

## 초임계 이산화탄소에 의한 어류조직 중 유기인계 농약의 첨가회수율

임상빈 · 좌미경  
제주대학교 식품공학과

### Extraction Efficiencies of Organophosphorus Pesticides Spiked in Fish Tissues by Supercritical Carbon Dioxide

Sangbin Lim and Mi-Kyung Jwa

Department of Food Science and Technology, Cheju National University

#### Abstract

Fish tissues were spiked with organophosphorus pesticides (OPPs), mixed with a celite as a drying agent, and dynamically extracted with pure CO<sub>2</sub> or modified CO<sub>2</sub> for 10 min at different extraction temperatures, pressures and CO<sub>2</sub> flow rates. Recoveries of OPPs spiked in jacobever increased with the decrease of extraction temperature and pressure, and decreased with the increase of CO<sub>2</sub> flow rates. Modified CO<sub>2</sub> extractions with 10% methylene chloride showed a slight increase in the recoveries over pure CO<sub>2</sub> extraction. Quantity of fish tissues had great effect on their extraction efficiencies. Recoveries of OPPs were 66.7~86.3% for jacobever, 56.2~79.2% for yellow tail, 57.6~77.8% for blanquillo, 84.2~96.3% for sardine, 74.6~83.6% for mackerel. Application of supercritical carbon dioxide extraction offers an attractive alternative to the use of organic solvents for extraction of pesticide residues from fish tissues.

Key words: supercritical carbon dioxide extraction, organophosphorus pesticides, modifier, fish tissues.

## 서 론

지금까지 환경오염물질로부터 잔류농약을 분석하는 과정은 주로 유기용매 추출에 의하여 행하여 왔는데, 이 방법은 시간이 많이 걸리며, 고순도의 유기용매를 사용하므로 비용이 많이 소요되며, 사용 후 상당량의 폐독성 유기용매를 남기게 된다. 이의 해결책으로 최근에는 생물학적·환경적 시료로부터 농약을 추출하는 방법으로 저렴하고, 신속, 간편한 초임계유체 추출법이 많이 시도되고 있다<sup>(1)</sup>.

초임계유체 추출법은 전통적인 유기용매 추출법에 비하여 높은 추출효율, 빠른 추출속도, 높은 선택도 그리고 온라인 분석공정 등 많은 장점을 가지고 있다. 초임계유체로는 이산화탄소가 많이 사용되는데, 그 이유는 임계온도가 31.3°C로 낮은 편이고, 무화염성, 무독성, 가격의 저렴성 때문이다. 또한 초임계 이산화탄소의 용해력을 변화시키기 위해서는 methanol과 같

은 보조용매를 첨가할 수도 있다<sup>(2)</sup>.

최근에 초임계유체 추출법을 이용하여 환경오염물질로부터 잔류농약을 추출하여 왔다. 잔류농약과 그 대사산물들은 환경 중에 미량으로 존재할 수 있는 유기화합물 중에 중요한 부류이다. 유기인계 농약은 잔류독성이 높아 포유동물과 곤충에서 acetylcholinesterase의 활성저해로 신경독성을 나타내는 것으로 알려져 있으며<sup>(3)</sup>, 그 중 diazinon, methidathion, fenitrothion, parathion, phenthoate 등이 최근 농산물에서 검출되고 있다. Lopez-Avila 등<sup>(4)</sup>은 모래로부터 25종의 유기인계 농약을 초임계 이산화탄소와 보조용매로 acetone을 사용하여 추출하였다. Campbell 등<sup>(5)</sup>은 밀로부터 유기인계 농약을 순수 이산화탄소로 추출하였을 때 50°C/30 MPa와 100°C/40 MPa에서 첨가회수율은 각각 56.4%와 64.3%인 반면 보조용매로 2% methanol을 첨가하여 추출하였을 때는 그 회수율이 98%였다고 보고하였다.

본 연구에서는 현행의 유기용매 추출방법을 대체할 신속, 간편, 값싼 추출방법의 개발을 목표로, 자연산 어류(옥돔, 고등어, 정어리)와 양식산 어류(방어, 조피

Corresponding author: Sangbin Lim, Department of Food Science and Technology, Cheju National University, #1 Aradong, Cheju 690-756, Korea

불락)에 5종의 유기인계 농약 표준용액을 첨가하여, 추출온도와 압력별, 이산화탄소 유속별, 보조용매 종류별, 어류 시료량별, 어류 종류별로 초임계 이산화탄소를 이용하여 첨가회수율을 측정하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

양식산 조피볼락(*Sebastes schlegeli*)은 애월소재 가두리 양식장에서, 양식산 방어(*Seriola quinqueradiata*)는 시장에서, 자연산 옥돔(*Branchiostegus japonicus*)과 고등어(*Scomber japonicus*)는 시장에서, 자연산 정어리(*Sardinops melanosticta*)는 성산수협에서 구입하여 가식부만 분리한 후 Waring blender로 갈아서  $-20^{\circ}\text{C}$ 의 냉동고에 보관하면서 시료로 사용하였다. 어류조직에 첨가한 유기인계 농약 표준품으로서는 diazinon, methidathion, fenitrothion, parathion, phenthoate (Chem Service, West Chester, PA)를, 흡수제로는 celite (Shinyo Pure Chemicals, Co., Ltd)를, 분리조 용매로는 acetone (Wako Pure Chemical Industries, Ltd)을 사용하였다.

### 초임계유체 추출

유기인계 농약의 추출은 Isco 3560 SFE 시스템 (Lincoln, WE)에 의하여 행하여 졌는데, 액체  $\text{CO}_2$ 는 Isco Model 100D, 보조용매는 Isco Model 260D 실린지 펌프로 주입하였다. 두 액체는 혼합되어진 후 초임계 상태로 전이되는 가열된 추출조로 이송되었다. 추출조의 용적은 9 mL 였다. 초임계유체의 유속은  $80^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 restrictor에 의해 1.0 mL/min으로 조절되었고, 추출시간은 10분이었다. 시료 포집은 약  $0^{\circ}\text{C}$ 에서 3 mL의 acetone으로 채워진  $20 \times 125$  mm (25 mL)의 유리시험관에 capillary outlet을 잠긴 상태에서 행하였다. 추출이 끝난 후 포집조내의 추출물은 acetone으로 10 mL 정용하여 GC 분석하였다.

추출조건으로 추출온도별( $40, 50, 60, 70^{\circ}\text{C}$ ), 추출압력별(10.3, 17.2, 24.1, 31.0 MPa),  $\text{CO}_2$  유속별(1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mL/min), 보조용매별(methanol, acetone, methylene chloride), 어류 시료량별(0.5, 1.0, 2.0 g), 어류종류별(조피볼락, 옥돔, 방어, 정어리, 고등어)로 첨가회수율을 측정하였다.

### 첨가회수율

유기인계 표준용액을 어류조직에 첨가하여 첨가회수율을 측정하였다. 즉 농약 표준용액(diazinon 24.4 ppm, methidathion 26.0 ppm, fenitrothion 28.0 ppm,

parathion 28.0 ppm, phenthoate 26.9 ppm) 0.5 mL을 생체시료 2 g에 가하여 혼합한 후 celite 1.5 g를 가하여 혼합하여 추출조에 충전한 후 실험조건별로 초임계 이산화탄소로 추출하여 GC 분석한 후 첨가회수율을 측정하였다. 또한 초임계 이산화탄소에 대하여 보조용매를 10% (v/v)되게 첨가하여 보조용매 효과를 측정하였다. 모든 실험은 2~3회 반복 시행하였다.

### 농약 분석

추출물 중의 농약 분석은 GC (Hewlett-Packard 6890, Avondale, PA)에 의하였으며, column은 SPB-1 capillary ( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm i.d.}$ , Supelco)를 사용하였고, column 온도는  $180^{\circ}\text{C}$ 에서 2분간 유지한 다음  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로  $280^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 높여 1분간 유지하였다. 검출기는 NPD를 사용하였고, 검출기와 주입구의 온도는 각각  $280^{\circ}\text{C}$ 와  $250^{\circ}\text{C}$ 였다. 운반기체로서 질소가스의 유속은 1.0 mL/min 였고, split ratio를 15:1로 주입하였다.

## 결과 및 고찰

### 추출온도에 따른 첨가회수율

조피볼락 2 g에 유기인계 농약 표준용액을 0.5 mL 첨가한 후 흡수제인 celite를 1.5 g 첨가하여 잘 혼합하여 추출압력 10.3 MPa에서 추출온도별로 초임계 이산화탄소만으로 추출한 결과는 Fig. 1과 같았다. 추출온도  $40, 50, 60, 70^{\circ}\text{C}$ 에서 첨가회수율은 각각 66.1~83.6%, 52.3~62.3%, 48.8~58.3%, 32.9~48.7%로 추출온도의 증가에 따라 급격히 감소하였는데, 이는 높은 추출

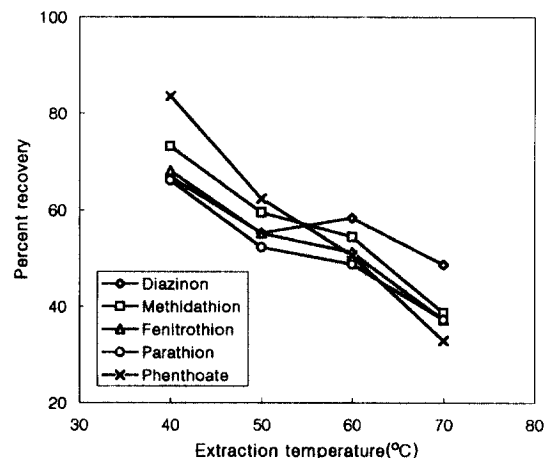


Fig. 1. Percent recoveries of organophosphorus pesticides spiked in fish tissue by supercritical  $\text{CO}_2$  with different extraction temperatures at 10.3 MPa.

온도에서 초임계 이산화탄소의 solvent power 감소 효과에 의한 것이다. 따라서 첨가회수율을 높이기 위해서는 추출온도를 낮게 유지하는 것이 바람직하였다.

**추출압력에 따른 첨가회수율**

조피볼락 2 g에 유기인계 농약 표준용액을 0.5 mL 첨가한 후 흡수제인 celite를 1.5 g 첨가하여 잘 혼합하여 추출온도 40°C에서 추출압력별로 초임계 이산화탄소만으로 추출한 결과는 Fig. 2와 같았다. 추출압력 10.3, 17.2, 24.1, 31.0 MPa에서 첨가회수율은 각각 66.1~83.6%, 55.3~79.0%, 52.5~78.2%, 51.7~78.2%로 추출압력의 증가에 따라 감소하였으며, 추출압력 17.2 MPa 이상에서는 그 감소 폭이 적었다. 추출압력이 증가하면 초임계 이산화탄소의 solvent power가 증가하여 첨가회수율이 더 이상 증가할 것으로 예상하였으나 그렇지 않은 것으로 보아 낮은 첨가회수율은 용해도가 주요 요인이 아닌 것으로 추정된다.

유기인계 농약은 다음과 같이 세단계를 거쳐 이동한다. 즉 분석물질이 시료 매트릭스 표면으로부터 탈착, 초임계유체에 용해, 그리고 용해된 분자들이 전체용매에 확산되어 결국 추출조로부터 회수된다<sup>6)</sup>. 따라서 본 공정에서의 추출기작은 초기에 유기인계 농약이 빠른 속도로 추출되다가 후기에는 서서히 진행되는데, 후기의 추출기작은 확산현상에 의하여 좌우되는 것으로 추정된다<sup>7)</sup>. 즉 어류조직에 첨가된 유기인계 농약 중 일부는 단지 시료 표면에 코팅되어 추출초기에 용이하게 회수되지만 그 나머지는 시료 매트릭스 중에 접근이 용이하지 않은 위치에 흡착되어 추출이 용이하지 않았다. 이것으로 보아 높은 추출압

력은 농약에 대하여 충분한 용해능력을 제공하지만 analyte-matrix complex와 효율적으로 상호 작용하여 분석대상물질이 시료 매트릭스로부터 초임계유체 상으로 빠른 분배를 촉진하는 역할을 하지 못하고 있다. 따라서 낮은 첨가회수율은 용해도 때문이 아니고 오히려 시료 매트릭스로부터 초임계유체로의 물질전달력이 낮은데 그 원인이 있는 것으로 추정된다. Kashulines<sup>8)</sup>는 초임계유체에서 용질의 확산계수는 혼합물의 밀도에 반비례하여, 50°C에서 23.5와 47.6 MPa의 초임계 이산화탄소의 확산계수는 각각  $9.16 \times 10^{-9}$ 와  $7.04 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/sec로 추출압력의 감소에 따라 확산계수는 증가한다고 보고하였다.

**초임계 이산화탄소 유속에 따른 첨가회수율**

조피볼락 2 g에 유기인계 농약 표준용액을 0.5 mL 첨가한 후 흡수제인 celite를 1.5 g 첨가, 혼합하여 40°C/10.3 MPa에서 이산화탄소 유속별로 초임계 이산화탄소만으로 추출한 결과는 Fig. 3과 같았다. 초임계 이산화탄소의 유속 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mL/min에서 첨가회수율은 각각 66.1~83.6%, 60.5~79.1%, 58.4~82.6%, 54.6~81.2%로 유속의 증가에 따라 첨가회수율은 감소하였다.

초임계유체의 유속이 높으면 초임계유체와 시료 매트릭스 표면에서의 분석대상물질의 농도구배를 증가시키므로써 시료 매트릭스 표면을 통한 분석물질의 물질전달속도를 증가시켜 첨가회수율이 증가할 것으로 예상하였으나 그 반대로 유속을 증가시켰을 때 첨가회수율이 감소하였다. 그 이유는 시료 매트릭스로

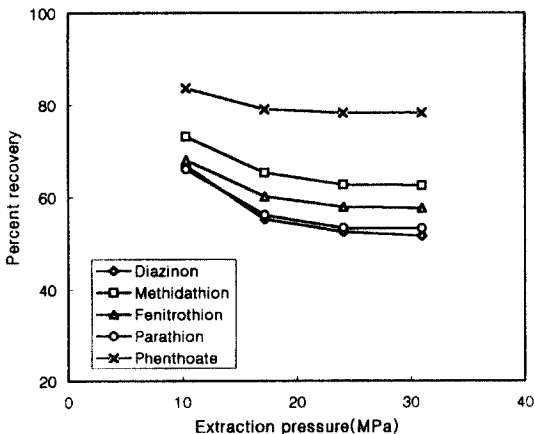


Fig. 2. Percent recoveries of organophosphorus pesticides spiked in fish tissue by supercritical CO<sub>2</sub> with different extraction pressures at 40°C.

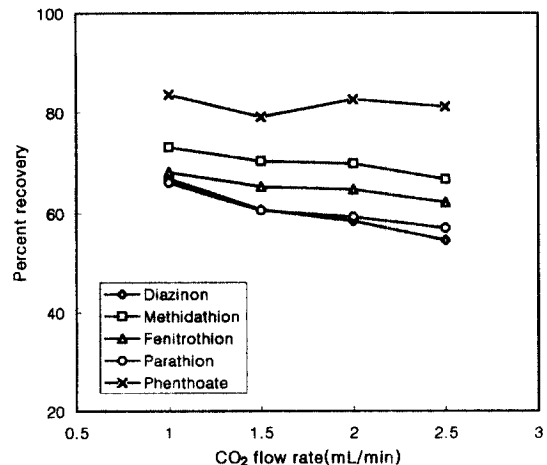


Fig. 3. Percent recoveries of organophosphorus pesticides spiked in fish tissue by supercritical CO<sub>2</sub> with different CO<sub>2</sub> flow rate at 40°C/10.3 MPa.

부터 분석대상물질의 확산속도는 크지 않는데 비하여 유속은 높으므로 물질전달을 위한 시간이 충분하지 않았기 때문인 것으로 추정된다. 첨가회수율이 저유속에서 높은 것으로 보아 어류조직으로부터 유기인계 농약의 추출속도는 용해도보다는 시료 매트릭스로부터 탈착과정에서의 반응속도에 의하여 지배받는 것으로 추정된다. 따라서 저유속에서 추출시간을 길게하여 어류조직에 강하게 결합되어 있는 유기인계 농약이 초임계 이산화탄소로 전이(이동)할 수 있도록 충분한 시간을 제공하는 것이 바람직하다<sup>(6,9)</sup>.

유속의 증가에 따라 첨가회수율이 낮은 또 다른 이유로는 높은 유속에서는 분석대상물질이 추출조로부터 분리조로의 전달이 빠르기 때문에 이산화탄소의 유속이 높으면 초기에 분리조에 포집된 성분들이 재취발되어 손실을 초래하기 때문일 가능성도 있다<sup>(10)</sup>.

#### 보조용매 종류에 따른 첨가회수율

유기인계 농약의 첨가회수율을 증가시키기 위하여 초임계 이산화탄소에 보조용매를 첨가하여 추출용매로 사용하였다. 즉 조피볼락 2 g에 유기인계 농약 표준용액을 0.5 mL 첨가한 후 흡수제인 celite를 1.5 g 첨가하여 잘 혼합하여 40°C/10.3 MPa에서 초임계 이산화탄소에 보조용매 종류별로 첨가하여 추출한 결과는 Fig. 4와 같았다. 보조용매 methanol, acetone, methylene chloride에서 첨가회수율은 각각 57.6~77.4%, 61.5~73.6%, 66.7~86.3%로 methylene chloride를 보조용매로 사용하였을 때 첨가회수율이 가장 높았다.

첨가회수율이 methanol, acetone, methylene chloride

순으로 높은 것으로 보아 보조용매의 극성이 낮을수록 첨가회수율은 증가하였다. 따라서 극성이 낮은 용매는 시료 중의 비극성 성분의 추출을 용이하게 하므로, 유기인계 농약은 비극성 성분에 강하게 흡착되어 있는 것으로 추정된다. 따라서 비극성이 더 높은 에테르나 헥산 등을 보조용매로 첨가하여 추출할 필요가 있다. 순수 초임계 이산화탄소만을 사용하였을 때의 추출기작은 물리적 과정에 의하지만 초임계 이산화탄소에 보조용매를 첨가하여 추출하였을 때는 화학적 과정에 의한다고 알려져 있다<sup>(5)</sup>.

한편 보조용매로 methylene chloride를 첨가하여 추출하였을 때 농약의 첨가회수율은 순수 초임계 이산화탄소만으로 추출하였을 때보다 그다지 크지 않았다. 그 이유는 후기의 추출기작은 확산현상에 의하여 좌우되는데, 보조용매가 시료 매트릭스의 구조를 변화시키지 않은 한, 초임계 이산화탄소에 보조용매를 첨가하더라도, 시료 매트릭스 중의 분석대상물질의 확산현상을 현저하게 변화시키지는 못하였고, 단순히 용해도 증가효과만 부여하였기 때문이다. 그러나 보조용매에 의하여 다소나마 첨가회수율이 증가하는 것은 초임계 이산화탄소의 극성 증가효과와 더불어 시료 매트릭스와 상호작용을 촉진하므로써 시료 매트릭스 활성부위에 대하여 분석물질과의 경쟁력을 증가시키기 때문인 것으로 추정된다<sup>(7)</sup>.

Mill 등<sup>(10)</sup>도 바다모래에 10종의 n-alkanes를 첨가하여 50°C/40 MPa에서 추출하였을 때, 보조용매로 methanol보다 methylene chloride의 경우 추출효율이 높았는데, 이는 n-alkanes 등이 methylene chloride에 대한 용해성이 높기 때문이며, 또한 methylene chloride는 분리조에서 포집효율에 도움을 주는 dense CO<sub>2</sub> mist 형성을 촉진하기 때문이라고 보고하였다.

한편 보조용매를 첨가하여 추출한 시료는 초임계 이산화탄소만으로 추출한 시료보다 초기에 분리되어 나오는 작은 피크들이 있는데, 그 이유는 극성인 보조용매를 추출용매로 사용하므로써 시료로부터 극성분자들이 추출되었기 때문이다. 비록 보조용매와 더불어 추출한 시료는 초임계 이산화탄소만으로 추출한 시료보다 더 많은 성분들이 추출되었지만 유기인계 농약의 정량에는 영향을 미치지 않았다.

#### 어류 시료량에 따른 첨가회수율

조피볼락 시료량별로 유기인계 농약 표준용액을 0.5 mL 첨가한 후 흡수제인 celite를 1.5 g 첨가하여 잘 혼합하여 40°C/10.3 MPa에서 초임계 이산화탄소와 보조용매로 methylene chloride를 사용하여 추출한 결과는

**Fig. 4. Percent recoveries of organophosphorus pesticides spiked in fish tissue by supercritical CO<sub>2</sub> with different cosolvents at 40°C/10.3 MPa.**

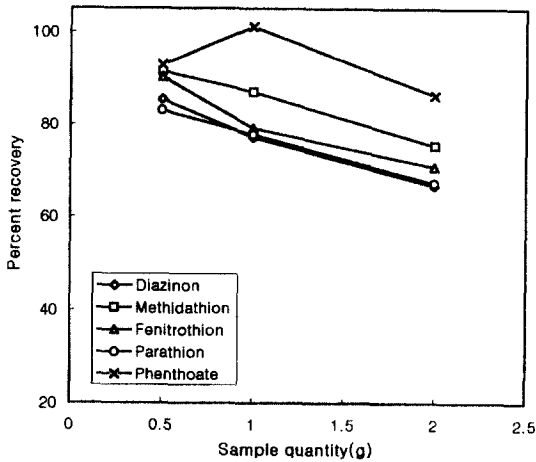


Fig. 5. Percent recoveries of organophosphorus pesticides spiked in fish tissue by supercritical CO<sub>2</sub> with different quantity of sample at 40°C/10.3 MPa.

Fig. 5와 같았다. 어류 시료량 0.5, 1, 2 g에서 첨가회수율은 각각 83.0~92.9%, 77.1~101.1%, 66.7~86.3%로 시료량이 적을수록 첨가회수율이 증가하였다. 이는 시료량이 적을수록 첨가한 농약 표준용액이 어류조직 표면에 단순히 코팅되어 용이하게 추출되었기 때문이다. 즉 시료 매트릭스가 일정한 활성부위를 가지고 있다고 가정할 경우, 시료량이 적으면 첨가된 표준용액 중 비교적 일부분이 활성부위에 강하게 결합되어 있고, 대부분은 약하게 결합되어 있어 추출이 용이하므로 첨가회수율이 증가한 것이다. 반면 시료량이 많을 때는 시료 매트릭스의 동일 활성부위에 강하게 흡착되는 농약은 전체에 비하여 높은 비중을 차지하므로 상대적으로 첨가회수율이 낮은 것이다<sup>(11)</sup>.

어류 종류별 첨가회수율

어류 종류별로 유기인계 농약을 0.5 mL 첨가한 후 흡수제인 celite를 1.5 g 첨가하여 잘 혼합하여 40°C/10.3 MPa에서 초임계 이산화탄소와 보조용매로 methylene chloride를 사용하여 추출한 결과는 Fig. 6과 같았다. 조피볼락, 방어, 옥돔, 정어리, 고등어에서 첨가회수율은 각각 66.7~86.3%, 56.2~79.2%, 57.6~77.8%, 84.2~96.3%, 74.6~83.6%로 정어리와 고등어의 첨가회수율이 조피볼락, 방어, 옥돔에 비하여 높았다. 조피볼락, 방어, 옥돔, 정어리, 고등어의 지방함량이 각각 2.2, 5.8, 3.7, 9.1, 10.4%인<sup>(12)</sup> 것으로 보아 지방함량이 높은 시료는 지방함량이 낮은 시료보다 첨가회수율이 높았다. Nam 등<sup>(13)</sup>은 생물체에서 친유성이 높은 분자들의 추출농축은 시료의 지방함량과 밀접한 관계가 있어서



Fig. 6. Percent recoveries of organophosphorus pesticides spiked in different fish tissues by supercritical CO<sub>2</sub> at 40°C/10.3 MPa.

친유성 유기성분의 추출효율은 생물체의 지방성분들의 추출효율에 달려있다고 보고하였다.

지방을 다량 함유하고 있는 시료는 초임계유체에 의하여 잔류농약을 추출할 때 지방산, 지방은 물론 스테롤과 같은 미량성분도 동시에 추출되므로 GC에 의하여 잔류농약을 분석할 때 방해작용을 초래하게 될 우려가 있다<sup>(14)</sup>. 그러나 본 연구에서는 GC 크로마토그램을 관찰한 결과 지방의 동시 추출로 인하여 유기인계 농약의 피크들 외에 몇 개의 작은 피크들이 관찰되었으나 유기인계 농약의 각 피크들의 정량에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

한편 본 연구는 어류에 농약을 인위적으로 첨가하여 추출한 경우인데, 실제 농약이 함유되어 있는 어류를 추출할 경우와는 추출기작이 다를 것으로 예측된다. 하지만 새로운 추출방법을 개발하는 경우에는 기지의 농도를 함유한 시료를 대상으로 하여야만이 회수율을 알 수 있고, 그에 근거하여 최적화할 수 밖에 없기 때문에 본 연구와 같은 연구 방법은 필요불가결한 것이다.

요 약

유기용매에 의한 잔류농약 추출방법을 대체할 신속, 간편, 값싼 방법의 개발을 목표로, 어류조직에 5종의 유기인계 농약 표준용액을 첨가하여, 추출온도와 압력별, 이산화탄소 유속별, 보조용매 종류별, 어류 시료량별, 어류 종류별로 초임계 이산화탄소를 이용하여 첨가회수율을 측정하였다. 조피볼락에 유기인계

농약 표준용액을 첨가한 후 흡수제로 celite를 혼합하여 초임계 이산화탄소로 추출하였을 때 첨가회수율은 추출온도와 추출압력이 낮을수록 증가하였고, 이산화탄소 유속이 높을수록 감소하였다. 보조용매 사용에 따른 회수율의 증가효과는 크지 않았으며, 사용한 보조용매로 methanol, acetone, methylene chloride 중 methylene chloride 10%와 더불어 추출하였을 때 첨가회수율이 가장 높았다. 어류 시료량이 적을수록 첨가회수율이 증가하였다. 조피볼락, 방어, 옥돔, 정어리, 고등어에서의 첨가회수율은 각각 66.7~86.3%, 56.2~79.2%, 57.6~77.8%, 84.2~96.3%, 74.6~83.6%로 지방함량이 높은 시료는 지방함량이 낮은 시료보다 첨가회수율이 높았다.

### 감사의 글

본 연구는 보건복지부에서 시행한 '96년도 보건의료기술연구개발사업비(HMP-96-F-1-0003)의 지원으로 수행된 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다. 또한 신진교수 연구기자재비(사업명: 과학기술교육분야 전문기술인력 양성사업)를 지원하여 주신 교육부에 깊은 감사를 드립니다.

### 문헌

- Lopez-Avila, V., Dodhiwala, N.S. and Beckert, W.F.: Supercritical fluid extraction and its application to environmental analysis. *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 468-476 (1990)
- Hawthorne, S.B.: Analytical-scale supercritical fluid extraction. *Anal. Chem.*, **63**, 633A-642A (1990)
- Lee, M.G. and Lee, S.R.: Reduction factors and risk assessment of organophosphorus pesticides in Korean foods (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**(2), 240-249 (1997)
- Lopez-Avila V., Becket, W.F., Billets, S.: The why and how of supercritical fluid extraction and its application to environmental analysis. In *Proceedings of the 5th Annual Waste Testing and Quality Assurance Symp.*, Washington, DC, Vol. 2, 2-23-2-86 (1989)
- Campbell, R.M., Meunier, D.M. and Cortes, H.J.: Supercritical fluid extraction of chlorpyrifos methyl from wheat at part-per-billion levels. *J. Microcolumn Sep.*, **1**(6), 302-308 (1989)
- Alexandrou, N., Lawrence, M.J. and Pawliszyn, J.: Cleanup of complex organic mixtures using supercritical fluids and selective adsorbents. *Anal. Chem.*, **64**, 301-311 (1992)
- Burford, M.D., Hawthorne, S.B. and Miller, D.J.: Extraction rates of spiked versus native PAHs from heterogeneous environmental samples using supercritical fluid extraction and sonication in methylene chloride. *Anal. Chem.*, **65**, 1497-1505 (1993)
- Kashulines, Jr. P.T.: Measurement of phase equilibria, viscosity and diffusion in lipid/supercritical CO<sub>2</sub> mixtures. *Ph. D. Dissertation*, Cornell Univ., Ithaca, NY (1992)
- Yang, Y., Gharaibeh, A., Hawthorne, S.B. and Miller, D. J.: Combined temperature/modifier effects on supercritical CO<sub>2</sub> extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples. *Anal. Chem.*, **67**, 641-646 (1995)
- Miller, D.J., Hawthorne, S.B. and McNally, M.E.P.: Solventless collection of analyte by rapid depressurization after static supercritical fluid extraction. *Anal. Chem.*, **65**, 1038-1042 (1993)
- Langenfeld, J.J., Hawthorne, S.B., Miller, D.J. and Pawliszyn, J.: Effects of temperature and pressure on supercritical fluid efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Anal. Chem.*, **65**, 338-344 (1993)
- National Rural Living Science Institute, R.D.A.: *Food Composition Table*. 5th ed., p.238-301 (1996)
- Nam, K.S., Kapila, S., Pieczonka, G., Clevenger, T.E., Yanders, A.F., Viswanath, D.S. and Mallu, B.: Supercritical extraction of hazardous chemicals from fish tissue, Tome 2, p. 743-750. In *Proceedings of the International Symp. on Supercrit. Fluids*. Perrut, M. (Ed.), Institute National Polytechnique de Lorraine, France (1988)
- France, J.E., King, J.W. and Snyder, J.M.: Supercritical fluid-based cleanup technique for the separation of organochlorine pesticides from fats. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1871-1874 (1991)

(1998년 6월 17일 접수)