

유기화합물의 체계적인 분석

김택제

한국과학기술연구원 특성분석센터

1. 서론

오늘날 알려진 화합물의 수는 900만이고 그 중 유기물이 대부분을 이루고 있으며, 점차 새로운 화합물의 수는 지수적 증가추세를 보인다고 발표된 바가 있다.

현대 산업 제조 분야별 취급되는 특정 제품의 물성이나 기능을 주는 원료를 여러 가지 처리 공정을 거친 최종 재료는 조성과 함량이 다양하고 주성분에서 미량(100ppm 이하 함유)까지 포함되어 있다.

이에 대한 시험분석 및 특성평가를 하기 위해 그에 적합한 분석법이 확립되어 있어야 한다. 그 분석법 정립 연구나 알려진 분석법에 대한 선택문제는 다음과 같은 분석 목적에 따라 결정된다.

첫째로 시료를 구성하고 있는 종류(유기 및 무기물), 상태(기체, 액체, 고체) 및 함량의 분포, 그리고 시료의 부위(계면, 표면, 전체 및 미세부분) 문제이다. 둘째로 분석성분의 조성 및 함량에 부합되는 분석법의 감도(정량 한계치 및 검출 한계치), 정밀도(표준편차로 표시) 및 정확도 문제이다. 셋째로 시험과정에서 필요로 하는 장치와 시약, 실험 과정의 단순성 및 정성, 정량 분석용 분석기기의 사용 등에서 오는 분석 소요 시간 및 경비, 그리고 전문 요원 문제이다.

네째로 기기분석에서 일반적으로 정성, 정량법은 기준물과의 비교, 평가가 이루어지기 때문에 표준물의 확보문제가 선결되어야 한다.

목적하는 분석법이 공정법이나 각종 참고문헌 등에 없는 경우에 위에 기술한 요인을 고려해서 새로운 분석법이 정립되어야 한다. 그 분석법 중 정성, 정량용 기기는 분석목적의 화학정보로서 원소(원자) 분석, 화합물(분자) 분석 및 입체나 결정구조 분석에 따라 일종 또는 그 이상의 기종 선택이 결정된다. 또한 특이한 정보로서 광학 이성질체나 동위원소 분석이 수행되어야 하는 경우도 있다.

2. 일반적인 분석 과정

유기물 분석은 공통적으로 다음의 몇 가지 단계별로 이루어진다.¹⁻⁴

2.1 채취(Collection)

시료를 채출할 때 전체를 대표할 수 있는 시료를 선택해야 하고 선택된 시료가 오염되지 않도록 취급할 때 각별히 주의해야 한다. 특히 대상성분이 미량인 경우에는 플라스틱이나 유리 또는 금속으로 된 용기나 채취기구로부터 오염되지 않도록 해야 한다.

2.2 저장(Storage)

시료채취와 시료분석 사이의 기간을 저장기간으로 보는데, 그 기간 동안 광분해(photo decomposition), 흡착, 증기화에 의한 손실, 열분해, 미생물 작용 및 화학 반응 등이 일어날 수 있다. 시료용기의 재료와 저장 조건의 선정문제도 고려되어야 한다. 일반적으로 유기물 분석시료는 유리용기에 담아서 냉암소(0°C)에 보관한다.

2.3 추출(Extraction)

시료로부터 분석성분을 추출하기 위해 사용되는 추출용매로서 극성이 다른 각종 유기용매가 널리 사용되지만 최근의 방법으로 비활성 기체(inert gas)를 사용하기도 한다. 정확한 분석결과를 얻기 위해 시료로부터 추출된 유기물에 대한 추출효율(extraction efficiency)을 결정해야 하는데 이는 실제로 어려운 일이다.

2.4 농축(Concentration)

분석성분과 더불어 추출에 사용된 용매량이 상대적으로 많기 때문에 농축시켜야 한다. 농축방법 중 널리 사용되는 방법으로서 용매 증발법이 있는데, 이 과정에서 휘발성 분석 성분의 손실에 각별히 주의해야 한다. 그래서 저온에서 조심스럽게 증발시킴으로써 그 손실을 막을 수 있다. 이런 목적으로 특별히 고안된 기

구로 Kuderna-Danish Concentrator가 널리 사용된다. 앞서 언급한 바와 같이 이 과정에서 유념해야 할 문제는 사용된 용매 중 불순물도 함께 농축되어 분석에서 방해 성분으로 크게 나타나는 경우가 있다.

2.5 단리(Isolation)

추출·농축단계를 거친 후에도 분석성분과 방해성분이 공존하는 경우가 많다. 따라서 가능한 한, 분석성분을 방해물에서의 분리과정이 필요하다. 보편적으로 활용되는 방법은 액체 분배법(liquid partition method)와 흡착법(adsorption method)이 있다. 액체 분배법은 상호 혼합되지 않은 두 액체상간의 분석성분의 분배를 바탕으로 분리하는 과정이다. 이 경우, 용매의 선택과 추출률을 계산할 수 있다.

분석성분을 물층에서 유기용매층으로 상전이(phase transition)시킴으로써 쉽게 농축할 수 있는 이점도 있다. 혼합되지 않는 두 액체상에서 분석성분의 분배에 대한 기본 관계식은 다음과 같다.

$$Q = \frac{[A]_0 V_0}{[A]_0 V_0 + [A]_{aq} V_{aq}} = \frac{K_D V}{1 + K_D V}$$

여기서, Q: A성분의 추출분율; V₀: 유기용매층의 부피; V_{aq}: 수용액층의 부피; K_D: 분포상수로서 [A]₀/[A]_{aq}임. 유기와 수용액층에서 A성분의 농도비; V: 상비로서 [V]₀/[V]_{aq}임.

또한 추출횟수 n번인 경우 추출분율은 다음 식과 같다.

$$Q = 1 - \left[\frac{1}{1 + K_D V} \right]^n$$

용매분배법에서 분석성분과 방해성분에 대한 예비정보를 알고 있으면 효과적으로 방해성분을 제거할 수 있고 분석성분을 정량적으로 분리할 수 있다. Figure 1은 사람의 태반 중 di-(2-ethylhexyl)-phthalate(DEHP)의 미량성분분석의 예가 될 수 있다. 각 단계별 분포상수를 고려해서 두 용매의 선택, 부피, 추출횟수 및 불순물 제거효과를 측정할 수 있다.

이상의 과정에서 불순물과의 분리, 제거가 만족스럽지 못하는 경우에는 적절한 흡착제와 용리액을 선택해서 불순물을 제거할 수 있다. 흡착제로 흔히 Florisil (magnesium silicate), alumina, silica gel, charcoal 및 그

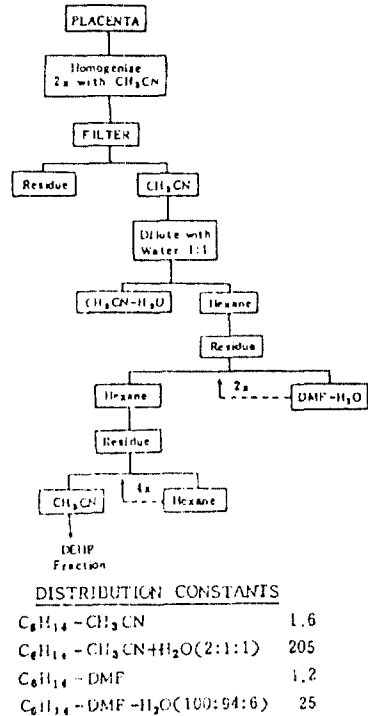


Figure 1. Solvent partition scheme for the isolation of di-(2-ethylhexyl)-phthalate from human placenta.

의 여러 혼합물이나 합성 고분자 등을 사용한다. 최근에는 조작이 쉽고 동시에 여러 시료를 처리할 수 있으며 용리액이 10 ml/이내 필요한 고체추출법 등을 이용하여 불순물의 제거 및 분석성분의 농축을 쉽게 수행할 수 있다. 분석성분의 분자량에 비해서 큰 불순물인 유지나 wax 등을 제거하기 위해 gel permeation chromatography(GPC)가 사용되기도 한다. 각종 흡착제의 화학적 조성고 성질, 용용은 Table 1에 보여 주는 바와 같다.

흡착제별 사용되는 용리액의 선택은 용리 세기의 크기가 다른 elutropic series라고 부르는 solvent eluting power에 따라 정할 수 있다. 흔히 사용되는 용리액의 종류, 각종 물리적 성질과 용매 세기 파라미터(solvent strength parameter)와의 관계는 Table 2에 나타내었다.

2.6 확인 및 정량법

복합적인 화합물로 되어 있는 환경시료나 생물시료 중 미량의 분석성분에 대해 확실한 확인분석은 제일

Table 1. Adsorbent materials used for sample cleanup and concentration

Type	Composition	Comments and Applications
Silica Gel	$\text{SiO}_2 \times x\text{H}_2\text{O}$	Most widely used general adsorbent. May irreversibly bind some strongly basic substances.
Alumina	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$	Prepared by low-temperature (<700°C) dehydration of alumina trihydrate and is a mixture of γ -alumina with perhaps a small amount of the less active form (α -alumina) and sodium carbonate. Commerically available in 3 forms. Neutral alumina, pH 6.9 to 7.1, is the most widely used and is suitable for the separation of hydrocarbons, esters, aldehydes, ketones, lactones, quinones, alcohols, and weak organic acids and bases. Basic aluminas, pH 10 to 10.5, is used to separate acid-labile substances. In aqueous or partially aqueous solutions it exhibits strong cation-exchange properties. Acid alumina, pH 3.5 to 4.5 (an acid-washed preparation of neutral alumina), acts as an anion exchanger and is used to separate inorganic compounds and acidic organic compounds.
Florisil	Magnesium silicate	Separation properties intermediate between silica and alumina. Widely used in the cleanup of organochlorine pesticides. Variation in chromatographic properties associated with the presence of variable amounts of sodium sulfate. Basic nitrogen compounds may not be eluted due to chemisorption.
Carbon	carbon	Mainly used for batchwise adsorption of organics in water.

Table 2. Properties of some common solvents

Solvent	UV Cut-off (nm)	Refractive Index	Boiling Point (°C)	Viscosity (cP, 25°C)	Solvent Polarity Parameter (ρ')	Solvent Strength Parameter (ϵ^*)	Selectivity Group
Isooctane	197	1.389	99	0.47	0.1	0.01	—
n-Hexane	190	1.372	69	0.30	0.1	0.01	—
Methyl t-butyl ether	210	1.369	56	0.27	2.5	0.35	I
Benzene	278	1.501	81	0.65	2.7	0.32	II
Methylene chloride	233	1.421	40	0.41	3.1	0.42	V
n-propanol	240	1.385	97	1.9	4.0	0.82	II
Tetrahydrofuran	212	1.405	66	0.46	4.0	0.82	II
Ethyl acetate	256	1.370	77	0.43	4.4	0.58	VI
Chloroform	245	1.443	61	0.53	4.1	0.40	VII
Dioxane	215	1.420	101	1.2	4.8	0.56	VI
Acetone	330	1.356	56	0.3	5.1	0.56	VI
Ethanol	210	1.359	78	1.08	4.3	0.88	II
Acetic acid		1.370	118	1.1	6.0	Large	IV
Acetonitrile	190	1.341	82	0.34	5.8	0.65	VI
Methanol	205	1.326	65	0.54	5.1	0.95	II
Water		1.333	100	0.89	10.2	Very Large	VIII

중요한 과정이다. 확인법으로서 표준품과 미지성분과의 크로마토그래피(HPLC와 GC 등)에 의한 머무른 시간끼리의 비교법이 있다. 더욱 확실한 정성이 되기 위해 크로마토그래피에서 선택성(selectivity)이 높은 검출기로서 nitrogen phosphorus detector(NPD 또는 TID라 함), flame photometric detector(FPD), electron capture detector(ECD), hall electrochemical detector(HECD), fluorescence detector 및 자외선-가시광선(UV/VIS) 검출기 등이 있다.

또한 분광학적인 방법으로서 UV/VIS 분광광도법, 적외선 분광광도법(IR) 및 핵자기 공명분광법(NMR) 등이 있지만 다성분을 동시분석하는 데나 검출한계 등의 제약은 받는다.

확실하고 신빙성이 높은 기기에 의한 확인과정은 정확한 정량치처럼 실제 시료 중 미량성분의 경우에서 매우 어렵다. 그래서 오늘날 분리기법인 크로마토그래피의 검출기로 감도 및 선택성이 높고 소량의 시료로서 동시에 확인 및 정량할 수 있는 hyphenated method로서 GC/MS나 HPLC/MS 등이 있다. Sediment 시료의 GC/MS에 의한 분석결과는 Figure 2와 Table 3에서 보여주는 바와 같다.

Total ion chromatogram(Figure 2A), 특정 m/e 43의 질량 크로마토그램(Figure 2B)과 다른 특정 m/e 142, 156, 170의 질량 크로마토그램(Figure 2C)에서 복합적인 화합물 중 aliphatic hydrocarbon류와 naphthalene류

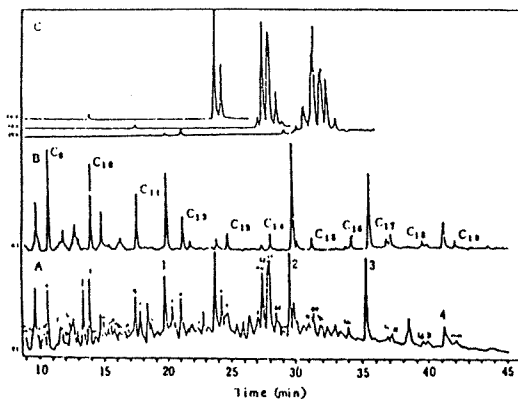


Figure 2. GC/MS analysis of petroleum hydrocarbon-containing sediment. (A) Total ion chromatogram, (B) m/e 43 mass chromatogram, (C) composite m/e 142, 156 and 170 mass chromatograms indicating presence of C₁-,C₂- and C₃-naphthalenes, respectively.

Table 3. Identification of peaks in figure

a	C ₂ -cyclohexane	t	C ₂ -decalin
b	C ₂ - ϕ	u	n-C ₁₂
c	C ₂ - ϕ	v	C ₆ -cyclohexane
d	C ₃ -thiophene	w	C ₁ -naphthalene
e	n-C ₉	x	C ₁ -naphthalene
f	C ₃ -cyclohexane	y	n-C ₁₃
g	Propyl- ϕ	z	Ethlynaphthalene
h	C ₃ - ϕ	aa	C ₂ -naphthalene
i	C ₃ - ϕ	bb	n-C ₁₄ & C ₂ -naphthalene
j	C ₃ - ϕ & C ₄ -thiophene	cc	C ₂ -naphthalene
k	C ₄ -thiophene	dd	C ₂ -naphthalene
l	n-C ₁₀	ee	Ethlynaphthalene?
m	C ₃ - ϕ	ff	n-C ₁₅
n	C ₄ -cyclohexane	gg	C ₃ -naphthalene
o	C ₄ - ϕ	hh	n-C ₁₆
p	C ₅ -thiophene?	ii	n-C ₁₇
q	n-C ₁₁	jj	Pristane
r	C ₄ - ϕ	kk	n-C ₁₈
s	C ₅ -cyclohexane	ll	Phytane
		mm	n-C ₁₇

*C_x =alkane containing Xcarbon atoms. C_x- ϕ =benzene substituted with Xcarbon atoms(eg, C₃- ϕ could be trimethyl-, propyl-, isopropylbenzene, etc.). Peaks labeled 1, 2, 3, 4 are internal standards(methyl-C₁₁, methyl-C₁₄, methyl-C₁₆, and methyl-C₁₈, respectively). Identifications followed by "?" are not definite due to incompletely resolved spectra.

(분자 이온에 해당)가 있음을 쉽게 확인할 수 있다. 몇 가지 화합물류에서 형광방출 분광법이 유기물의 정성 및 정량에 유효하게 사용되고 있다. HPLC/형광검출기로 환경시료 중 미량 PAH's(polynuclear aromatic hydrocarbons)나 aflatoxins 등의 분석에 사용되고 있다. 이러한 확인법은 HPLC에 의한 분리성분을 형광기에 의한 UV흡광과 형광방출의 이중적인 원리의 결과에서 온다(Figure 3).

정량분석과정에서 발생 가능한 계통적인 오차에 대해 측정, 보정하는 작업은 많은 시간을 필요로 하지만 불가능한 경우도 가끔 있다. 이의 해결방법 중 하나로 내부 표준물법(Internal Standard Method)이 있다. 이는 전 분석과정을 밟는 동안 분석성분과 내부 표준물이 계통적인 오차를 보상한다는 게 전제로 된다. 따라서 내부 표준물의 선택문제는 그렇게 쉽지 않다. 질량 분석법에서는 분석성분과의 동위원소 조성이다

큰 화합물을 내부 표준물로 선택 사용하는 일이 가장 바람직하다. 그러나 실제 생물 시료 등의 분석에서 시료 매트릭스에 결합된 분석 성분인 경우에 정확한 분석을 한다는 일은 매우 어려운 과제이다.

분석성분의 함량에 따라서 주어진 분석법에서 얻은 분석치의 상대 표준편차의 범위는 실험실간(inter-laboratory)에서 다음 식과 같다.⁵

$$\text{상대 표준편차}(\%) = 2^{(1-0.5\log C)}$$

여기에서 log C는 10의 지수로 표시된 농도임.

성분 함량에 의한 상대표준편차의 범위는 Figure 4와 Table 4에서 보여 주는 바와 같다. 또한 실험실내(within-laboratory)의 상대 표준편차는 실험실간의 값에 비해 1/2에서 2/3 범위내의 값을 갖는다고 알려져 있다.

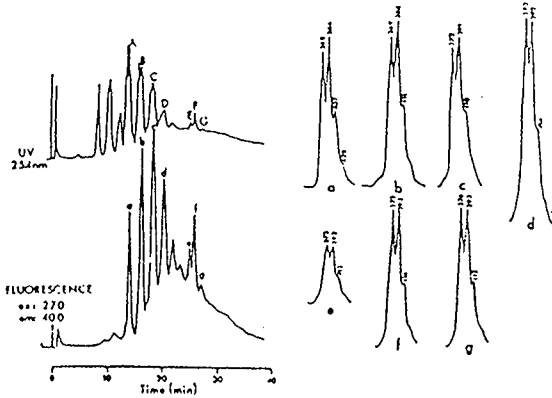


Figure 3. Left: liquid chromatograms of a sediment extract using UV and fluorescence detection. Right: fluorescence emission spectra obtained on peaks a(chrysene) and b~g (alkylated chrysenes), with wavelengths(nm) of maxima indicated.

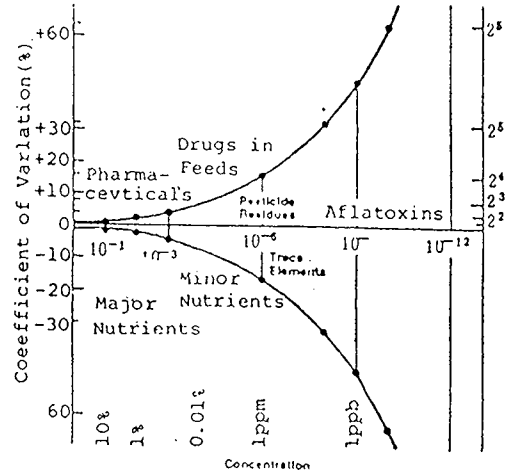


Figure 4. The general curve relating interlaboratory coefficients of variation(expressed as powers of two on the right) with concentration(expressed as powers of 10) along the horizontal center axi.

Table 4. Interlaboratory coefficient of variation(CV) as a function of concentration

Analyte	Approx. concn			Determinative methods	Approx. CV, %
	Range	Unit	Mean(as fraction)		
Salt in foods	0.25-20	%	1×10^{-1}	Potentiometric	$\sqrt{2}=1.4$
Drug fomulations	0.1-60	%	1×10^{-2}	chromatographic separations; spectrophotometric, automated, manual	$2=2$
Sulfonamides in feeds	0.01-0.05	%	2×10^{-4}	spectrophotometric	$2^2=4$
Pesticide residues	0.03-17	ppm	1×10^{-6}	gas chromatography	$2^4=16$
Trace elements			1×10^{-6}	atomic absorption	$2^4=16$
Aflatoxins B ₁ ,B ₂ ,G ₁ ,G ₂	2-200	ppb	1×10^{-8}	thin layer chromatography	$2^5=32$
Pesticide residues in total diet	1-100	ppb	1×10^{-8}	gas chromatography	$2^5=32$
Aflatoxin M ₁	0.05-50	ppb	1×10^{-9}	thin layer chromatography	$2^{5.5}=45$
Copper			0.2×10^{-6}	atomic absorption	22
Zinc			0.15×10^{-6}	atomic absorption	54
Lead			0.05×10^{-6}	voltametric	80
Cadmium			0.005×10^{-6}	voltametric	220

3. 몇 가지 실제분석

실제분석의 실례로 구성성분이 다양하고 복잡한 시료에서 분석성분이 2종 이상의 동시분석이 체계적으로 수행되는 경우를 들겠다.

3.1 특정 오염물 분석

특정 오염물(priority pollutants)을 분석하는 필요성과 목적에 따라 3단계로 분류한다.

첫 단계는 검색단계(screening phase)라 하여 산업 분야별 폐수처리 중 어떤 오염물질이 있는가를 알아보는 과정이다. 둘째는 검증단계(verification phase)로서 현장에서 각종 폐수의 오염물질 처리기술에 대한 효율을 정하여 준다. 마지막으로 감시단계(monitring phase)로 정부의 규제 방출치에 대한 관리 감독에 이용된다.

검색단계에서의 분석법을 살펴보면 오염물질의 정성 및 반정량적으로 기체 크로마토그래피/질량 분석법(GC/MS)에 의해 분석하게 되어 있다. 일반 유기물 분석은 GC/MS로, 농약류나 PCBs는 GC/ECD(GC/MS로 확인)를 사용 분석한다. 또한 일반 유기물 분석법은 다음과 같이 세분화하여 분석을 한다. 첫째로 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds)은 purge/trap method로서 volatile organic analysis(VOA)라고 하며, 분석과정은 Figure 5에 보여주는 바와 같다.

여기에서 사용되는 purge/trap concentrator는 상품화되어 판매하고 있다. 이 원리는 수용성 시료에서 비활성 기체를 사용해서 휘발성 물질을 purging시켜 trap column에 흡착시킨다(Figure 6).

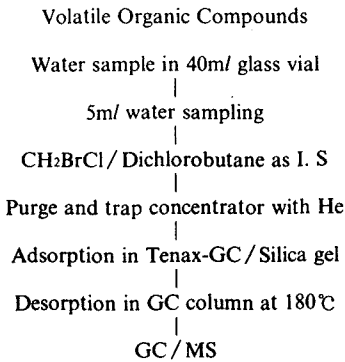


Figure 5. Analytical procedure scheme of purgeable organics.

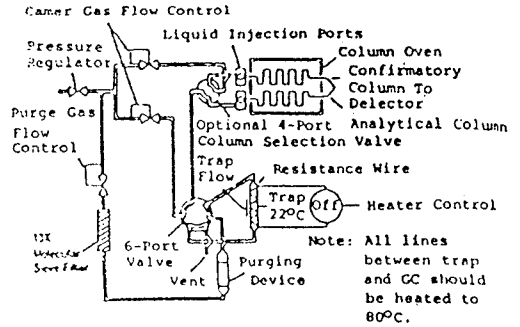


Figure 6. A complete purge-trap system(purge-sorb mode).

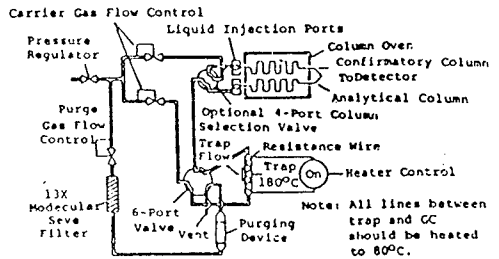


Figure 7. A complete purge-trap system(desord mode).

이 컬럼을 가온해서 휘발성 물질을 탈착시켜 저온으로 유지된 GC 컬럼에 보낸다(Figure 7). 둘째로 염기성 /중성과 산성의 두 추출분획으로 나누어 GC/MS나 GC와 HPLC에 의해 분석을 한다. 이에 해당되는 유기물의 분석과정을 살펴보면 Figure 8과 같다.

위에 설명한 특정 유기 오염물질을 분석하기 위해 필요한 분석기기 및 필요한 검출기의 특성에 따라 화합물의 종류는 Table 5에 나타낸 바와 같다.

GC/MS에서 GC의 검출기로서의 MS는 universal detector로 repetitive scanning(RS) 방식과 selected ion monitoring(SIM) 방식을 사용한다. RS 방식은 GC에서 분리된 각 화합물을 MS로 용출시켜 각 화합물의 질량 스펙트럼을 얻는다. 이의 해석으로 얻은 화학구조에 대한 자료는 신빙성 높은 확인법이 된다.

SIM방식은 질량 스펙트럼에서 분석성분의 분자이온이나 토막이온(fragment ion) 중 하나 이상의 특성이온(m/e)과 세기를 연속적으로 주사해서 화합물별로서 선택적이며 검출한계가 높은 분석을 수행할 수 있다.

GC/MS는 복잡한 성분으로 되어 있는 폐수시료를

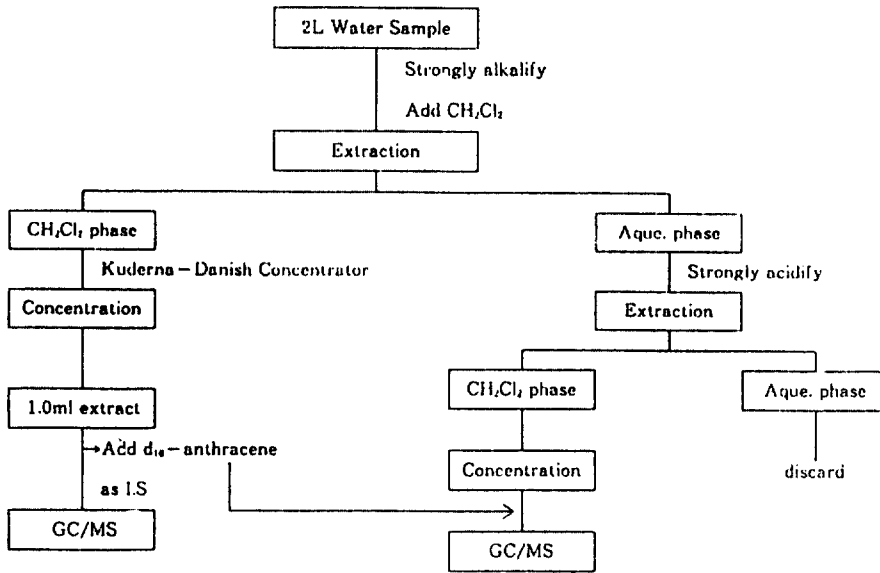


Figure 8. Analytical procedure scheme of basic/neutral and acidic extractables.

Table 5. Equipment needed for priority pollutant analysis

Analysis	Compound type	Number of compounds	Detector	
			GC	GC/MS
VOA	Halocarbons	23	ECD, HD	MS, HD
	Aromatic hydrocarbons	4	FID	FID
	Acrolein/acrylonitrile	2	NPD	
Base/ neutrals	PNAs	13	HPLC/FLUOR	
	Chlorinated hydrocarbons	20	ECD	
	Nitrosamines	3	NPD	
	Hydrocarbons	14	FID	
Acid	Phenol	2	FID	
Extractables	Chlorophenols, Nitrophenols	9	ECD	
Pesticide/PCBs	PCBs	7	ECD	
	Pesticides	17	ECD	
		Total 114	4 plus HPLC/FLUOR	1GC/MS/DS plus GC

FID, Flame ionization detector; ECD, Electron capture detector; NPD, Nitrogen phosphorus detector; HD, Hall detector; HPLC/FLUOR, High pressure liquid chromatograph with fluorescence detector.

비롯해서 모든 분석에서 신뢰성이 높은 분석결과를 얻을 수 있지만 이에 반해 GC는 신뢰성이 낮으며 어떤 분석에서는 적합치 않은 경우도 있다. 두 기종에 대한 분석결과의 질을 비교하면 Table 6에 보여주는 바와 같다.

검증단계는 새로운 오염원에 대한 실행기준을 설정

하는 기본자료를 마련해 주고 검색단계에서 확인된 중요 오염물질을 재분석하는데, 다만 충전 컬럼이나 모세관 컬럼과 특성 검출기(specific detector)가 부착된 GC나 HPLC를 사용, 분석한다.

마지막으로 감시단계에서 114종 유기 오염물질을 12 개 부류로 나누어서 GC/MS보다 가능하다면 고가 기

Table 6. Data quality by GC and GC/MS

Qualitative	Code	Quality	Accuracy, %	
	1	Very reliable	>90	
	2	Reliable	80~90	
	3	Unreliable	60~79	
	4	Unsuitable	<60	

Analysis	Compound type	Number of compounds	GC	GC/MS
VOA	Halocarbons	23	2~3	1
	Aromatic hydrocarbons	4	3	1
	Acrolein/acrylonitrile	2	2	1
Base/neutrals	PNAs	13	3	1~2
	Chlorinated hydrocarbons	20	3~4	1
	Nitrosamines	3	3	1
Acid extractables	Hydrocarbons	14	3~4	1
	Phenol	2	2	1
Pesticides	Chlorophenols, nitrophenols	9	3	1
	PCBs	7	4	1~2
PCBs	Pesticides	17	4	1~2

기가 아닌 방법을 개발 및 검증하고 있다. 이 분석법은 시료 중 방해 및 기질(matrix) 성분을 제거(cleanup) 및 분획(fractionation) 과정과 더불어 농축과정을 거쳐서 특성 검출기가 부착된 GC와 HPLC로서 특정 오염물

질의 정성과 정량분석을 한다. 12개 부류별 폐수 중 특정 오염물질의 종류, 추출, 분획 및 정성, 정량법에 대한 분석과정은 Table 7에서 보는 바와 같다.

Table 7. Tentative monitoring phase methods

Group number	Prime contractor	Priority ^a pollutants	Concentration methods	Fractionation methods	Analytical methods	Analytical column	Detectors
1	Southwest Research Institute (SWRI)	6 phthalate esters	Extract with CH ₂ Cl ₂	Florisil or alumina	Isothermal GC at two different temperatures	1.5% SP-2250 / 1.95% SP-2401	ECD
2	Monsanto	7 haloethers	Extract with CH ₂ Cl ₂	Florisil	Temperature programmed GC	3% SP-1000	Electrolytic Conductivity
3	Hydro-science	9 chlorinated hydrocarbons	Extract with CH ₂ Cl ₂	Florisil	Isothermal GC at two different temperatures	1.5% OV-1 / 1.95% OV-225	ECD
4	Battelle	3 nitrobenzenes and isophorone	Extract with CH ₂ Cl ₂ exchange with toluene	Florisil	Isothermal GC	1.5% OV-17 / 1.95% QF-1	ECD and FID
5	SWRI	3 nitrosamines	Extract with CH ₂ Cl ₂	Florisil	Isothermal GC at two	Carbowax 20M	Alkali FID

6	Carbo-rundum	TCDD	exchange with hexane Extract with CH_2Cl_2	Wash with acid and base: carbon and/or silica column	differnt temperatures Isothermal GC		MS
7	Battelle	2 benzidines and diphenylhydrazine ^b	Extract with ethyl acetate at pH 8-9	Wash extract with acid, Make acid wash alkaline & extract with ethyl acetate	HPLC Isocratic elution	Lichrosorb RP-2 reverse phase	Electrochemical
8	Hydro-science	11 phenols	Extract with CH_2Cl_2 at pH 2	1. None for 2 nitrophenols 2. Silica gel of pentafluorobenzyl derivatives of 9 phenols	1. Temperature programmed GC for 2 nitrophenols 2. Isothermal GC for 9 other phenols	1. SP-1240-DA 2.5% OV-17	1. FID 2. ECD
9	Battelle	16 polynuclear aromatics	Extract with CH_2Cl_2 ; exchange with cyclohexane	Silica gel; acetonitrile solvent exchange	HPLC, Gradient elution	Perkin-Elmer HC-ODS reverse phase	Fluorescence at two different excitation & emission wavelengths
10	SWRI	25 pesticides	Extract with CH_2Cl_2	Florisol; Collect 3 fractions; Hexane solvent exchange	Isothermal GC	1.5% SP-2250 / 1.95% SP-2401	ECD
11	Carbo-rundum	26 purgeables ^c	1. Purge and trap using Tenax / silica gel trap or 2. Extract with pentane	None	1. Temperature programmed GC 2. Isothermal GC	1% SP-1000	1. FID for nonhalogenated compounds. Electrolytic conductivity for halogenated compounds 2. ECD with extracts
12	Carbo-rundum	Acrolein, acrylonitrile and CF_2Cl_2	Direct aqueous injection	None	Temperature programmed GC	0.27% Carbowax 1500	FID

*The 114 organic priority pollutants are divided into 12 groups: 20 labs will verify the methods before the end of this year.
 *Diphenylhydrazine is so unstable that method development work has ceased with it. *EPA recommends that chloroethyl vinyl ether(from Group 2), the three dichlorobenzenes(from Group 3) and dichlorodifluoro ethane(from Group 12) be moved to this group. This would raise the number of purgeable Priority Polutants to 31.

3.2 잔류농약 분석

3.2.1 연구 배경

잔류농약 분석은 분석목적에 따라 다음과 같이 세 가지로 대별할 수 있다.⁷ 첫째는 나라별 식품위생법이나 환경보존법 등의 제반 법규에 따라 잔류성 농약의 실태조사 및 검사를 위해 식품, 물 및 토양 등을 분석할 경우이다. 시료 중 농약의 종류나 양을 알지 못하기 때문에 다성분 잔류 분석(multi-residue analysis)이 바람직하다. 또한 분석법은 방법에 따라 분석결과의 차이 및 검출한계 등이 문제가 되지 않도록 공인된 분석법이 요구된다. 이 방법의 특징으로 대상 시료의 적용성이 넓고 분석치의 재현성이 좋아야만 하나, 각 농약에 대한 감도와 회수율이 더러 낮은 결과가 되기도 한다. 우리나라나 일본에서는 환경보전법이나 식품위생법에 시료 대상별 농약의 잔류 허용기준과 분석법이 고시되어 있다.

둘째는 새로운 농약을 개발, 실용화할 경우, 포장시험(field test)에 따르는 농약의 잔류기간, 잔류량 등의 자료가 필요하다. 이 경우에서는 분석해야 하는 농약을 알고 있고, 또한 분석과정에서 방해물질의 문제를 해결하기 위해 농약을 사용하지 않은 시료(대조구 또는 무처리구의 시료라고 함)가 있어야 한다. 따라서 분석법은 첫번째, 다성분 분석법에 비해 분석상 어려움이 별로 없다. 분석법의 특징으로 분석 농약의 감도와 정확도(exhaustive extraction법 등에 의함)는 될수록 높은 결과이어야 한다. 이 자료를 바탕으로 국가의 유관기관(농수산부, 보사부 및 환경처 등)은 잔류농약의 안정성을 평가하고 농약의 안전한 사용방법을 설정한다.

세째는 농약효력의 작용기구나 분해 및 대사산물 등을 연구하기 위해 농작물이나 실험동물을 대상으로 농약을 분석하게 된다. 이 경우에서는 둘째의 내용과 비슷하지만 특수한 분석기술과 방법이 요구된다.

농약은 농업생산물의 양적 증대, 질적 향상 및 노동력을 절감하기 위해 사용해야 할 중요한 농업 자재 중의 하나이다. 방제용으로 현재 467종의 농약이 국내에서 고시, 사용되고 있으며 주성분량으로 약 22,

000M/T 정도가 된다.

현행 우리나라 식품의 규격 및 기준인 식품공전⁸ 중 28종 농산물의 농약 잔류 허용기준에서 유기염소계 7종, 유기인계 8종과 카바메이트계 2종이 있다(Figure. 9). 그러나 공전 분석법에서는 유기염소계, 유기인계 및 카바메이트계별로, 그리고 유지방 함량별로 구분해서 용매추출, 액체-액체 분배, 관 흡착제 및 정성, 정량 과정이 다르다.

그래서 본 연구에서는 1회의 시료를 채취해서 번잡한 실험과정을 피하고 분석 소요시간의 단축이 되도록 분석단계별 보다 신속하고 간편한 동시 분석법의 체계화가 되도록 할 필요성이 절실해서 연구하게 되었다.

연구확립된 분석법이 고유지방이 함유된 농산물인 콩과 쌀에 적용하여 방해물에 의한 영향, 농약의 회수율 및 검출한계가 검토되었다.

3.2.2 실험

가. GC에 의한 농약분리 및 검출

GC의 주장치는 Figure 10에서 보여주는 바와 같이 on-column capillary injector와 variable-split effluent splitter(Varian Inc., U.S.A.)를 부착, 사용하였고 NPD와 ECD를 병렬식으로 설치, 검출하였고 ECD와 NPD에서의 split ratio가 1:10 되게 운반기체 질소는 각각 분당 0.4ml와 4.0ml 흘렸고, make-up gas(질소)는 20ml/min와 30ml/min를 흘렸으며, NPD에는 공기 175ml/min와 수소 4.5ml/min 되게 조절 사용하였다. 컬럼 온도는 농약을 분리하기 위해 150℃에서 분당 6℃로 승온시켜서 260℃까지 올리고 20분간 유지시켰다. 시료주입기 온도는 상온에서, 검출기 온도는 280℃이었다.

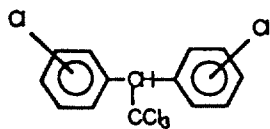
농약의 화학구조에 의한 원소선택성 검출기인 NPD와 화학구조 선택성 검출기인 ECD에 동시 검출을 해서 감응 특성과 이중 검출 이점이 조사되었다.

ECD의 감도는 1.25 KHz/mV와 64이었고, NPD의 감도는 64×10^{-11} amp./mV에 고정시켜 분석하였다.

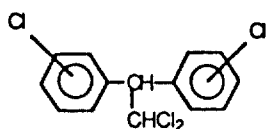
나. 용매추출 및 액체-액체 분배

500ml 분별깔때기에 25종 표준농약 2.0ml(농도는 1.

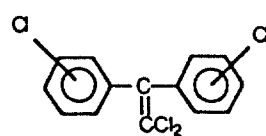
1. DDT (o,p'-, p,p'-)



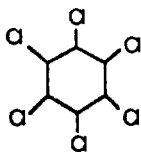
2. DDD (o,p'-, m,p'-, p,p'-)



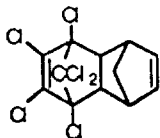
3. DDE (o,p'-, p,p'-)



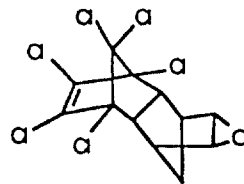
4. BHC (α-, β-, γ-)



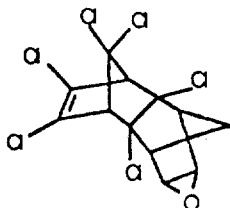
5. Aldrin



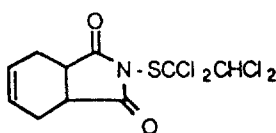
6. Dieldrin



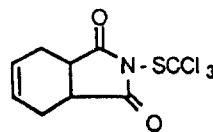
7. Endrin



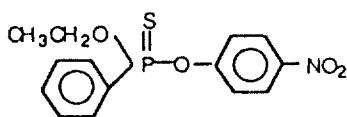
8. Captafol



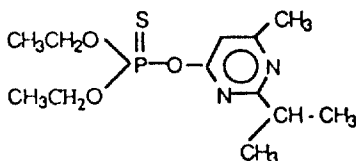
9. Captan



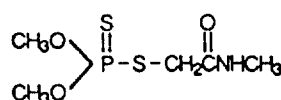
10. EPN



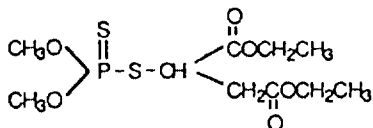
11. Diazinon



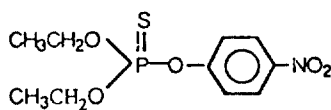
12. Dimethoate



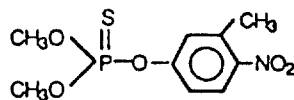
13. Malathion



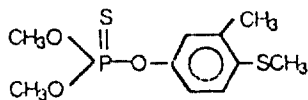
14. Parathion



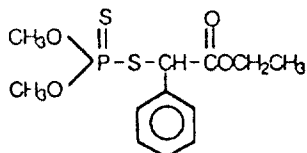
15. Fenitrothion



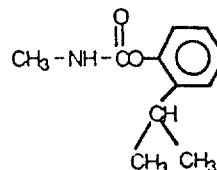
16. Fenthion



17. Phenthoate



18. Isoprocab



19. Carbaryl

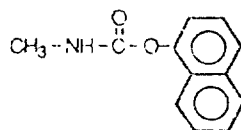


Figure 9. Chemical structures of pesticides.

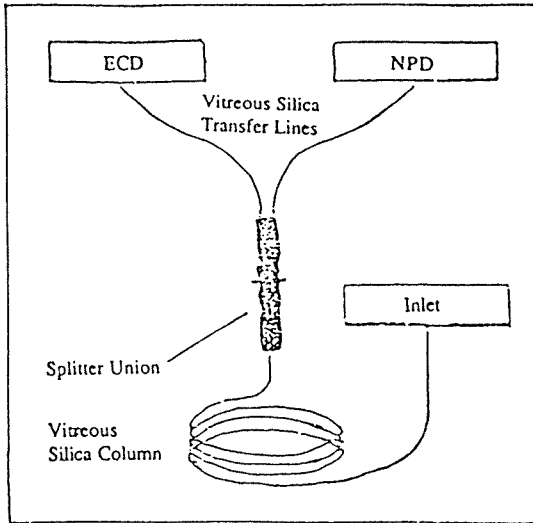


Figure 10. Variable-split effluent splitter.

14~11.2 $\mu\text{g}/\text{m}$ 와 acetone 100 ml, methanol 50 ml를 넣고 포화 NaCl 용액 30 ml와 물 100 ml를 가한 다음 hexane-ethyl acetate 혼합 용액(1:1), 또는 methylene chloride 50 ml를 넣어 2분간 흔들여 준다. 위의 조작을 2회 반복하여 상분리하고 합한 추출용매층에 무수 Na_2SO_4 를 10g 정도 넣어 분별깔때기 마개를 닫고 잘 흔들여 수 분간 방치한 다음, 거르기를 위하여 거른액을 250 ml 넓적바닥 플라스크에 받고 분별깔때기를 씻어 거른액에 합한다.

각 추출액을 40 $^{\circ}\text{C}$ 물중탕 회전진공 증발기에서 거의 마른 상태까지 감압농축한 후 내부 표준용액 2.0 ml를 가해 1 μl 를 GC에 주입하여 농약의 회수율을 조사하였다.

다. 흡착제와 용리 용매

다-1. Florisil

크로마토그래피관에 무수 Na_2SO_4 1g, Florisil 10g, 무수 Na_2SO_4 1g 순으로 넣고 처음 용리용액인 6% ethyl ether를 함유한 petroleum ether 30 ml로 씻어 준다. 농약 표준용액 2.0 ml를 넣고 petroleum ether에 ethyl ether가 6, 15, 50% 함유한 혼합용매를 각각 200 ml씩, acetone 100 ml, methanol 100 ml를 순서대로 용리시켜 넓적바닥 플라스크에 받아 용출액을 40 $^{\circ}\text{C}$ 회전진공 증발기에서 감압농축한 다음, 내부 표준용액 2.0 ml를 가한다.

다-2. Bio-Beads S-X3

크로마토그래피관에 슝 1cm 정도 넣고 팽윤시킨 Bio-Beads S-X3을 15cm 되게 채운 후 윗층에 다시 슝을 1cm 정도 넣은 다음 cyclohexane-methylene chloride 혼합용매 9 ml를 흘려 씻어 준 다음, 농약 표준용액 2.0 ml를 가하고 cyclohexane-methylene chloride 용리액으로 용리시켜 2 ml씩 vial에 받아 질소로 용매를 날린 후 분획별로 각각 hexane-acetone 2 ml에 녹여 GC로 분석해서 농약의 용출농도 실험을 하였다. 그 결과를 바탕으로 처음 용출액 9 ml는 버리고 11 ml를 넓적바닥 플라스크에 받아 40 $^{\circ}\text{C}$ 물중탕 회전진공증발기에서 감압농축한 다음, 내부 표준용액 2.0 ml를 가한다.

3.2.3 결 과

가. GC에 의한 농약의 분리 및 감응

25종 농약의 감응 및 분리능을 검토하기 위하여 electron capture detector(ECD)와 thermionic specific detector(TSD or NPD)를 병렬식으로 연결한 장치에서 모세관 컬럼인 HP-5(phenyl methyl silicone)과 BP-1(methyl silicone)를 사용해서 최대 분리능과 28분 정도의 머무른 시간에서 25종 농약과 2종의 내부 표준물의 3회 평균 머무른 시간과 상대 표준편차는 Table 8과 같다.

HP-5의 결과에서 *o,p'*-DDD와 dieldrin의 머무른 시간이 같았고 fenitrothion과 malathion, fenthion과 parathion 등의 봉우리가 바탕선 분리를 주지 않았다. 따라서 BP-1의 농약분리가 양호하였고 머무른 시간의 상대 표준편차가 전반적으로 작아서 유리하였다.

Poole 등⁴이 보고한 이상적인 머무름 시간의 상대 표준편차 기준이 0.1% 이하인 것에 비하여 좋은 결과이며, Onuska 등⁵이 발표한 0.73% 이하인 값에 비교하면 우수한 결과라고 생각된다.

BP-1 컬럼을 사용해서 농약을 분석해서 얻은 크로마토그램은 Figure 11에서 보여주는 바와 같다.

Figure 11의 (I)는 ECD의 결과이고 BHC 이성질체, aldrin, captan, DDE 이성질체, DDD 이성질체, dieldrin, endrin, DDT 이성질체 및 captafol의 유기 염소체의 감응이 비교적 컸다.

Figure 11의 (II)는 NPD의 결과이고 isoprocarb, dimethoate, diazinon, carbaryl, fenitrothion, malathion, fenthion, parathion, phenthoate 및 EPN의 유기인제와 carbamate제의 감응이 컸다. 주어진 농약량에서 양쪽

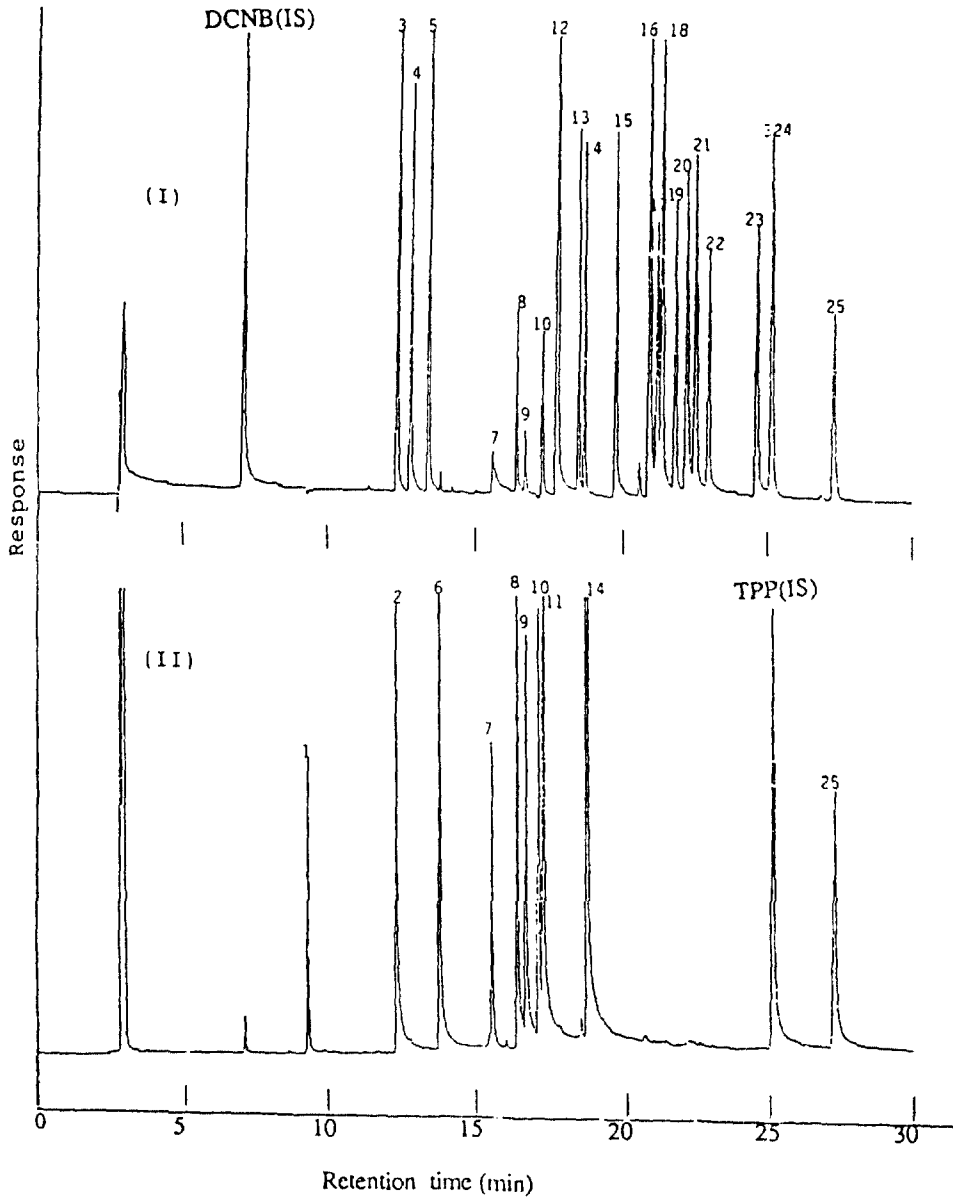


Figure 11. Dual ECD (I) and NPD (II) chromatograms of 25 pesticides. 1. isoprocarb, 2. dimethoate, 3. α -BHC, 4. β -BHC, 5. γ -BHC, 6. diazinon, 7. carbaryl, 8. fenitrothion, 9. malathion, 10. fenthion, 11. parathion, 12. aldrin, 13. captan, 14. phenthoate, 15. *o,p'*-DDE, 16. *p,p'*-DDE, 17. *o,p'*-DDD, 18. dieldrin, 19. *m,p'*-DDD, 20. endrin, 21. *p,p'*-DDD, 22. *o,p'*-DDT, 23. *p,p'*-DDT, 24. captafol, 25. EPN

검출기에서 확인된 농약은 carbaryl, fenitrothion, malathion, fenthion, phenthoate, EPN의 6종 유기인제이었다. 이와 같은 결과는 원자특성 또는 화학구조 특

성의 검출기에서 기인되고 신빙성 있는 정성에 도움을 준다.

농약의 몰당 봉우리 넓이와 그의 재현성을 알아보기

Table 8. Retention time of 25 pesticides on two capillary columns

Pesticides	HP-5		BP-1	
	Mean ^a	C.V.	Mean ^a	C.V.
	min	%	min	%
DCNB(IS)	6.869	0.98	7.457	0.18
Isoprocarb	9.068 ^b	0.46	9.733 ^b	0.16
Dimethoate	12.576 ^b	0.15	12.933 ^b	0.11
α -BHC	12.225	0.18	12.992	0.09
β -BHC	13.223	0.13	13.455	0.09
γ -BHC	13.364	0.13	14.072	0.08
Diazinon	13.433 ^b	0.09	14.395 ^b	0.09
Carbaryl	15.686 ^b	0.06	16.194 ^b	0.08
Fenitrothion	16.312 ^b	0.03	17.031 ^b	0.07
Malathion	16.496 ^b	0.02	17.320 ^b	0.07
Fenthion	16.957 ^b	0.02	17.742 ^b	0.06
Parathion	17.071 ^b	0.02	17.918 ^b	0.06
Aldrin	17.136	0.03	18.501	0.05
Captan	18.772	0.02	19.272	0.05
Phenthoate	18.581 ^b	0.01	19.430 ^b	0.06
o,p'-DDE	19.380	0.01	20.640	0.05
p,p'-DDE	20.576	0.01	21.935	0.05
o,p'-DDD	21.011	0.01	22.240	0.04
Dieldrin	21.011	0.01	22.437	0.04
m,p'-DDD	21.774	0.01	22.942	0.04
Endrin	22.03	0.01	23.396	0.04
p,p'-DDD	22.521	0.01	23.732	0.04
o,p'-DDT	22.708	0.01	23.732	0.04
p,p'-DDT	24.462	0.01	26.039	0.04
TPP(IS)	25.464 ^b	0.01	26.516 ^b	0.05
Captafol	26.031	0.01	26.628	0.04
EPN	27.740 ^b	0.02	28.889 ^b	0.05

^aAverage of three replicate. ^bDetection by NPD. ^cPartial detection by ECD.

위해 두 검출기별 같은 몰당 내부 표준물에 대한 각 농약의 봉우리 넓이비는 Table 9에 나타났다. ECD의 결과에서 상대 감용비의 범위는 0.53(captan)~4.45(α -BHC)이었고, NPD의 결과에서는 0.12(carbaryl)~1.92(diazinon)이었다.

NPD의 결과에서 질소원자와 인원자의 감용차이, 그리고 carbamate 화학구조에서 기인된 감용차이로 유기인제의 결과에 비해 carbamate의 결과가 매우 낮았다. 또한 농약의 봉우리 넓이에서 재현성의 상대표준편차 범위는 0.7(EPN)~8.6(diazinon)이었다.

Table 9. Relative molar response of 25 pesticides by GC-ECD/NPD

Pesticides	ECD	NPD	Relative Standard Deviation, %
DCNB(IS)	1.00	-	-
Isoprocarb	-	0.13	3.9
Dimethoate	-	1.01	4.6
α -BHC	4.45	-	4.8
β -BHC	1.11	-	4.5
γ -BHC	4.09	-	4.6
Diazinon	-	1.92	8.6
Carbaryl	-	0.12	4.4
Fenitrothion	-	1.50	2.0
Malathion	-	1.26	3.1
Fenthion	-	1.22	3.4
Parathion	-	1.88	6.1
Aldrin	3.79	-	4.1
Captan	0.53	-	6.4
Phenthoate	-	0.80	3.6
o,p'-DDE	1.52	-	3.6
p,p'-DDE	2.64	-	3.7
o,p'-DDD	1.40	-	3.9
Dieldrin	3.69	-	3.8
m,p'-DDD	1.46	-	4.0
Endrin	2.28	-	5.1
p,p'-DDD	2.17	-	3.9
o,p'-DDT	1.35	-	3.9
p,p'-DDT	2.08	-	3.8
TTP(IS)	-	1.00	-
Captafol	0.87	-	6.5
EPN	-	1.52	0.7

Ripley 등¹⁰의 보고에 의하면 11종 농약에 대한 봉우리 넓이의 상대표준편차는 하루 동안 실험한 값은 10% 미만인데 비해 연일 실험한 값은 검출기와 chromatographic condition 변화로 10%보다 더 커짐을 알았다. 이에 비교하면 본 실험의 25종 농약에 대한 봉우리 넓이 상대표준편차는 좋은 결과임을 알 수 있었다.

나. 용매추출 및 액체-액체 분배

수용성 방해성분을 제거하고 농약의 정량적인 추출을 위해 액체-액체 분배과정으로 ethyl acetate-hexane (1:1) 또는 methylene chloride 50ml/씩 3회 분배한 농약의 3회 평균 회수율은 Table 10과 같다.

Table 10. Recovery(%) of 25 pesticides in liquid partition by different solvents(n)

Pesticides	Added (μg)	Hex/EtOAC	Methylene chloride
Isoproc carb	17.28	93	99
Dimethoate	5.96	61(31)	92
α -BHC	2.28	96	100
β -BHC	5.00	94	90
γ -BHC	2.45	98	97
Diazinon	4.72	90	94
Carbaryl	22.60	98	97
Fenitrothion	4.00	96	96
Malathion	5.88	97	97
Fenthion	5.88	98	97
Parathion	5.44	93	92
Aldrin	5.36	92	97
Captan	12.72	100	93
Phenthoate	22.40	96	95
o,p'-DDE	5.28	91	93
p,p'-DDE	5.32	94	98
o,p'-DDD	4.16	98	95
Dieldrin	5.20	95	98
m,p'-DDD	4.96	100	94
Endrin	4.56	97	97
p,p'-DDD	4.72	99	95
o,p'-DDT	4.64	98	92
p,p'-DDT	4.76	92	98
Captafol	12.24	100	98
EPN	4.84	100	98

() : Recovery by CH_2Cl_2 extraction

Ethyl acetate-hexane의 분배에서 dimethoate는 61%였고 나머지 농약은 91%(o,p'-DDE) 이상의 회수율을 나타냈다. Methylene chloride의 분배에서는 90%(β -BHC) 이상의 회수율을 나타냈다.

두 결과에서 분배 회수율이 서로 비슷하고 좋은 결과를 나타내었다. Ethylacetate-hexane 분배에서 dimethoate의 낮은 회수율은 분자극성에서 기인된다고 판단된다.

다. 흡착제와 용리용매

위의 과정에서 시료의 유지분으로 된 방해성분으로 인한 영향 때문에 피이크 모양이 넓어서 분리능이 좋지 않아서 정확한 분석을 할 수가 없었다.

본 실험에서 흡착제로 Florisil이나 Bio-Beads를 사용해서 용리액별 농약용출량과의 관계는 Table 11에 나

Table 11. Elution behavior and recovery(%) of 25 pesticides by florisil and bio-bead S-X3

Pesticides	Amount added, (μg)	Florisil ^a					Bio-Bead ^b S-X3	
		Fractional No.						
		1st	2nd	3rd	4th	5th	Total	
Isoproc carb	11.5		26	72			98	91
Dimethoate	10.3				69		69	88
α -BHC	10.4	110					110	98
β -BHC	10.8	90					90	95
γ -BHC	11.0	107					107	96
Diazinon	9.5	97					97	95
Carbaryl	10.6							96
Fenitrothion	17.0	89	2				91	96
Malathion	10.5	23	29	2			54	98
Fenthion	13.1	31	3	6			40	90
Parathion	13.4	94					94	101
Aldrin	9.7	99					99	97
Captan	26.6		29				29	95
Phenthoate	15.2	93					93	107
o,p'-DDE	21.4	110					110	99
p,p'-DDE	11.2	102					102	96
o,p'-DDD	10.4	54					54	92
Dieldrin	10.8	88					88	100
m,p'-DDD	11.2	67					67	90
Endrin	20.6	81					81	96
p,p'-DDD	20.8	98					98	96
o,p'-DDT	30.7	70					70	97
p,p'-DDT	41.1	80					80	94
Captafol	41.2		22				22	104
EPN	9.9	91					91	113

^aEluates: 1st, 6% ethyl ether in pet. ether 200m/; 2nd, 15% ethyl ether in pet. ether 200m/; 3rd, 50% ethyl ether in pet. ether 200m/ 4th, acetone 100m/; 5th, methanol 100m/

^bEluate: 11m/ cyclohexane-methylene chloride(1:1)

타냈다. Florisil의 결과에서는 captafol이 22%와 captan이 29%로서 매우 낮은 회수율을 보였고, 유기염 소제의 회수율은 좋았다. Bio-Beads의 결과에서는 88%(dimethoate) 이상의 좋은 회수율을 주었다.

Blaha¹¹는 지방식품과 지방을 함유하고 있지 않은 식품 42종에서 omethoate 등 16종의 유기인제 농약을 분석하는 데 있어서 Bio-Beads S-X3 충전제에 hexane-methylene chloride(1:1) 혼합용매로 용리시켰을 때 각 농약별 전체 회수율은 80~118%이었다.

Bio-Beads/cyclohexane- CH_2Cl_2 계를 사용해서 얻은

결과는 쌀의 유지분(97mg)을 71%(무게분석법) 분리, 제거하였다.

콩에서는 Bio-Beads 과정을 2회 반복해야 그의 유지분(160mg)의 91%가 분리, 제거되었다.

라. 표준 농약 첨가법

앞서 확립된 최적조건으로 추출, 액체분배, Bio-Beads 크로마토그래피 및 GC에 의한 분석법이 Figure 12에 보였다.

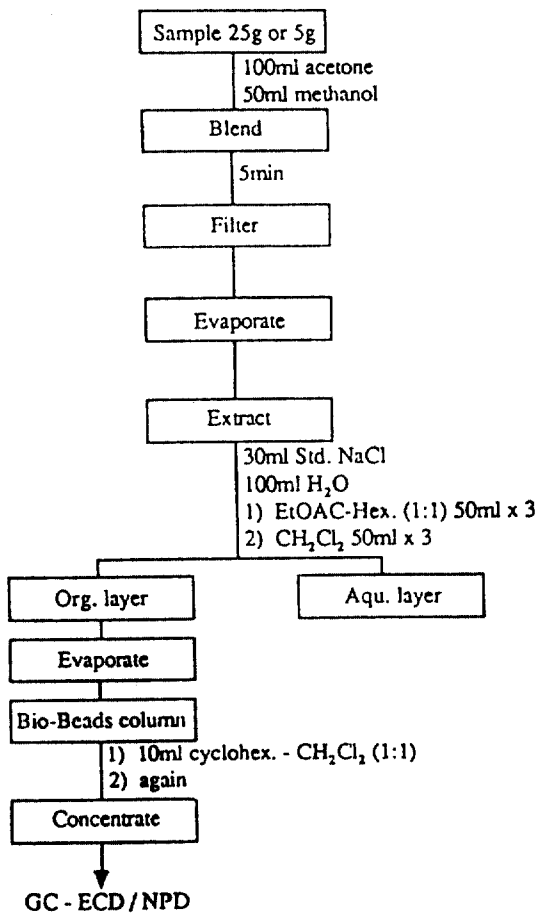


Figure 12. Analytical procedure of 25 pesticides from rice and soy bean.

이 과정을 밟아서 쌀이나 콩에 농약의 양을 2.28 μ g(α -BHC)~22.6 μ g(carbaryl) 되게 첨가해서 그의 회수율을 알아보았다.

쌀과 콩의 바탕 실험 결과는 Figure 13a,b와 같으며,

ECD와 NPD의 크로마토그램에서 작은 몇 개의 불순물에 의한 봉우리는 농약 봉우리와 겹치지 않았다. 이 결과를 바탕으로 농약의 검출한계가 계산되었다.

쌀이나 콩에 농약을 첨가해서 분석한 결과는 Figure 14 a,b에서 보여주는 바와 같다. 봉우리의 분리능과 모양이 Figure 11의 농약표준물의 결과와 같았다.

쌀과 콩의 농약 첨가법에 의한 3회 실험한 농약별 평균회수율, 그의 상대 표준편차 및 검출한계는 Table 12와 같다. 쌀의 결과에서 농약의 평균 회수율은 83%(diazinon과 captafol)에서 101%(phenthoate)였고, 그의 상대 표준편차 범위는 0.5%(*o,p'*-DDT)에서 7.2%(*o,p'*-DDE)였다. 또한 각 농약의 검출 한계는 0.002 ppm(α -BHC등)에서 0.05 ppm(carbaryl 등) 범위였다.

Table 12. Recovery(%) and detection limits of 25 pesticides added to crops (n=3)

Pesticides	Added (μ g)	Rice			Soy bean		
		I	II	III	I	II	III
Isoprocarb	17.3	95	3.7	0.05	81	3.6	0.3
Dimethoate	5.96	105	2.8	0.01	101	2.1	0.03
α -BHC	2.28	102	2.8	0.002	88	1.4	0.01
β -BHC	5.00	91	0.8	0.01	92	1.8	0.04
γ -BHC	2.46	95	2.5	0.002	96	2.8	0.01
Diazinon	4.72	83	1.5	0.01	52	8.6	0.05
Carbaryl	22.6	100	2.6	0.05	102	4.4	0.3
Fenitrothion	4.00	95	2.2	0.005	96	3.3	0.03
Malathion	5.88	91	3.8	0.02	69	7.2	0.08
Fenthion	5.88	89	4.1	0.008	100	3.0	0.04
Parathion	5.44	86	1.2	0.007	91	1.2	0.04
Aldrin	5.36	87	4.3	0.006	84	2.0	0.03
Captan	12.7	85	3.7	0.02	85	0.6	0.07
Phenthoate	22.4	101	4.6	0.03	86	3.6	0.02
<i>o,p'</i> -DDE	5.28	100	7.2	0.007	89	4.4	0.04
<i>p,p'</i> -DDE	5.32	97	2.7	0.007	84	0.9	0.04
<i>o,p'</i> -DDD	4.16	97	5.0	0.01	91	1.9	0.05
Dieldrin	5.20	96	3.3	0.006	89	1.5	0.03
<i>m,p'</i> -DDD	4.96	97	2.6	0.01	92	3.2	0.05
Endrin	4.56	99	2.4	0.01	92	2.3	0.05
<i>p,p'</i> -DDD	4.72	97	2.6	0.01	90	3.2	0.05
<i>o,p'</i> -DDT	4.64	93	0.5	0.01	87	1.6	0.05
<i>p,p'</i> -DDT	4.76	92	2.2	0.01	87	1.6	0.05
Captafol	12.2	83	0.7	0.03	73	1.6	0.01
EPN	4.84	96	1.8	0.02	91	1.0	0.08

I: Average recovery(%), II; Coefficient of Variation (%), III; Detection limit(ppm).

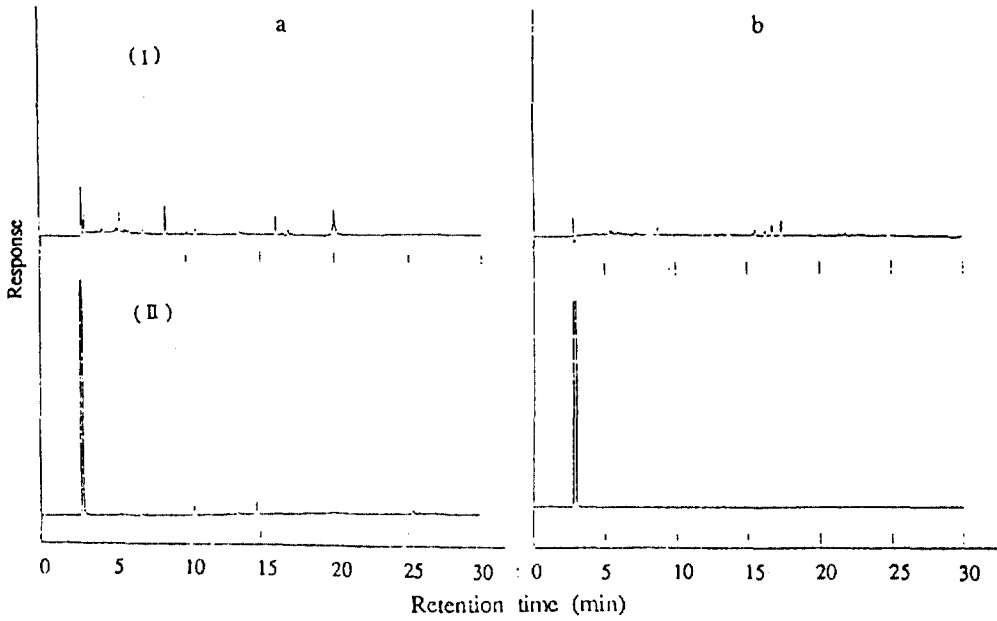


Figure 13. Dual ECD (I) and NPD(II) chromatograms of a, Controlled rice extract and b, Controlled soy bean extract.

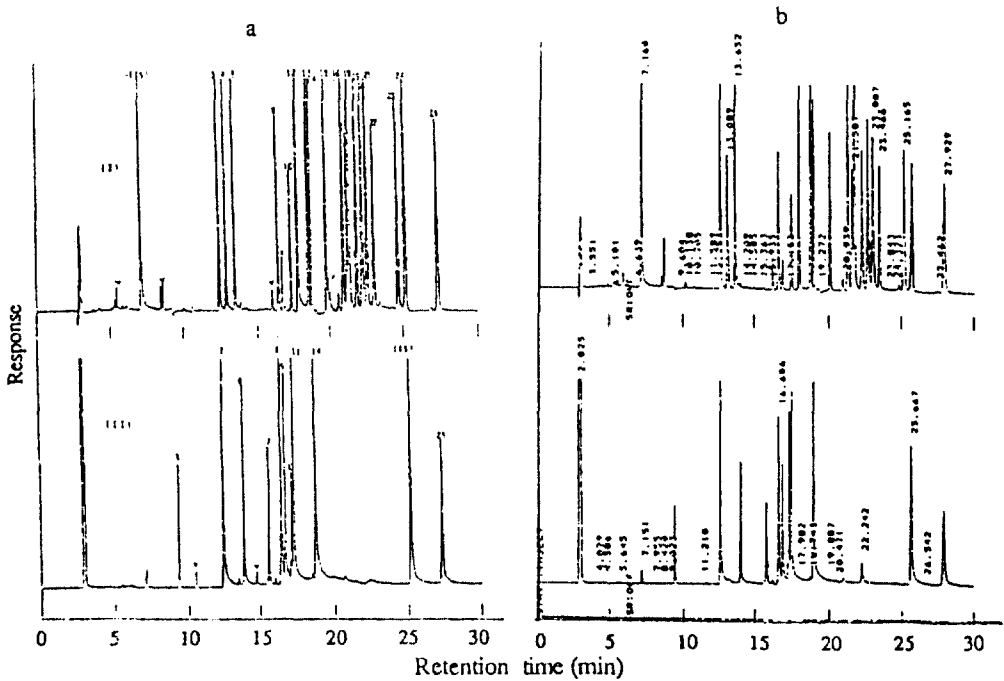


Figure 14. Dual ECD(I) and NPD(II) chromatograms of a, Rice extract and b, Soy bean extract added with pesticides. Peak Identity; same as Figure 16.

콩의 결과에서 농약의 평균 회수율은 diazinon의 52%와 malathion의 69% 및 captafol의 73%를 제외하면 81%(isoprocarb) 이상이었고, 그의 상대표준편차 범위는 0.6%(captan)에서 8.6%(diazinon)였고, 검출한계는 0.01 ppm(α -BHC 등)에서 0.3 ppm(carbaryl 등) 범위였다.

Ambrus 등의 보고에 의하면² 미지 농약의 신속한 검색법에서 농약별 잔류 허용치 분석결과에서 30% 이상의 농약회수율이 허용되고 정량분석법에서는 회수율이 70~80% 이상이 되어야 하고 상대표준편차는 10% 정도가 되어야 만족스럽다고 보고하였다.

본 연구의 결과를 살펴보면 쌀의 경우 농약회수율은 83% 이상이고, 콩의 경우 3종의 농약을 제외하면 회수율이 81% 이상이었고, 두 경우 상대표준편차가 8.6% 이하였다.

농작물별 각 농약의 검출한계를 살펴보면 우리나라 식품공전의 농작물 중 농약잔류허용기준은 농약과 농작물에 따라 다르나 0.005~5.0 ppm인데 본 실험에서의 검출한계는 0.002~0.3 ppm이었다.

참고문헌

1. H. S. Hertz, W. E. May, S. A. Wise and S. N. Chesler, *Anal. Chem.*, **50**, 428A(1978).
2. A. Amburs and H-P. Thier, *Pure and Appl. Chem.*, **58**, 1035(1986).
3. "Official Methods of Analysis of the A.O.A.C.", 14th Ed., S. Williams, Ed., A.O.A.C., Inc., Virginia, U.S.A., 1984.
4. C. F. Poole and S. A. Schuette, "Contemporary Practice of Chromatography", Elsevier Science Publisher, 1984.
5. W. H. Horwitz, *et al.*, *J. Assoc., Offic. Anal. Chem.*, **63**, 1344(1980).
6. L. H. Keith and W. A. Telliand, *Environmental Science and Technology*, **13**, 416 and 534(1979).
7. S. Goto and S. Kato, "Analytical Methods of Pesticide Residue", Soft Science, Inc., 1980.
8. 한국식품공업협회, "식품공전", 1989.
9. F. I. Onuska, R. D. Thomson, *Chromatogra. Rev.*, **6**, *Spectr-Physics*, p.1(1980/1981).
10. B. C. Ripley, H. E. Brann, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 1084(1983).
11. Blaha, Jackson, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **68**, No. 65, 1095(1985).