

Gas-chromatography에 의한 食品中 殘留農藥의 分析

李興在 · 盧晶培

(Received April 9, 1974)

Heung Jae Lee, Chung Bai Ro: Determination Methods of Pesticide Residues in Foods by Gas-chromatography

우리나라는 勿論 世界各國은 食糧問題를 解決하기 위한 一環으로 農作物이 病虫害로 인하여 입는 損失을 最大限 防止하기 위하여 各種 農藥劑를 비롯하여 carbamate系, 抗生物質 및 最近에는 低毒性 農藥劑, 天敵生物 등의 研究開發에 注力하고 있으며 그 對象도 殺菌殺虫劑 뿐만 아니라 除草土壤, 消毒植物成長調整, 殺鼠, 落葉劑等 그 主成分種類만 해도 100餘種 以上이나 된다. 世界各國의 農藥使用量은 1967年度 FAO의 統計에 따르면 有効成分으로서 使用량이 年間 約 75萬噸이라고 하며 그中 28.4萬噸은 蘇聯을 除外한 西歐諸國, 27.6萬噸은 美國에서, 나머지 約2/3에 該當하는 19萬噸은 中國本土를 除外한 亞洲諸國에서 使用하는 것으로 되어 있다. 그러나 食糧生産에 絶對的으로 必要한 農藥이 大部分 人體에도 有毒한 金屬 및 有機化合物로 되어 있으며, 特히 DDT, γ -BHC等은 殘留성이 强하여 農作物에 吸收殘留되어 直接 또는 間接的으로 人體 및 家畜皮脂에 蓄積되어 健康에 害를 끼칠 우리가 發生하게 되었다. 實際로 急慢性中毒事例^{1,2)}가 數없이 發生하여 世界各國은 保健衛生 및 環境汚染對策에 重要한 課題로 取投하게 되었으며, 1961年 FAO와 WHO의 勸告로 各國은 本格的으로 이에 대한 研究에 主力하여 왔다. 食品中の 殘留하는 農藥의 量은 微量으로 存在하나 有機鹽素劑, 水銀劑와 같이 生體內에 蓄積作用을 갖고 있으므로 一生동안 攝取하는 食品인 點에서 無視할 수 없는 性格이므로 重要視하여 極微量痕跡이라도 追究하여 殘留值를 檢討할 必要性이 强要되었으며 이에 대한 研究 文獻도 相當數에 달하고 있다.

殘留農藥測定方法에 대한 歷史的考察

1938年 西瑞에서 開發된 DDT 로 인하여 1940年代부터 이에 대한 分析法研究가 시작되었으며 有機鹽素劑의 一般分析方法으로서는 全鹽素의 定量, 不安定 鹽素의 定量, 比色法 및 기타 物理的方法으로 分析하였다.

From the Department of Hygiene, National Institute of Health, Seoul, Korea.

즉 全鹽素의 定量法³⁻⁶⁾은 試料를 分解하여 無機形態로 還元하여 鹽素 ion을 滴定法으로 定量하는 方法이다.

不安全鹽素法⁷⁻⁹⁾은 BHC, DDT, TDE, methoxychloro等を alcohol性 alkali에서 鹽素一部를 遊離시켜 定量하는 方法이다.

比色法으로서는 Schechter-Haller法¹⁰⁾ Xanthidrol-Pyridine法¹¹⁻¹³⁾, Friedel-Crafts反應法¹⁴⁾, Charkin法¹⁵⁾, Wasicky法¹⁶⁾, Schechter法¹⁻¹⁸⁾, Armstrong法¹⁹⁾, Amine法²⁰⁾等を 들수 있으며 物理的方法으로서 polarograph法²¹⁻²³⁾, chromatograph法²⁴⁻²⁷⁾, Infra red spectrophotometer法²⁸⁾, UV-spectrophotometer法²⁹⁻³¹⁾等이 發表되어 있다. 그러나 이러한 方法으로서는 單一成分 및 몇개의 複合成分의 分離定量이 可能하나, 極微量分析 및 農藥混合物이 殘留한 加工食品 또는 植物試料에 대해서는 適合치 못하다. 이러한 問題點을 解決할 수 있는 方法으로서 gas-chromatography에 의한 方法이 開發되어진 것이다. Gas-chromatograph分析의 歷史的인 考察은 1952年 Oxford에서 戰後 最初로 IUPAC主催의 The International Congress에서 Analytical Chemistry에 관한 會議가 開催된 席上에서 James³²⁾는 gas-chromatograph에 대한 基礎理論을 發表하였는데 이때부터 gas-chromatograph를 本格的으로 開發시켜 지금은 分離分析하기 困難한 混合物質을 簡單한 操作으로 精密하게 分離定量할 수 있게 되어 이 分野에 대한 分析이 急速度로 發展하게 되었다. Gas-chromatograph이 農藥分野의 分析에 適用된 것은 1959年 Coulson^{33,34)}이 thermal conductive detector 및 microcoulometric gas-chromatograph에 의한 分析을 시도하였으며, 1958년에 Mc-Walliam,³⁵⁾ Lovelock³⁶⁾等은 FID 및 argon detector를 利用하여 分析한 바 있다. 그러나 1959년에 Lovelock³⁷⁾는 electron capture detector를 考案하자 이를 利用한 農藥分析이 發展하게 되었으며 드디어 1963년에 Wills³⁸⁾等은 non fatty foods의 殘留農藥分析法을 發表하여 現在의 AOAC法을 確立하는데 貢獻하게 되었다. 이로말미암아 GC, ECD를 利用한 極微量의 殘留農藥도 簡單精密하게 分析할 수 있을 뿐만 아니라 여러 種類의 農藥에 汚染된 檢體도 分離定量이 可能하게 되어 有機鹽素劑分析에 대한 文獻도 相當數에 이르고 있다. 또한 有機磷劑農藥의 分析³⁹⁾은 最近에 FPD란 特殊한 detector가 開發되어 殘留農藥分析에 획기적인 發展을 갖어오게 하였다.

殘留農藥分析

우리는 여러가지 環境汚染因子中에서 이에 관한 保健衛生上 問題를 解決하고자 食品中 殘留農藥의 消長 및 許容量基準設定의 基礎作業으로서 1968년부터 계속 사업으로 殘留量測定을 하여왔다. 금번 electron capture detector로 野菜中 殘留한 有機鹽素劑를 AOAC法⁴⁰⁾과 最近 日本에서의 公定法으로서 確立된 方法에 대하여 2%QF-1, 2% DEGS-0.5% H_3PO_4 , 2% OV-17의 液相 column을 中心으로 比較하여 recovery test를 한바 Table 1과 같은 結果를

Table I—Recoveries of organochloride pesticides in chinese cabbage by the method of Japan and of the AOAC

(unit: %)

Pesticides Amount adding Methods	r-BHC		Aldrin		pp-DDT		Dieldrin	
	2		3		5		3	
	J	AOAC	J	AOAC	J	AOAC	J	AOAC
Chinese cabbage	87.9	97.3	80.5	93.7	87.5	93.2	90.5	93.2
	97.7	95.2	82.2	95.8	95.7	95.8	95.7	90.5
	96.5	90.3	93.7	92.7	82.8	97.2	91.8	89.7
	86.5	99.0	90.5	85.7	80.5	92.3	8.48	95.0
	84.5	97.3	88.3	99.7	90.7	89.7	90.9	90.7
Mean	90.6	95.5	87.0	93.4	87.4	93.6	91.5	91.8

J: Japanese official method.

얻었다.

여기서 兩方法을 比較하여 볼 때 日本公定法이 AOAC法보다 回收率이 저조함을 느꼈으나 ECD에 의한 分析은 그 操作上 高度의 技術이 要하는 것으로서 20%까지 減量하는 경우도 있어 試驗方法에 대한 改善研究 및 操作上 諸問題를 더 研究檢討할 必要가 있다고 본다.

分析上的 留意事項

檢體의 前處理—檢體를 前處理하여 얻은 試料를 바로 取하여 分析하는 것이 要望된다. 多量의 試料를 前處理하기에는 復雜하고 時間이 要하여 결국 冷藏庫等에서 長時間 保管케 되는데 이런 경우는 含量의 損失差等を 檢討할 必要가 있으므로 避하는 것이 좋다.

抽 出—抽出操作에 있어서 各 農作物마다 多少 方法이 다르다. 즉AOAC法⁴⁰⁾에서는 純成分量에 따라 量을 조절하여 acetonitrile로 抽出하게 되어있으며, 日本公定法⁴¹⁾에서는 澱粉量이 많은 農産物에 對하여서는 acetone과 n-hexane의 混合液으로 추출하고 一般野菜類에 對해서는 n-hexane 또는 benzene으로 抽出하는 方法도 擇하고 있어 이에 對한 長短點을 檢討할 必要性이 있다. 또한 無水 Na₂SO₄를 加하여 脫水시킬때 1時間以上 放置함에 있어 農藥의 吸着으로 因한 損失, 水分除去에 必要한 量 및 適切한 放置時間等에 對해 檢討할 必要가 있다고 본다.

精 製 法—精製法에 있어서 florisil의 活性時 溫度 및 時間 또는 florisil의 充慎量 및 glass column의 크기에 대한 問題, 流出溶媒의 선택 等에 대한 問題와 他吸着劑의 選擇等を 檢討해야할 必要性이 있다고 본다.

濃 縮—農藥은 대부분이 低溫揮發性物質이므로 普通蒸留法으로는 損失되므로 Kuderna-Danish濃縮器 같은 特殊한 裝置를 使用해야 한다.

定 量—ECD는 다른 detector보다 感도가 높은 反面에 汚染에 對해서도 예민하므로 계속적인 作業時 再現性維持에 細心한 神經을 써야 한다. 그러므로 分析時에는 그때그때 檢量線을 作成하여야 하며 感도가 좋지 않을 때는 檢液과 標準液을 교차해 가면서 檢量線을 作成할 必要가 있다. 또는 每試料에서 유래되는 親電子性物質等이 農藥 peak가 一致 또는 서로 다른 農藥과 peak가 一致하는 等으로 計測에 錯誤을 招來할 憂慮가 있으므로 分離能이 좋은 column을 擇할 것과 적어도 2個以上の column을 使用하여 比較하면서 同定해야 한다. 感도가 極히 좋지 않을 때는 5% KOH methanol溶液으로 ECD를 洗滌해야 한다. 以上과 같이 ECD에 依한 分析은 column選擇, 檢量線作成, ECD汚染에 對한 措置, 試料注入時의 量의 調節 等を 留意해야 한다.

殘留農藥分析과 Column의 選擇—現在 有機鹽業系農藥의 分析用 column으로서는 主로 SE-30, DC-11, DC-200· 같은 無極性液相과 QF-1, Epon 1001, DEGS, OV-17과 같은 極性液相 및 兩者 混合液相의 3種으로 大別할 수 있다⁴⁷⁾. Harris⁴⁸⁾, Saha⁴⁹⁾, Chiba⁵⁰⁾等은 DC-11, SE-30, QF-1, DC-200等의 單一液相 및 이를 混合하여 使用했으며 Thompson^{51,52)}은 4個의 單一液相(3% DV-1, 10% DC-200, 3% DEGS, 5% QF-1)과 4個의 混合液相(2% OV-1/3% QF-1, 4% SE-30/6% QF-1, 5% DC-200/7.5% QF-1, 1.5% OV-17/1.95% QF-1)에 對하여 檢討하였으며 鈴木⁵³⁾等은 OV-1以外 15種의 液相 column에 對한 檢討을 한바 있다. 以上과 같이 여러가지 液相 column에 對하여 研究한바 있으나 新農藥의 開發로 인하여 複合農藥의 殘留등으로 分離能이 좋은 column의 開發이 앞으로 더욱 더 要求되고 있다.

Gas-chromatograph 機器操作上 留意點—機器마다 그 操作方法이 多少 다르나 普偏的으로 누구나 처음 機器를 움직일려고 할때 操作上 留意할事項을 몇가지만 紹介하고자 한다.

機器室은 室溫을 維持하여야 함은 基本事項이며, 特히 高溫多濕한 夏節期는 甚한 外部의 溫度差로 機器의 性能調節이 잘 안되는 경우가 있어 이點을 留意할 必要가 있다. Gas-chromatograph機器에 使用되는 carrier gas는 純粹한 것을 使用해야 한다. Carrier gas로서는 主로 nitrogen gas를 쓰는데 多幸히도 國內에서 購入할 수 있으므로 安心하여도 된다. Column aging操作에서는 限界溫度보다 10~20°C 낮은 溫度에서 24~72時間동안 充分히 aging하여야 한다. 만일 充分치 않으면 分析時 column溫度에서 異物質이 蒸發하여 detector를 汚染시킬 우려가 있다. 이때 carrier gas는 detector를 통과하지 말고 外部로 배출해야 한다. 다음 실제 操作에서 注入口溫度는 column溫度 보다 20~30° 높아야 하며 detector온도는 column溫度 및 注入溫度보다. 높은 것이 바람직하다. 多量檢體注入으로 因한 汚染으로 noise가 甚하고 感도가 떨어졌을 때에는 各溫度條件을 30~40° 높여 24時間 aging detector하므로써 汚染物質을 多少除去할 수 있다. 그래도 感도가 나쁠 때는 detector를 分解洗滌하여야 한다.

끝으로 殘留農藥分析에 있어서 가능하면 한 detector만 使用할 수 있도록 獨立된 機器를 購入할 것을 권하고싶다.

이상과 같이 gas-chromatography에 의한 分析은 高度의 技術과 經驗 및 試驗方法의 改善研究 등이 이루어진 것으로서 分野의 發展을 期할 수 있으리라 生覺한다.

文 獻

1. B. E. Conley, *J. Am. Med. Assoc.*, **163**, 1338 (1957)
2. *Arch. Ind. Hyg. Occupational Med.*, **13**, 120 (1956)
3. R. R. Umhoefer, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 383 (1943)
4. R. H. Carter, *et al.*, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **29**, 112 (1946)
5. E. J. Agazzi, *et al.*, *Anal. Chem.*, **25**, 237 (1953)
6. *Official methods of Analysis, Asso. of Offic. Agr. Chemists 8th Ed.*, **53**, 79 (1955)
7. F. A. Gumther, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **7**, 149 (1945)
8. J. D., Judah, *Biochem. J.*, **45**, 60 (1949)
9. S. J. Cristol, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1494 (1945)
10. M. S. Schechter, H.L., Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2129 (1944)
11. H. S. Jr. Stiff, *et al. Science*, **101**, 440 (1945)
12. J. E. Fahey, *et al.*, *Anal. Chem.*, **23**, 81 26 (1851)
13. H. V. Claborn, *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists*, **29**, 330 (1946)
14. E. L. Bailes, *et al.*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 438 (1945)
15. S. W. Chai Kin, *Ibid.*, **18**, 272 (1946)
16. R. Wasicky, *Chem. Abstr.* **42**, 3125 (1948)
17. M. S. Schechter, *et al.*, *Anal. Chem.*, **24**, 544 (1952)
18. A. K. Klein, *T. Assoc. Offic. Anal. Chemists*, **37**, 567 (1954)
19. G. Armstrong, *et al.*, *Ann. Appl. Biol.*, **38**, 555 (1951)
20. W. F. Phillips, *Anal. Chem.*, **24**, 1976 (1952)
21. 鈴木, 中島, *防虫科學*, **10**, 31 (1948)
22. G. B., *et al. Nature*, **161**, 439 (1948)
23. G. Dragt, *Anal. Chem.*, **20**, 737 (1948)
24. H. F. Beckman, *Anal. Chem.*, **26**, 922 (1954)
25. L. C. Mitchell, *et al.*, *J. Assoc. Offic. Chemists*, **36**, 553 (1953)
26. J. G. Gage, *Biochem. J.*, **54**, 426 (1953)
27. 小池, *應用昆蟲*, **9**, 77 (1953)
28. J. R. Downing, *et al.*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 470 (1945)
29. T. H. Harris, *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists*, **32**, 684 (1949)
30. H. F. Beckman, *Anal. Chem.*, **26**, 922 (1954)
31. L. C. Mitchell, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **37**, 530 (1954)
32. A. T. Jams, *et al.*, *Analyst*, **77**, 915 (1952)
33. D. M. Coulson, *et al.*, *J. Agr. Food Chem.*, **7**, 250 (1959)
34. D. M. Coulson, *et al.*, **8**, 399 (1960)
35. I. G. McWilliam, *et al.*, *Nature*, **182**, 760 (1958)
36. J. E. Lovelock, *et al.*, *J. Chromatography*, **1**, 35 (1958)
37. J. E. Lovelock, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 431 (1960)

38. P. A. Mills, *et al.* *J., Assoc. Anal. Chemists*, **46**, 186 (1963)
39. M. C. Bowman, *et al.*, *ibid.* **54**, 1086 (1971)
40. *Official Methods of Analysis of the AOAC*. 11th. Ed. (1970)
41. 日本官報(號外 第71號), May 31, 1973
42. 武田明治, 田邊弘也, 衛生試驗所報告. **89**, 34 (1971)
43. B. Versino, M.-TH., *et al.*, *J. Assoc. Qffic. Anal. Chemists*, **54**, 147 (1971)
44. P. A. Mills, *et al.*, *ibid.*, **55**, 39 (1972)
45. E. T. Hall, *ibid.*, **54**, 1349 (1971)
46. P. A. Mills, *et al.*, *ib.*, **55**, 39 (1972)
47. G. Zweigand, J. Sherma, "Analytical Methods for Pesticides. Plant Growth Regulators" Vol. VI, Academic Press, New York, 1972. p-132
48. C. R. Harris, *et al.*, *ibid.*, **15**, 205 (1967)
49. M. Chiba, *et al.*, *ib id.*, **15**, 916 (1968)
50. J. F. Thompson, *et al.*, *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists*, **52**, 1251 (1969)
51. J. F. Thompson, *et al.*, *ibid.*, **52**, 1263 (1969)
52. 鈴木學, 大和康博等, 日本農藝化學會誌, **47**, 1 (1973)