100.0	99.1	98.2
Chlorpyrifos-methyl	0.5	110.5	104.0	97.9
Cyfluthrin	1.0	89.5	91.1	86.3
λ -Cyhalothrin	0.5	98.7	98.2	97.3
2,4-DDD	1.0	97.4	97.3	93.7
4,4-DDD	0.5	103.7	109.8	97.7
2,4-DDE	0.5	89.5	94.6	90.1
4,4-DDE	0.5	99.8	103.4	93.8
2,4-DDT	0.5	88.6	93.7	95.1
4,4-DDT	0.5	90.4	89.5	88.0
Dichlofuanid	0.5	87.3	91.8	77.9
Dicofol	0.3	94.3	98.7	92.9
Dieldrin	0.2	75.0	81.3	72.0
α -Endosulfan	0.5	101.8	101.3	97.3
β -Endosulfan	0.5	97.0	99.1	87.3
Endosulfan sulfate	0.5	88.3	94.4	81.2
Endrin	0.5	85.4	89.8	86.5
Folpet	1.0	82.2	83.5	72.2
Heptachlor	0.5	83.5	87.6	86.8
Heptachlor epoxide	0.5	82.3	84.3	75.4
Procymidone	2.5	90.3	95.5	89.9
Tetradifon	0.3	97.0	94.5	97.1

며, magnesia-charcoal column을 사용했을 때에는 상당량의 손실이 관찰되었다.⁷⁾

또한 검출방법의 특성에 따라서 일부 material은 방해성분을 제거하기 위하여 부가적인 과정을 요구하는데, 황화합물을 함유하는 양파, 부추, 양배추 등의 경우 partitioning시 NaBH₄를 첨가하거나^{10,16)} 또는 disposable silica cartridge에 의한 정제⁷⁾ 또는 silver nitrate/aluminium oxide column chromatographic method^{14,15)}를 이용한다.

본 실험에서는 색소와 수분, 황화합물 등 잔류농약을 분석하는데 방해가 되는 성분을 특징적으로 포함하는 채소류의 회수율을 알아보고자 시금치, 토마토, 양파를 선정하여 분석하였으며 Table 6과 같은 결과를 얻었다.

유기인제의 경우 시금치는 71.4-97.9% 범위에서

평균 88.67%의 회수율을 나타냈고 토마토는 76.6-107.6%, 평균 95.11%로 비교적 높은 수준의 회수율을 나타냈으며, 양파의 경우 이보다 낮은 58.0-100.2%, 평균 80.55%를 나타냈다.

또한 유기염소제의 경우 시금치는 75.0-110.5% 범위에서 평균 91.49%, 토마토는 77.3-109.8% 범위에서 평균 93.97%, 양파는 72.2-99.3% 범위에서 평균 89.25%의 회수율을 보여 유기인제와 유기염소제에 대한 회수율은 토마토가 전반적으로 높은 것으로 나타났으며 이것으로 보아 본 실험 방법에서 채소류 중의 수분보다는 색소나 황화합물이 분석의 장애요인으로 작용한다고 추론되었다. 한편 양파의 경우 전반적으로 낮은 회수율을 보였는데 NaBH₄의 첨가에 따른 황화합물의 억제 효과는 Fig. 1에 나타나 있다.

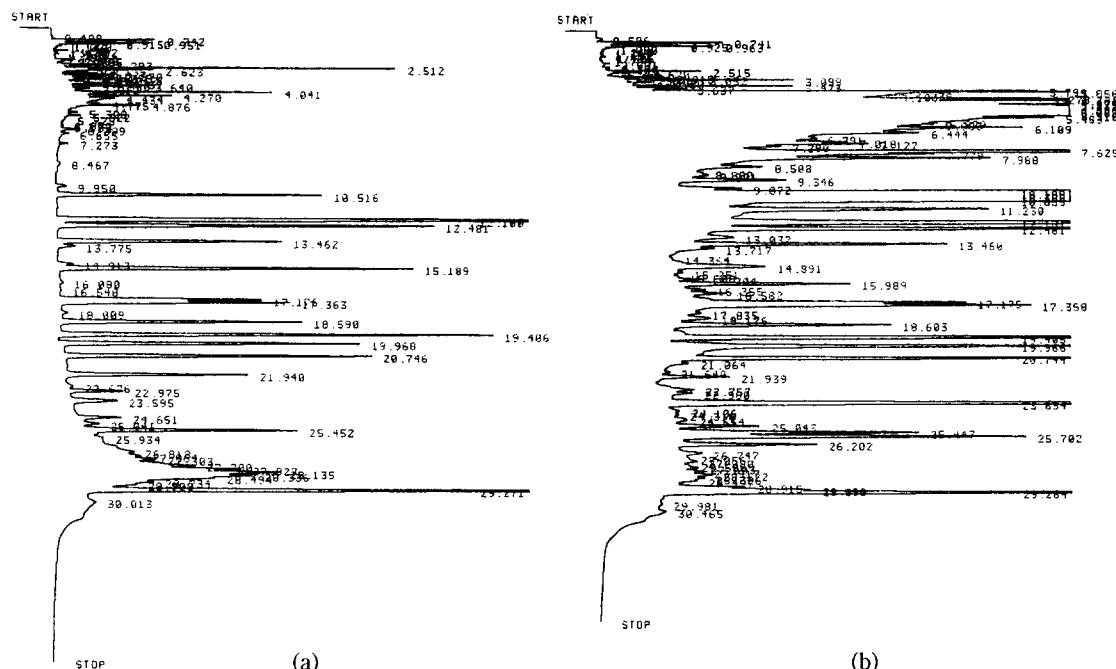


Fig. 1. GC/ECD analysis of organophosphorus pesticides : Comparision of the onion sample (a) with the addition of NaBH_4 (b) no NaBH_4 addition sample

이 그림에 의하면 NaBH_4 의 첨가로 방해물질은 어느정도 효과적으로 제거되었으나 회수율이 시금치와 토마토에 비해 상당히 떨어지는 것으로 보아 이를 광학 보다 심화된 연구가 필요하다고 생각된다.

IV. 要約 及 結論

색소 및 수분에 의한 추출 효율을 알아보고자 시금치를 대상으로하여 추출 용매별 coextractive의 양, 극성화합물에 대한 회수율을 비교분석하여 적절한 용매를 선정한 뒤 시금치, 토마토, 양파의 시료별 유기인체, 유기염소체의 회수율을 측정한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 10 g의 시금치 시료에 대한 용매별 coextractive의 양을 분석한 결과 5% MeOH in Ethyl acetate<10% MeOH in Ethyl acetate<5% EOH in Ethyl acetate의 순으로 나타났다.

2. 극성이 큰 유기인제 화합물인 acephate와 methamidophos의 회수율을 측정한 결과 5% EOH in ethyl acetate가 가장 높게 나타났다.

3. 시금치, 토마토, 양파를 대상 시료로하여 유기
이제, 유기염소제 농약에 대한 회수율을 측정한 결

과 각각 평균 90.08%, 94.54%, 84.90%를 나타냈다.

4. 황화합물을 다량으로 함유하는 양파에 대해
추출전 NaBH_4 를 처리한 결과 황화합물에 의한 간
섭은 감소되었으나 회수율이 감소하는 결과가 나타
났다.

参考文献

- 1) 鄭英浩, 朴永善 : 농약학, 文善社, 서울, 1990
 - 2) 농약공업협회 : 농약의 독성시험과 그 의미. 농약과 식물보호, 12(3), 1991.
 - 3) Ambrus, A. : IUPAC Reports on Pesticides(21) : Application of Multiresidue Procedures in Pesticides Residues Analysis. Pure Appl. Chem. 58, 1035-1062, 1986.
 - 4) 한국과학기술연구원 도핑콘트롤타운센터 : 식품 중 인체 유해물질 검정교육훈련과 분석방법 개발에 관한 연구, 1991.
 - 5) Holstege, D.M., Scharberg, D.L., Tor, E.R., Hart, L.C., Galey, F.D. : A Rapid Multiresidue Screen for Organophosphorus, Organochlorine, and N-Methyl Carbamate Insecticides in Plant and Animal Tissues. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 77, 1263-1274, 1994.
 - 6) Blaha, J.I., Jackson, P.J. : Multiresidue Method

- for Quantitative Determination of Organophosphorus Pesticides in Foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **68**, 1095-1099, 1985
- 7) Sasaki, K., Takashi, S., Saito, Y. : Simplified Clean-up and Gas Chromatographic Determination of Organophosphorus Pesticides in Crops. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **70**, 460-464, 1987.
- 8) Luke, M.A., Froberg, J.E., Masumoto, H.T. : Extraction and Clean-up of Organochlorine, Organophosphate, Organonitrogen, and Hydrocarbon Pesticides in Produce for Determination by Gas-Liquid Chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **58**, 1020-1026, 1975.
- 9) Luke, M.A., Froberg, J.E., Doose, G.M., Masumoto, H.T. : Improved Multiresidue Gas Chromatographic Determination of Organophosphorus, Organonitrogen, and Organohalogen Pesticides in produce, using Flame Photometric and Electrolytic Conductivity Detectors. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **64**, 1187-1195, 1981.
- 10) Lee, S.M., Parathakis, M.L., Feng, H.C., Hunter, G.F., Carr, J.E. Fresenius : Multipesticide residue method for fruits and Vegetables : California Department of Food and Agriculture. *J. Anal. Chem.* **339**, 376-383, 1991.
- 11) Kenneth, H. : Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 15th ed., Virginia, 1990.
- 12) FDA. U.S. Department of Health and Human Services : Pesticide Analysis Manual Vol.II., 1989.
- 13) Holstege, D.M., Scharberg, D.L., Richardson, E. R., Moller, G. : *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **72**, 394-399, 1991.
- 14) Ali, M.S. : Determination of N-Methylcarbamate Pesticides in Liver by Liquid Chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **72**, 586-592, 1989.
- 15) Krause, R.T. : Liquid Chromatographic Determination of N-methylcarbamate Insecticides and Metabolites in Crops. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **68**, 726-733, 1985.
- 16) Horwitz W., Kamps L. R. Boyer, K. W. : Quality Assurance in the Analysis of Foods for Trace Constituents. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **63**, 1344-1354, 1980.
- 17) Greve, P.A., Heusinkveld, H.A.G. : Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent., **46**, 317-324, 1981.
- 18) 보건복지부 : 농산물 중 잔류농약 허용기준, 고시 93-102호, 1993.