

자동화된 LPME(Liquid Phase Microextraction)장치를 이용한 다성분 농약분석

명승운★ · 정홍래^{1,2}

¹경기대학교 자연과학부 화학전공

²경기도보건환경연구원 보건연구부

(2005. 2. 17 접수, 2005. 5. 23 승인)

Multicomponent pesticides analysis by automated liquid phase microextraction

Seung-Woon Myung★ and Hong-Rae Jung^{1,2}

¹Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

²Gyeonggi-do Institute of Health and Environment, Suwon 440-851, Korea

(Received Feb. 17, 2005, Accepted May 23, 2005)

요 약 : 잔류농약 분석에 전통적으로 사용되는 액체-액체 추출법과 액체-고체 추출법의 여러 가지 단점을 극복하고 기존의 낮은 정밀도와 저조한 추출효과를 보완하기 위해 자동화된 장치를 이용한 액체상 극미량 추출법(Liquid Phase Microextraction : LPME)을 사용하였으며 이에 대한 최적화 조건을 설정하였다. 대상농약은 demeton-S-methyl, diazinon, parathion, fenitrothion, EPN 등 5종이었으며 채소 시료 중에서 추출하여 HP 6890 GC/NPD를 사용하여 분석하였다. 자동화된 LPME를 이용한 최적의 추출조건은 pH 3, 염의 농도 100 µg/mL이었으며 검량선을 작성하였을 때 0.2~10 µg/g 범위에서 $R^2 = 0.9921$ 이상 직선상의 상관관계를 나타내었고 5 µg/g 농도에서 demeton-S-methyl은 7.7%, diazinon은 9.8%, parathion은 7.8%, fenitrothion은 9.7%, EPN은 8.2%의 상대표준편차를 나타내었고 정확도는 demeton-S-methyl은 12.7%, diazinon은 7.8%, parathion은 10.4%, fenitrothion은 -6.7%, EPN은 -0.7%로 좋은 값을 나타내었다.

Abstracts : In this study, the optimum conditions for the LPME (liquid phase microextraction) were investigated to overcome several shortcomings of traditional liquid-liquid extraction method. The LPME, which is automatic and dynamic, was used to analyze the five pesticides (demeton-S-methyl, diazinon, parathion, fenitrothion, EPN) extracted from vegetable, and HP 6890 GC/NPD was used as an analytic instrument. It was possible to optimize the extraction condition using the automatic LPME. The optimum extraction rate was obtained at pH 3.0 and 100 µg/mL of salt concentration and standard curve showed linearity with over $r^2=0.9921$ in the range of 0.2~10 µg/g. The relative standard deviations were 7.7%, 9.8%, 7.8%, 9.7% and 8.2% in the 5.0 µg/g concentration of demeton-S-methyl, diazinon, parathion, fenitrothion and

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-249-9647 Fax : +82+(0)31-249-9647

E-mail: swmyung@kyonggi.ac.kr

EPN, respectively. The acquired accuracies were satisfactory showing 12.7%, 7.8%, 10.4%, -6.7% and -0.7% for demeton-S-methyl, diazinon, parathion, fenitrothion and EPN respectively.

Key words : dynamic LPME, demeton-S-methyl, diazinon, parathion, fenitrothion, EPN

1. 서 론

농약의 잔류분석방법은 크게 시료의 전처리로 조제, 추출 및 정제로 나누어진다. 추출과 정제에서 전통적으로 사용된 추출방법으로는 액체-액체 추출법(Liquid-Liquid Extraction : LLE)이 있다. 이 방법들은 농약성분을 용매의 용해도 차이를 이용하거나 용액의 pH를 조절하여 분석물을 용매로 이동시켜 불순물로부터 분리시키는 방법이나 시료 전처리 시 많은 양의 용매를 필요로 하며, 여러 단계의 추출을 거쳐야 하기 때문에 시간 소모가 많고 또한 미량분석 시 유기용매와 고체상의 사용이 많으며, 에멸전 형성 등으로 자동화를 하기에 어려운 단점을 가지고 있으며 실험자가 위험한 환경에 노출될 수 있어 건강이 문제되고 유기용매 폐기물처리 비용이 증가된다.

이를 극복하고자 빠르고 편리하며 정확성과 정밀성을 가지는 친환경적인 새로운 전처리 기술들이 개발되고 있으며 이러한 기술 중 하나가 Pawliszyn 등에 의해 개발된 고체상 극미량 추출법(Solid Phase Microextraction : SPME)으로 유기용매의 사용이 없이 시료의 채취·추출 및 농축을 한 단계로 통합하였다.^{1,2}

또 다른 방법은 LLE를 소형화시키며 미세주사기를 이용하여 추출하는 방법으로서 소량의 유기용매만을 사용하여 추출하는 액체상 극미량 추출법(Liquid Phase Microextraction : LPME)이다.^{3,4,5,6} 그리고 LPME방법은 정적인 LPME와 동적인 LPME로 분류된다.

정적인 LPME(static LPME)는 미세주사기를 사용하여 미세주사기 바늘 끝에 물과 섞이지 않은 미세방울 유기용매를 수층의 시료에 부유시켜 수층의 분석물질을 미세방울로 분배시키는 기술로서 미세방울(유기용매)을 주사기에 회수하여 기기에 주입하는 방법이다.^{3,7,8} 동적인 LPME(dynamic LPME)는 미세주사기에 일정 유기용매를 넣고 수층의 시료에서 수십번의 주사기 플런저의 왕복운동으로 수용성시료의 분석물질을 주사기 벽면에서 유기용매로 분배시킨 후 수용성 시료를 주사기 외부로 내보내고, 분석물질이 추출된 유기용매만을 기기에 주입하는 방법이다.³

SPME와 LPME는 모두 소량의 시료(수백 μL ~수 mL)

면 충분하고, 위대한 추출용매의 사용이 거의 없거나 극히 소량(수 μL)이면 충분하다. LPME는 SPME에 쓰이는 고가의 용융실리카섬유를 사용하지 않고 단순한 미세 주사기만을 사용하며, 열탈착을 시키기 위해 SPME는 추출장치와 기기주입이 서로 다른 장치에서 이루어지나 LPME는 추출과 기기주입이 하나의 미세주사기로 이루어지며 기억효과 또한 거의 없다.

본 연구실에서는 본 실험에 사용된 자동화된 LPME 장치를 약물분석에 적용한 예도 있다.⁹ 따라서 본 연구에서는 친환경적인 전처리기술과 효율적인 농약분석방법을 연구하고자 유기인계농약인 demeton-S-methyl, diazinon, parathion, fenitrothion, EPN 등 5품목의 농약을 실험실에서 제작한 자동화된 LPME를 사용하여 추출 효율을 높일 수 있는 변수인 추출 용매양, 플런저 반복 횟수, 분배시간, 플런저 속도 등 물리적 변수와 화학적 변수인 용매의 종류, 시료의 pH, 염석효과 등 변수들의 추출효율 최적조건들을 확립한 후 이 방법을 실제 시료에 적용하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 분석조건

분석기기는 HP사의 6890 GC/NPD시스템을 사용하였으며 사용된 모세관 컬럼의 길이가 30m, 직경 0.2mm, film 두께 0.33 μm 의 HP-5(5% phenylmethyl silicone)를 사용하였고 이동상 기체는 질소로서 2.0 mL/min 이었고

Table 1. The operation parameters of the GC/NPD

Parameters	Conditions
Column	HP-5 (5% phenylmethyl silicone) 30m length, 0.2 mm I.D., 0.33 μm film thickness
Carrier gas	N_2 (2.0 mL/min)
Injection mode	Splitless
Injection port Temperature	280°C
Detector Temperature	300°C
Column Temperature	150°C (5 min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 300°C (1 min)

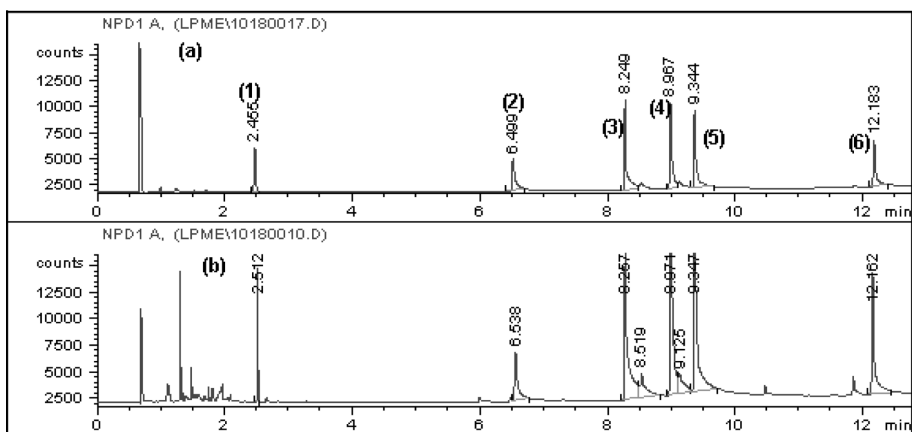


Fig. 1. Chromatograms for the extraction of pesticides by LPME; (a) standard (10 µg/ml in acetone), (b) samples (1 µg/ml spiked in water); (1) 2-bromo nitrobenzene, (2) demeton-s-methyl, (3) diazinon, (4) fenitrothion, (5) parathion methyl, and (6) EPN.

, 주입 방식은 전량주입(splitless) 방법을 이용하였다. 컬럼온도는 150°C에서 5분 머무른 후 300°C까지 20°C/min 올려 주어서 300°C에서 1분간 머무르게 하였다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 280°C와 300°C로 하였다(Table 1).

농약 5종의 크로마토그램은 Fig. 1과 같다.

2.2. 시약

표준물질로 사용한 농약은 demeton-S-methyl, diazinon, fenitrothion, parathion, EPN의 표준물질은 Dr.Ehrenstorfer GmbH(Germany)의 제품을 사용하였다. 표준혼합용액은 표준물질을 잔류농약용 300등급 아세톤(Wako사, Japan)에 녹여 1000 µg/mL 표준혼합용액으로 만들어 사용하였다. EPA Method 8141. A의 유기인계농약 내부표준물질인 2-bromo nitrobenzene는 Sigma (St.Louis USA)사의 제품 사용하였다.

pH 조절을 위한 6N HCl과 5N NaOH 용액은 Wako사(Japan)제품을 사용하였으며 Barnstead RO system과 Nanopure (Barnstead International, USA)를 통과시킨 3차 증류수에 녹여 사용하였다. 염석효과를 위해 사용한 염화나트륨(NaCl)은 Junsei사(Japan)의 제품을 사용하였다. 추출 용매로 사용된 아세트산에틸(ethyl acetate)과 헥산(hexane)은 Wako사(Japan), 이소옥탄(isooctane)은 Junsei사(Japan), 염화메틸렌(methylene chloride)과 톨루엔(toluene)은 J.T. Baker사(USA) HPLC 등급의 제품을 사용하였다.

2.3. 장치

사용된 미세주사기는 Hamilton사의 바늘 끝이 경사면으로 잘려진 내경 0.11 mm의 바늘을 가진 10 µL 주사기(Part No.80366)를 사용하였다.

자동화된 실린지 디스펜서는 경기대학교 화학과에서 설계 및 제작하였으며(Fig. 2), 컴퓨터로 조정하기 위해 프로그램은 Microsoft사의 Windows 운영체제에서 사용할 수 있게 Microsoft사의 Visual Basic 6언어로 프로그래밍화하였다.

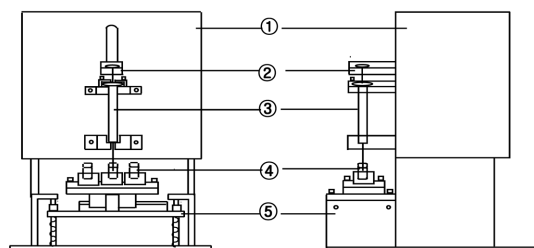


Fig. 2. Configuration automated programmable LPME device; (1) motor box, (2) moving flange, (3) microsyringe, (4) sample vial, (5) vial flange.

2.4. 동적인 LPME 추출과정

추출에 앞서 시료인 양과를 같이 원심분리 후 나일론 0.45 µm 여과막을 사용하여 여과하였다.

실험에서 추출은 주사기 내에서 이루어지며 추출 순서는 다음과 같다.

- ① 10 μL 미세주사기에 추출용매 2 μL 를 취한다.
- ② 에펜돌프 1000 μL 용 용기에 pH조절시약과 염을 첨가하고 여과된 양파액 500 μL 를 넣은 후 주사기를 시료에 담근다.
- ③ 여과된 양파액 8 μL 를 1.36 $\mu\text{L/s}$ 의 플런저 속도로 취하고 2초(dwel time)를 기다린 후, 다시 플런저 속도 1.36 $\mu\text{L/s}$ 로 양파액 8 μL 를 밀어 낸다. 그리고 2초를 기다린다. 이와 같은 과정을 30번 반복한다. 마지막으로 주사기에 용매만 남기고, 수용성 양파시료는 밀어낸다.
- ④ 시료 병에서 주사기를 빼낸다.
- ⑤ GC에 주입한다.

위의 과정 중 ①~③ 과정은 자동화된 실린지 디스펜서를 이용한다.

2.5. 동적인 LPME의 최적화

양파 중 잔류농약을 동적인 LPME로 최적화하기 위한 조건인 추출용매 부피(solvent volume), 취하는 시료 부피(sampling volume), 취하는 시료 횟수(number of sampling), 분배를 위해 머무르는 시간(dwel time) 및 플런저의 속도(plunger movement speed)과 시료의 화학적 최적화 조건인시료의 pH와 염석효과 등의 추출요인을 변화시켜가면서 GC에 주입하였다. GC로부터 얻어진 피이크의 절대면적을 비교함으로써 최적조건을 확립하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 추출조건 최적화

3.1.1. 추출용매의 종류에 따른 영향

물에 표준혼합용액 100 $\mu\text{g/mL}$ 을 첨가하여 시료의 농도가 10 $\mu\text{g/g}$ 로 되도록 맞춘 다음 500 μL 를 취하여 500 μL 용 에펜돌프 용기에 넣고 용매별로 LPME 추출하여 용매별 추출률을 살펴보았다.

추출용매로써 탄화수소계열 용매인 헥산, 염소계 용매인 디클로메탄, 그리고 방향계 용매인 톨루엔, 극성용매인 에틸아세테이트 및 고급알콜인 1-옥탄올을 사용하였다.

용매별 추출률을 살펴보면 대부분의 농약이 헥산과 1-옥탄올에서 매우 좋은 추출률을 나타내었지만 에틸아세테이트, 디클로메탄 및 톨루엔에서는 모든 농약이 상대적으로 매우 낮은 추출률을 나타내었다(Fig. 3). 헥산은 1-옥탄올보다 좋은 추출률을 나타내었지만 demeton은 전혀 추출되지 않았으며 1-옥탄올은 헥산보다 낮은

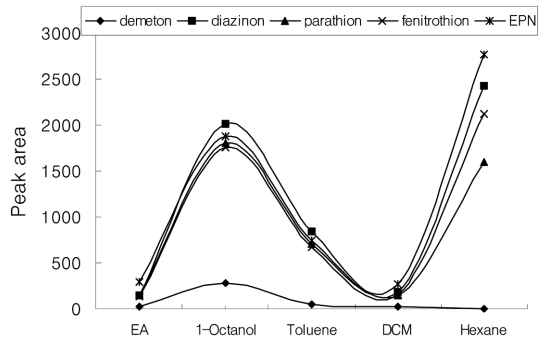


Fig. 3. Effect of extraction solvents for the extraction of 5 pesticides by dynamic LPME method.

Table 2. Extraction conditions for the optimum solvent

Parameters	Conditions
Organic solvent	1-octanol
Solvent volume	2 μL
Sampling volume	5 μL
Number of Sampling	30 times
Dwell time	2 seconds
Plunger movement speed	1.36 $\mu\text{L/s}$

추출률은 나타내었지만 demeton의 추출률이 높아 1-옥탄올을 추출용매로 선택하였으며 추출용매선택을 위해 사용된 추출조건은 Table 2와 같다.

3.1.2. 추출용매의 양에 따른 영향

위에서 최적화된 추출용매인 1-옥탄올을 이용하여 추출용매의 양을 2~5 μL 로 변환시키면서 동적인 LPME 방법으로 추출한 후 GC/NPD에 주입하여 분석하였으며 그 결과는 Fig. 4에 나타났다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 유기용매의 양이 2 μL 일 때 추출률이 최고임을 알 수 있다. 동적인 LPME에서 분석물의 이동은 시료를 취한 후 형성되는 실린지 기벽의 유기용매층(organic film, OF)과 시료 사이에서 주로 일어나고 일부는 유기용매층과 시료의 접촉면에서 일어나게 되는데, OF의 형성은 추출하는 용매의 특성(점도, 표면장력 등)과 플런저의 속도에 따라 달라진다. 따라서 유기용매의 부피가 변하더라도 주사기에서 형성되는 OF는 일정하게 되어 시료에서 OF로 이동하는 분석물의 양은 일정하게 된다. 본 실험에서는 2 μL 에서 평형 상태에 도달하게 되어 3, 4, 5 μL 일 때는 희석에 의해서 분석물의 농도는 낮아지게 된다. 따라서 추출용매 양

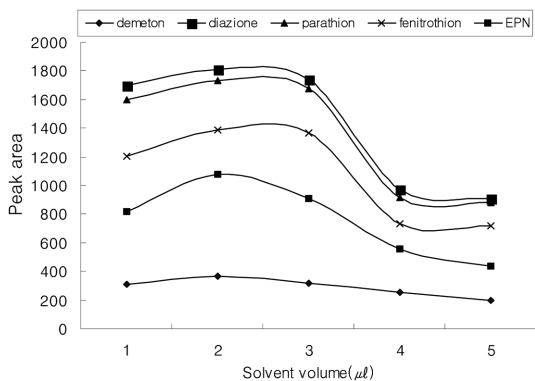


Fig. 4. Effect of solvent volumes for the extraction of 5 pesticides by dynamic LPME method.

을 2 μL 정하고 이후 다른 실험에서도 용매의 양으로 정하였다.

3.1.3. 플린저 머무름 시간에 따른 영향

시료의 처리는 3.1.2과 같이 한 후, 플린저로 취한 후 머무르는 시간을 1~5초로 변화시키면서 동적인 LPME 방법으로 추출한 후 GC/NPD에 주입하여 분석하였으며 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 2초 후에는 평형에 도달함을 알 수 있다. 2초 후에는 시료와 OF 사이에서 분석물의 이동이 끝나고 평형에 도달함에 따라 추출률이 최대가 되었으며 플린저 머무름 시간(dwel time)이 길어질수록 다시 감소하였고, 이는 LPME에서 과도한 추출 시간보다 평형시간에 의존한다는 이론과 일치하였다.⁶ 따라서 머무름 시간은 2초로 하는 것이 적합한 조건임을 알 수 있었다.

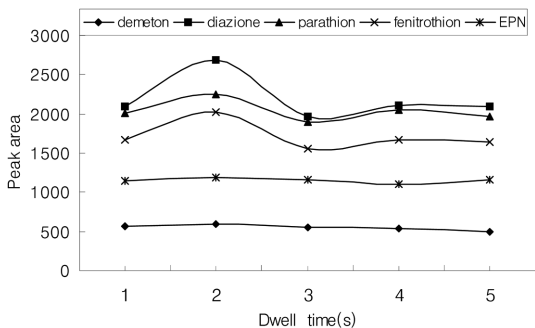


Fig. 5. Effect of dwell time for the extraction of 5 pesticides by dynamic LPME method.

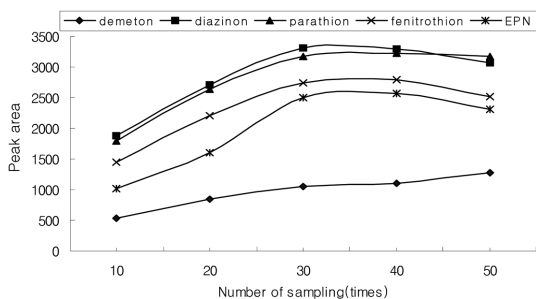


Fig. 6. Effect of number of samplings on the extraction of 5 pesticides by dynamic LPME method.

3.1.4. 취하는 횟수에 따른 영향

시료의 처리는 3.1.3과 같이 한 후, 플린저로 취하는 횟수를 10~50회로 변화시키면서 동적인 LPME 방법으로 추출한 후 GC/NPD에 주입하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 플린저로 시료를 취하는 횟수가 증가할수록 분석물마다 차이가 있지만 추출률이 증가하게 되고 평형에 도달하게 되면 감소한다. 취하는 횟수가 30회 이상에서 피크면적이 제일 높았으며 30회 이상에서는 일부 농약에서 감소하는 경향을 보였다. LPME에서 평형시간에 도달했을 때가 추출률이 가장 좋으며 과도한 추출은 용질과 함께 용매의 손실에 의해서 오히려 추출률을 떨어뜨리는 결과를 나타낸다는 보고가 있다.¹⁰

따라서 시료의 양이 5 μL, 추출용매 1-octanol의 양을 2 μL 일 때의 플린저로 취하는 횟수를 30회로 하였을 때 평형에 도달하였으며 이후 실험은 30회로 정하였다.

3.1.5. 플린저 속도에 따른 영향

시료의 처리는 3.1.4와 같이 한 후, 플린저의 속도를 0.68~6.80 μL/sec로 변화시키면서 동적인 LPME 방법으로 추출한 후 GC/NPD에 주입하여 분석하였으며 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다.

필름의 두께는 OF와 시료사이의 평형 도달시간에 영향을 미치게 되며 플린저 속도가 낮을수록 필름 두께는 얇아지게 되고 평형에 도달이 제약을 받는다. 플린저 속도가 높을수록 필름의 형성을 두껍게 하여 분석물질의 추출률이 좋아진다.^{10,12}

하지만, 본 연구에서는 위의 결과와 상반된 결과가 나왔다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이 1.36 μL/s에서 가장 좋은 추출률을 보였으며 플린저 속도가 빨라짐에 따라 추출률은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 주사기 내벽

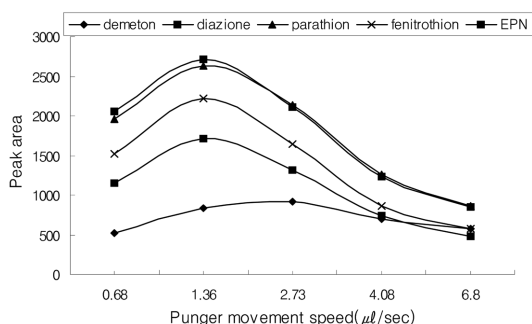


Fig. 7. Effect of plunger movement speeds on the extraction of 5 pesticides by dynamic LPME method.

의 단면에 약간의 요철이 존재할 때, 속도가 낮은 구간에서는 속도가 증가할수록 OF가 두꺼워지지만 속도가 높아지면 기포의 발생이 가속화되어 추출용매를 밖으로 밀어내고, 추출용매의 양을 적게 만들어 결국 추출률이 감소하게 되는 것으로 추정된다.

3.1.6. 취하는 시료 부피에 따른 영향

시료의 처리는 3.1.3과 같이 한 후, 취하는 시료 부피를 1~8 μL 로 변화시키면서 동적인 LPME 방법으로 추출한 후 GC/NPD에 주입하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8을 보면 취하는 시료가 부피가 증가할수록 추출률이 증가함을 알 수 있다. 이는 주사기 내에서 추출용매의 양은 일정한 반면에, 시료의 양이 증가하면 분배계수가 증가하여 분석물의 농도가 증가하기 때문으로 추정된다.

추출용매의 양이 2 μL 일 때 시료의 취하는 양을 주사기 최대인 8 μL 로 정하였다.

3.1.7. 시료의 pH 조건에 따른 영향

3.1.1에서 추출용매의 선택과 LPME의 기기적인 최적

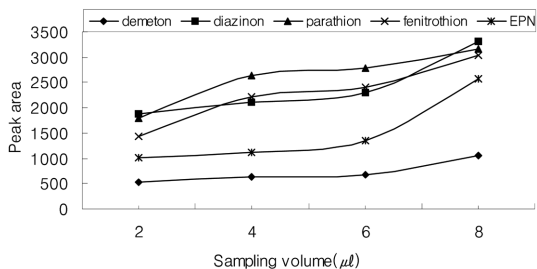


Fig. 8. Effect of sampling volumes on the extraction of 5 pesticides by dynamic LPME method.

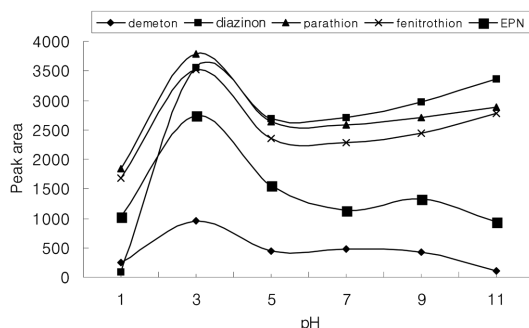


Fig. 9. Effect of pH in sample on the extraction of 5 pesticides by dynamic LPME method.

화조건을 3.1.2~3.1.6에서 정하였고, 이러한 조건하에서 시료에서의 최적화 조건을 알아보기 위해 물에 혼합표준물질을 10 $\mu\text{g/g}$ 이 되게 첨가하고 6N HCl과 5N NaOH를 이용하여 pH 1, 3, 5, 7, 9, 11이 되도록 조정하여 동적인 LPME 방법으로 추출한 후 GC/NPD에 주입하여 분석하였으며 그 결과 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9를 보면 시료는 pH 3에서 추출률이 최고를 보이고 pH 5부근에서 급속히 추출률이 떨어지고, 다시 pH가 증가할수록 일부농약에서 추출률이 증가되었다. 이는 수질오염공정시험법에서 LLE 추출시 pH 3으로 조정하여 추출함과 동적인 LPME의 추출조건과 일치함을 나타내었다.

pH범위 11 이상에는 본 실험에 사용한 농약 5종이 서서히 가수분해 되는 경향이 있기 때문이며 EPN의 경우는 pH 13에서 전부 가수분해되어 추출되지 않았고 시간이 경과할수록 4종의 농약도 가수분해되어 감소되었다.¹¹

3.1.8. 시료의 염 농도에 따른 영향

바탕 물시료 500 μL 에 혼합표준물질을 10 $\mu\text{g/g}$ 가 되게 첨가하고 6N HCl를 이용하여 pH 3이 되도록 조정을 한 후 염석효과(salting out)를 보기 위해 NaCl을 사용하여 각각 0, 25, 50, 100, 200 mg/g 농도가 되도록 시료에 첨가한다. 그 후 동적인 LPME 방법으로 추출한 후 GC/NPD에 주입하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 나타낸 바와 같이 시료내의 염의 농도가 높아질수록 추출률이 높아짐을 알 수 있으나 200 mg/mL 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 일반적으로 수용성 시료에서 염의 농도증가는 극성을 증가시켜 추출률을 높이는 염석효과를 일으키나, 분석물질에 따라 염석효과 후에 나타나는 2차적인 역추출이

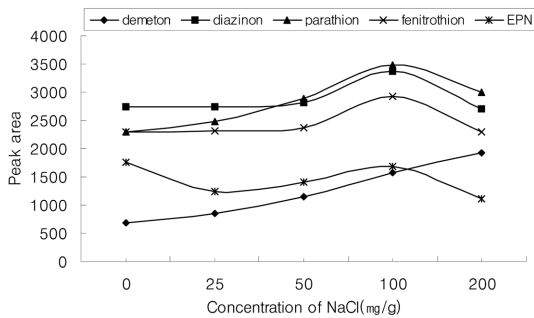


Fig. 10. Effect of salt concentrations on the extraction of 5 pesticides by dynamic LPME method.

Table 3. Extraction conditions on the extraction of 5 pesticides by dynamic LPME method

Parameters	Conditions
Organic solvent	1-octanol
Solvent volume	2 μ L
Sampling volume	8 μ L
Number of sampling	40 times
Dwell time	2 seconds
Plunger movement speed	1.36 μ L/s
pH	3
Salt concentration	100 mg/mL

나타나기도 하며, 따라서 염의 농도가 추출률을 높이거나 낮게 하기도 한다. 이러한 두 가지 효과가 서로 상쇄되기도 하며 전혀 영향을 미치지도 않을 수 있다. 본 실험에서는 염 농도가 100 mg/mL 일 때 추출률이 가장 높았다.

3.2. 검량곡선 및 검출한계

Table 3과 같이 최적화 실험을 기초하여 농산물인 양파시료에 표준혼합용액을 농도별로 첨가하여 동적인

Table 4. Liner equations and correlation coefficients of 5 pesticides analysis

Pesticide name	Correlation coefficient (R ²)	Liner equation
Dementon-S-methyl	0.9921	Y ^{a)} = 137.76X ^{b)} +105.83
Diazinon	0.9981	Y = 318.03X+428.74
Parathion	0.9959	Y = 241.22X+381.14
Fenitrothion	0.9989	Y = 298.33X+372.15
EPN	0.9989	Y = 263.08X+73.781

a) Concentration (μ g/g)
b) Peak area

Table 5. Accuracy and precision of 5 pesticides by dynamic LPME method (n = 3)

	Spiked concentration (μ g/g)	Found concentration (μ g/g)	RSD (%)	Accuracy (%)
Demeton-S-methyl	0.2	0.08, 0.09, 0.11	12.8	-52.8
	0.4	0.37, 0.40, 0.41	5.3	-1.7
	1	1.20, 1.31, 1.34	5.7	28.3
	5	4.02, 4.38, 4.69	7.7	12.7
	10	9.80, 10.48, 10.59	4.2	2.9
Diazinon	0.2	0.21, 0.22, 0.26	11.5	15.0
	0.4	0.32, 0.32, 0.39	11.7	-14.2
	1	0.82, 0.88, 0.96	7.9	-11.3
	5	5.02, 5.15, 6.00	9.8	7.8
	10	9.33, 9.65, 10.61	6.8	1.4
Parathion	0.2	0.16, 0.16, 0.21	16.3	11.7
	0.4	0.31, 0.36, 0.37	9.3	-13.3
	1	0.87, 0.92, 1.03	8.7	-6.0
	5	5.06, 5.59, 5.91	7.8	10.4
	10	8.84, 8.96, 10.29	8.6	-6.4
Fenitrothion	0.2	0.14, 0.14, 0.17	11.5	-25.0
	0.4	0.38, 0.42, 0.45	8.4	4.2
	1	1.05, 1.18, 1.23	8.1	15.3
	5	4.20, 4.71, 5.10	9.7	-6.7
	10	9.54, 9.83, 11.09	8.1	1.5
EPN	0.2	0.20, 0.25, 0.26	13.6	18.3
	0.4	0.42, 0.45, 0.52	11.1	15.8
	1	0.92, 0.93, 1.07	8.6	-2.7
	5	4.68, 4.78, 5.43	8.2	-0.7
	10	9.26, 9.85, 11.04	9.0	0.5

LPME방법으로 추출하고 GC/NPD로 분석하여 각각에 Table 4와 같은 검출광선을 얻었으며 검출한계는 demeton은 0.2 µg/g 였으며, diazinon, parathion, fenitrothion, EPN 은 모두 0.1 µg/g 이하로 나타내었다.

3.3. 분석의 정확도 및 정밀도

Demeton-S-methyl, diazinon, parathion, fenitrothion, EPN에 대해 농도 0.2 µg/g에서 10 µg/g까지 5가지 농도로 표준혼합물질을 첨가한 후 농도를 측정할 결과 정밀도에서는 상대표준편차가 4.2~16.3% 사이의 결과를 얻을 수 있었으며, 정확도에서는 -52.8~28.3% 사이로 약간 저조한 결과를 나타내었다(Table 5). 결과에서 나타난 바와 같이 일반적으로 높은 농도에서의 정확도가 높고 낮은 농도에서 낮게 나타남을 볼 수 있는데 이는 시료의 량이 500 µL로 적고 또한 시료의 교반이 없어 시료중의 분석물의 분배가 충분히 이루어지지 않는 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 논문에서는 농약의 전처리 시 LLE에서의 유기용매의 사용량을 최소화하고 시간적 소모를 줄이고 최소한 유기용매 사용(2 µL)과 적은 시료 량(500 µL)을 사용하는 자동화된 주사기 디스펜서에 적용시켜 보았으며, 이를 위해 시료에 5종의 농약을 양과시료에 첨가하여 추출조건의 기기적, 화학적 요인들을 최적화하고 이를 통한 최상의 분석방법을 이용하여 동시분석 및 정량분석을 하였으며 농약 5종에 대해 Table 3과 같이 최적조건을 확립하였다.

Table 3의 최적 분석조건에 따라 농약 5종은 0.2~10 µg/g 범위에서 R²= 0.9921 이상의 직선상의 상관관계를 나타내었다. 5 µg/g 농도에서 demeton-S-methyl은 7.7%, diazinon은 9.8%, parathion은 7.8%, fenitrothion는 9.7%, EPN은 8.2%의 상대표준편차를 나타내었고 정확도는 demeton-S-methyl는 12.7%, diazinon는 7.8%, parathion는 10.4%, fenitrothion는 -6.7%, EPN은 -0.7%로 좋은 값을 나타내었으며 검출한계는 demeton-S-methyl은 0.2 µg/g 그 외 농약에서는 0.1 µg/g의 범위에서 검출한계를 나타내었다.

현재, 식품공전에서 규제하고 있는 양과의 잔류농약

허용기준은 diazinon 0.5 µg/g, fenitrothion 0.05 µg/g, parathion 0.3 µg/g으로써 본 연구 방법의 결과에 의하면 fenitrothion의 경우에 잔류허용기준에 못 미치고 있지만 추출과정에서의 진탕효과 등 방법을 조금 더 개선하면 규제농도에 도달할 것으로 사료된다.

동적인 LPME는 수용액 층과 기액사이의 분배가 평형에 이루어질 때 최대의 추출률을 나타내고 과도한 추출은 오히려 감소됨을 추출용매의 양, 머무름 시간, 취하는 횟수에서 확인할 수 있었다.

다성분 분석시 분석물 마다 화학적 특성이 달라 추출용매의 선택에 어려움이 있으나, 혼합용액의 사용이 가능하게 되고 기기적으로 시료의 교반이 이루어지면 감도의 증가로 검출한계와 재현성이 향상될 수 있다고 판단되며 확립된 분석방법은 빠르고 간편한 방법이며, 채소 또는 시료중의 잔류농약 분석에 응용될 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. C. L. Arther and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **62**, 2145(1990).
2. J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction Theory and Practice*, WILEY-VCH (1997).
3. Y. He and H. K. Lee, *Anal. Chem.*, **69**, 4634(1997).
4. Y. Wang, Y. C. Kwok, Y. H. and H. K. Lee, *Anal. Chem.*, **70**, 4610(1998).
5. L. Zhao and H. K. Lee, *J. Chromatogr. A*, **919**, 381(2001).
6. L. Hou and H. K. Lee, *J. Chromatogr. A*, **976**, 377(2002).
7. H. Liu and P. K. Dasgupta, *Anal. Chem.*, **68**(1), 817(1996).
8. M. A. Jeannot and F. F. Cantwell, *Anal. Chem.*, **69**, 235(1997).
9. S.-W. Myung, S.-H. Yoon and M. Kim, *Analyst*, **128**, 1443(2003).
10. L. Hou, G. Shen and H. K. Lee, *J. Chromatogr. A*, **985**, 107(2003).
11. *The Pesticide Manual*, 1991, Unwin Brothers Limited.
12. L. Nord and B. Karlberg, *Anal. Chem. Acta.*, 233(1984).