

쌀과 콩 중 규제잔류 농약의 동시분석에 관한 연구

金宅濶[†] · 魚淵愚 · 李奉成

한국과학기술연구원 화학분석실

(1991. 5. 6 접수)

A Study on the Simultaneous Analysis of Regulated Pesticides Residues from Rice and Soy Bean

Taek-Jae Kim[†], Yun-Woo Eo, and Jae-Seong Rhee

Chemical Analysis Laboratory, Korea Institute of Science and Technology,

Seoul 130-650, Korea

(Received May 6, 1991)

요 약. 국내에서 현재 규제되고 있는 농약에 대해 신속, 간단한 동시분석법이 연구되었다. 시료는 아세톤과 메탄올로 추출하고 물을 가한 다음, CH_2Cl_2 로 분배시킨다. 추출물은 Bio-Beads S-X3 컬럼에서 cyclohexane-methylene chloride의 용출액 11 ml를 받아 불순물을 분리, 제거하고 ECD/NPD가 병렬되게 BP-1 (methyl silicone) 모세관 컬럼에 연결된 기체 크로마토그래피로 분석한다. 농약 첨가에 의한 평균 회수율은 쌀에서 83% 이상이었으며, 콩에서 3종 농약을 제외하면 81% 이상이었다. 검출한계는 쌀에서 0.002 ppm(α -BHC 등)~0.05 ppm(carbaryl 등) 범위였고, 콩에서 0.01 ppm(α -BHC 등)~0.3 ppm(carbaryl 등) 이었다.

ABSTRACT. The simultaneous determination method which simply determined regulated pesticides was investigated. Sample was extracted with acetone-methanol and partitioned with methylene chloride after addition of saturated NaCl solution. Extract was purified by Bio-Beads S-X3 column using cyclohexane-methylene chloride (1:1) as eluate. The determination of pesticides was performed by BP-1 capillary column gas chromatography using ECD and NPD. The average recoveries of pesticides in rice and soy bean were over 83% and 81%, respectively. It was possible to detect pesticides in rice up to 0.002 ppm by α -BHC and up to 0.05 ppm by carbaryl and in soy bean up to 0.01 ppm by α -BHC and up to 0.3 ppm by carbaryl.

서 론

농약은 농업생산물의 양적 증대, 질적 향상 및 노동력을 절감하기 위해 사용해야 할 중요한 농업 자재 중의 하나이다. 방제용으로 현재 467종 농약이 국내에서 고시, 사용되고 있으며 주성분량으로 약 22,000 M/T 정도가 된다.

현행 우리나라 식품의 규격 및 기준인 식품공정¹ 중 28종 농산물의 농약잔류허용 기준에서 유기염소계 7종, 유기인계 8종과 카바메이트계 2종이 있다 (Fig. 1). 그러나 공정분석법에서는 유기염소계, 유기인계 및 카바메이트계 별로 그리고 유지방 함량 별로 구분해서 용매추출, 액체-액체 분배, 관 흡착제

및 정성, 정량과정이 다르다.

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

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

실 험

시약과 표준품

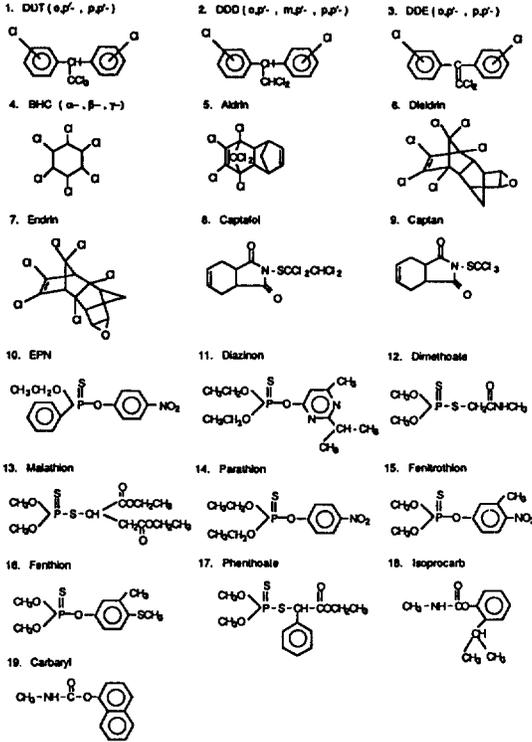


Fig. 1. Chemical structures of pesticides.

사용된 acetone, methanol, ethyl acetate, ethyl ether, petroleum ether, hexane, methylene chloride, cyclohexane은 J. T. Baker제(U.S.A.)의 잔류 농약용이었고 불은 탈염중류수를 사용하였다.

NaCl과 무수 Na₂SO₄는 Kanto Chemical Co.제(Japan)로서 특급시약용이고, Bio-Beads S-X3는 Bio Rad Laboratory제(U.S.A.)로 200~400 메쉬이고 cyclohexane-methylene chloride(1:1) 용매에 24시간 평운시킨 후에 사용하였다.

표준물로 사용된 25종 농약은 Chem. Service Co. 제(U.S.A.)와 국립농자재검사소(한국)에서 제공받았고, 그 순도는 98% 이상이었다. 내부 표준물로서 triphenyl phosphate는 Merck Co.제(W. Germany)이고 2,4-dichloro nitrobenzene은 Tokyo Kasei Chem. Co.(Japan)의 특급시약을 사용하였다.

분석기기 및 장치

GC는 Varian Vista 6000/6500형(U.S.A.)으로써 on-column injector를 설치 사용하였고, 검출기는 Varian사제로써 thermionic specific detector(TSD

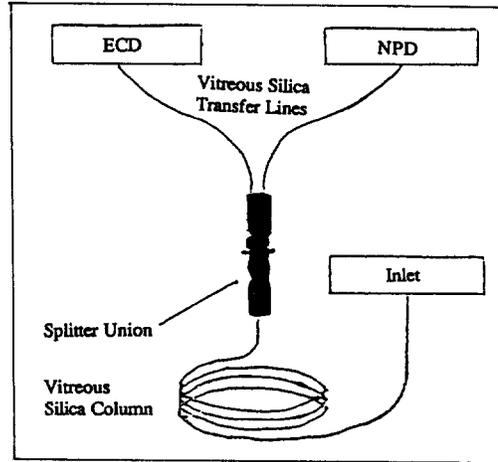


Fig. 2. Variable-split effluent splitter.

또는 NPD), electron capture detector(ECD)로 농약을 검출하였고, Vista 402 chromatograph data system을 사용하여 분석자료 및 chromatogram을 얻었다. 25종 농약의 정량적인 용리와 분리능을 검토하기 위해 두 개의 실리카 모세관 컬럼(50 m×0.32 mm)인 HP-5(phenyl methyl silicone, Hewlett packard Inc., U.S.A.)과 BP-1(methyl-silicone, Scientific Glass Engineering, Australia)을 사용하였다.

시료를 파쇄 또는 분쇄하기 위해 homogenizer는 500-D형(Tokyo Nihon Seiki Seikakusho Co., Japan)과 Mill은 33883-L10형(Thomas Wiley Inc., U.S.A.)을 사용하였다.

시료를 농축하기 위해 Rotary vaccum evaporator는 Büch RE-120형(Brinkmann Instruments, Switzerland)을 사용하였다.

흡착용 chromatographic column은 fritted disc와 teflon stopcock가 부착된 30 cm×10 mm i.d., pyrex column(Arthur H Thomas Co., U.S.A.)을 사용하였다.

실험방법

GC에 의한 농약분리 및 검출. GC의 주상치는 Fig. 2에서 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 1:10되게 운반기체 질소는 각각 분당 0.4 ml와 4.0 ml 흘렸고, make-up gas(질소)는 20

ml/min와 30 ml/min를 흘렸으며, NPD에는 공기 175 ml/min 와 수소 4.5 ml/min되게 조절 사용하였다. 컬럼 온도는 농약을 분리하기 위해 150°C에서 분당 6°C로 승온시켜서 260°C까지 올리고 20분간 유지시켰다. 시료주입기 온도는 상온에서, 검출기 온도는 280°C이었다.

농약의 화학구조에 의한 원소 선택성 검출기인 NPD와 화학구조 선택성 검출기인 ECD에서 동시 검출을 해서 감응특성과 이중검출 이점이 조사되었다.

ECD의 감도는 1.25 KHz/mV와 64이었고, NPD의 감도는 64×10^{-9} amp/mV에 고정시켜 분석하였다.

용매추출 및 액체-액체 분배. 500 ml 분별깔대기에 25종 표준농약 용액 2.0 ml(농도는 1.14~11.2 µg/ml)와 acetone 100 ml, methanol 50 ml를 넣고 포화 NaCl용액 30 ml와 물 100 ml를 가한 다음, 분배 효율을 비교하기 위해 별개의 시료에 각각 hexane-ethyl acetate 혼합용매(1:1)나, 또는 methylene chloride 50 ml를 넣어 2분간 흔들어 준다. 위의 조작을 2회 반복하여 상분리하고 합한 추출용매층에 무수 Na₂SO₄ 10 g 정도 넣어 분별깔대기 마개를 닫고 잘 흔들어 수 분간 방치한 다음, 거르기를 하여 거른액을 250 ml 넓적바닥 플라스크에 받고 분별깔대기를 씻어 거른액에 합한다.

각 추출액을 40°C 물중탕 회전진공 증발기에서 거의 마른 상태까지 감압농축한 후 내부 표준용액 2.0 ml를 가해 1 µl를 GC에 주입하여 농약의 회수율을 조사하였다.

흡착제와 용리 용매. (1) Florisil : 크로마토그래피관에 무수 Na₂SO₄ 1g, Florisil 10g, 무수 Na₂SO₄ 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 ml을 순서대로 용리시켜 넓적바닥 플라스크에 각각 받아 용출액을 40°C 회전진공 증발기에서 감압농축한 다음, 내부 표준용액 2.0 ml를 가한다.

(2) Bio-Beads S-X3 : 크로마토그래피관에 숄 1 cm정도 넣고 팽윤시킨 Bio-Beads S-X3을 15 cm되게 채운 후 윗층에 다시 숄을 1 cm 정도 넣은 다음,

cyclohexane-methylene chloride 혼합용매 9 ml를 흘려 씻어 준 다음, 농약표준용액 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°C 물중탕 회전진공 증발기에서 감압농축한 다음, 내부 표준용액 2.0 ml를 가한다.

표준농약 첨가법

Mill을 사용하여 20메쉬로 분쇄한 쌀(25 g) 또는 콩(5 g)을 250 ml 비이커에 옮기고 25종 표준농약 용액 20 ml(각 농약 농도는 1.14~11.2 µg/ml)를 가하고 H₂O 30 ml를 넣고 잘 저어준 다음 1시간 동안 방치하여 이것을 homogenizer에 옮긴다.

앞서 추출, 액체분배, 관 크로마토그래피 및 모세관 GC-NPD/ECD의 각 단계별 최적조건에서의 실험과정에 따라 분석한 결과에서 방해물의 영향, 각 농약의 검출한계, 회수율 및 그의 상대 표준편차가 검토되었다.

결과 및 고찰

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 1과 같다.

HP-5의 결과에서 o,p'-DDD와 dieldrin의 머무른 시간이 같았고 fenitrothion과 malathion, fenthion과 parathion 등의 봉우리가 바탕선 분리를 주지 않았다.

그러나 BP-1의 농약분리가 양호하였고 머무른 시간의 상대 표준편차가 전반적으로 작아서 유리하였다.

Poole 등²⁾이 보고한 이상적인 머무름 시간의 상대 표준편차 기준이 0.1% 이하인 것에 비하면 좋은

Table 1. Retention time of 25 pesticides on two capillary columns

Pesticides	HP-5		BP-1	
	Mean ^a , min	C.V., %	Mean ^a , min	C.V., %
DCNB (IS)	6.869	0.85	7.457	0.18
Isoproc carb	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	22.033	0.01	23.396	0.04
p,p'-DDD	22.521	0.01	23.732	0.04
o,p'-DDT	22.708	0.01	24.243	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.

결과이며, Wehner 등³이 발표한 유기염소계 농약의 상대 표준편차가 0.19%, Onuska 등⁴이 발표한 0.73% 이하인 값에 비교하면 우수한 결과라고 생각된다.

BP-1 컬럼을 사용해서 농약을 분석해서 얻은 크로마토그램은 Fig. 3에서 보여주는 바와 같다.

Fig. 3의 (I)은 ECD의 결과이고 BHC 이성질체, aldrin, captan, DDE 이성질체, DDD 이성질체, dieldrin, endrin, DDT 이성질체 및 captafol의 유기염소계의 감응이 비교적 컸다.

Fig. 3의 (II)는 NPD의 결과이고 isoproc carb, dimethoate, diazinon, carbaryl, fenitrothion, mala-

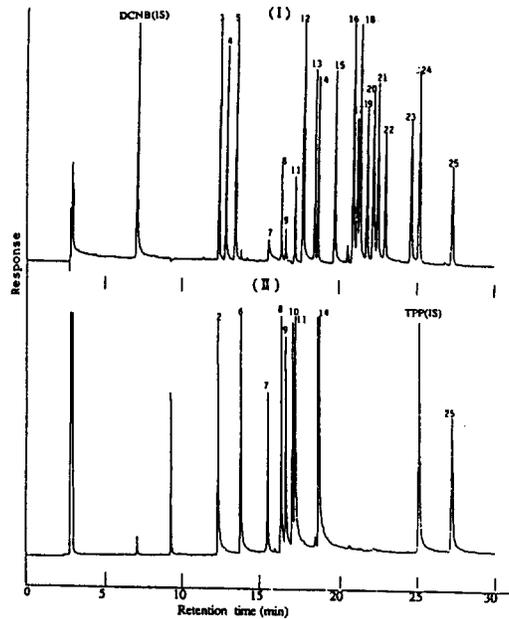


Fig. 3. Dual ECD (I) and NPD (II) chromatograms of 25 pesticides.

1. isoproc carb, 2. dimethoate, 3. α-BHC, 4. β-BHC, 5. γ-BHC, 6. diazinone, 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.

thion, fenthion, parathion, phenthoate, 및 EPN의 유기인계와 carbamate계의 감응이 컸다. 주어진 농약양에서 양쪽 검출기에서 확인된 농약은 carbaryl, fenitrothion, malathion, parathion, phenthoate 및 EPN의 6종 유기인계이었다. 이와 같은 결과는 원자특성 또는 화학구조 특성의 검출기에서 기인되고 신빙성 있는 정성에 도움을 준다.

농약의 몰당 봉우리 넓이와 그의 재현성을 알아보기 위해 두 검출기별 같은 몰당 내부 표준물에 대한 각 농약의 몰당 넓이 비는 Table 2에 나타냈다. ECD의 결과에서 상대 감응비의 범위는 0.53 (captan)~4.45(α-BHC)이었고, NPD의 결과에서는 0.12(carbaryl)~1.92(diazinon)이었다.

NPD의 결과에서 질소원자와 인원자의 감응차이 그리고 carbamate 화학구조에서 기인된 감응차이로 유기인계의 결과에 비해 carbamate의 결과가 매우

Table 2. 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	0.02	0.12	4.4
Fenitrothion	0.45	1.50	2.0
Malathion	0.15	1.26	3.1
Fenthion	—	1.22	3.4
Parathion	0.36	1.88	6.1
Aldrin	3.79	—	4.1
Captan	0.53	—	6.4
Phenthoate	0.06	0.80	3.6
<i>o,p'</i> -DDE	1.52	—	3.6
<i>p,p'</i> -DDE	2.64	—	3.7
<i>o,p'</i> -DDD	1.40	—	3.9
Dieldrin	3.69	—	3.8
<i>m,p'</i> -DDD	1.46	—	4.0
Endrin	2.28	—	5.1
<i>p,p'</i> -DDD	2.17	—	3.9
<i>o,p'</i> -DDT	1.35	—	3.9
<i>p,p'</i> -DDT	2.08	—	3.8
TPP (IS)	—	1.00	—
Captafol	0.87	—	6.5
EPN	0.81	1.52	0.7

낮았다²⁻⁹. 또한 농약의 봉우리 넓이에 대한 재현성인 상대 표준편차 범위는 0.7%(EPN)~8.6%(diazinon)이었다.

Ripley 등¹⁰의 보고에 의하면 11종 농약에 대한 봉우리 넓이의 상대 표준편차는 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 상대 표준편차는 좋은 결과임을 알 수 있었다.

용매추출 및 액체-액체 분배. 수용성 방해성분을 제거하고 농약의 정량적인 추출을 위해 액체-액체 분배과정으로 ethyl acetate-hexane (1:1) 또는 methylene chloride 50 ml씩 3회 분배한 농약의 3회

Table 3. Recovery (%) of 25 pesticides in liquid partition by different solvents (n=3)

Pesticides	Added (μ g)	Hex/EtOAc	Methylene chloride
Isoprocarb	17.3	93	99
Dimethoate	5.96	61	92
α -BHC	2.28	96	100
β -BHC	5.00	94	90
γ -BHC	2.46	98	97
Diazinon	4.72	90	94
Carbaryl	22.6	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	12.7	100	93
Phenthoate	22.4	96	95
<i>o,p'</i> -DDE	5.28	91	93
<i>p,p'</i> -DDE	5.32	94	98
<i>o,p'</i> -DDD	4.16	98	95
Dieldrin	5.20	95	98
<i>m,p'</i> -DDD	4.96	100	94
Endrin	4.56	97	97
<i>p,p'</i> -DDD	4.72	99	95
<i>o,p'</i> -DDT	4.64	98	92
<i>p,p'</i> -DDT	4.76	92	98
Captafol	12.2	100	98
EPN	4.84	100	98

평균 회수율은 Table 3과 같다.

Ethyl acetate-hexane의 분배에서 dimethoate는 61%이었고 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 나타냈다. Ethyl acetate-hexane 분배에서 dimethoate의 낮은 회수율은 분자극성에서 기인된다고 판단된다.

흡착제와 용리용매. 위의 과정에서 시료의 유지분으로 된 방해성분으로 인한 영향 때문에 봉우리 모양이 넓어서 분리능이 좋지 않아 정확한 분석을 할 수가 없었다.

본 실험에서 흡착제로 Florisil이나 Bio-Beads를 사용해서 용리액별 농약용출량과의 관계는 Table 4에 나타났다. Florisil의 결과에서는 captafol이 22%

Table 4. Elution behavior and recovery (%) of 25 pesticides florasil and Bio-Bead S-X3

Pesticides	Amount added, (μg)	Florisi ^a					Total	Bio-Bead ^b S-X3
		Fractional No						
		1st	2nd	3rd	4th	5th		
Isoprocarb	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
<i>o,p'</i> -DDE	21.4	110					110	99
<i>p,p'</i> -DDE	11.2	102					102	96
<i>o,p'</i> -DDD	10.4	54					54	92
Dieldrin	10.8	88					88	100
<i>m,p'</i> -DDD	11.2	67					67	90
Endrin	20.6	81					81	96
<i>p,p'</i> -DDD	20.8	98					98	96
<i>o,p'</i> -DDT	30.7	70					70	97
<i>p,p'</i> -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 200 ml; 2nd 15% ethyl ether in pet. ether 200 ml; 3rd 50% ethyl ether in pet. ether 200 ml; 4th acetone 100 ml; 5th methanol 100 ml. ^bEluate: 11 ml cyclohexane-methylene chloride (1 : 1).

와 captan이 29%로서 매우 낮은 회수율을 보였으나, 유기염소계의 회수율은 좋았다. Bio-Beads의 결과에서는 88%(dimethoate) 이상의 좋은 회수율을 주었다.

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

Bio-Beads/cyclohexane-CH₂Cl₂계를 사용해서 얻은 결과는 쌀의 유지분(97 mg)을 71%(무계분석법) 분리, 제거하였다.

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

표준 농약 첨가법. 앞서 확립된 최적조건으로 추출, 액체분배, Bio-Beads 크로마토그래피 및 GC에 의한 분석법이 Fig. 4에 보였다.

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

쌀과 콩의 바탕 실험 결과는 Fig. 5a, 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 Fig.

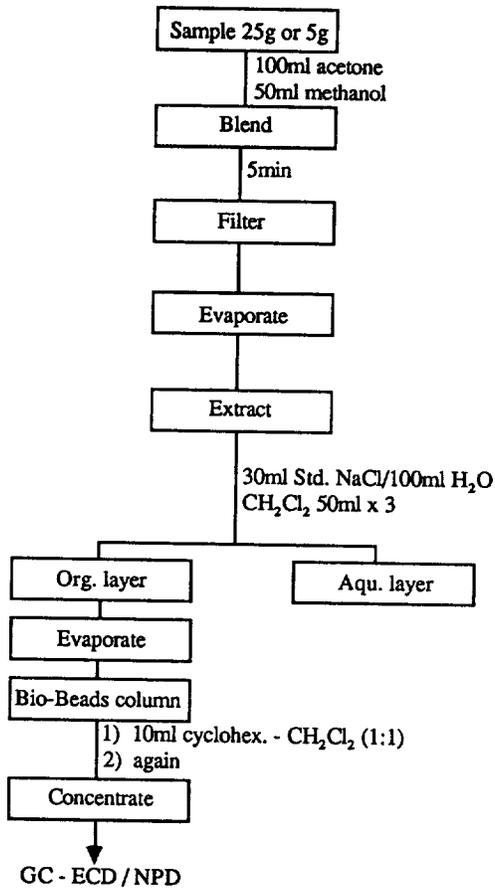


Fig. 4. Analytical procedure of 25 pesticides from rice and soy bean.

6a, b에서 보여주는 바와 같다. 봉우리의 분리능과 모양이 Fig. 3의 농약표준물의 결과와 같았다.

쌀과 콩의 농약첨가법에 의한 3회 실험한 농약별 평균회수율, 그의 상대 표준편차 및 검출한계는 Table 5와 같다. 쌀의 결과에서 농약의 평균회수율은 83%(diazinon과 captafol)에서 101%(phenthoate) 이었고, 그의 상대 표준편차 범위는 0.5%(o,p'-DDT)에서 7.2%(o,p'-DDE)이었다. 또한 각 농약의 검출한계는 0.002 ppm(α -BHC 등)에서 0.05 ppm(carbaryl 등) 범위이었다.

콩의 결과에서 농약의 평균회수율은 diazinon의 52%와 malathion의 69% 및 captafol의 73%를 제외하면 81%(isoprocarb) 이상이었고, 그의 상대 표준편차 범위는 0.6%(captan)에서 8.6%(diazinon)이

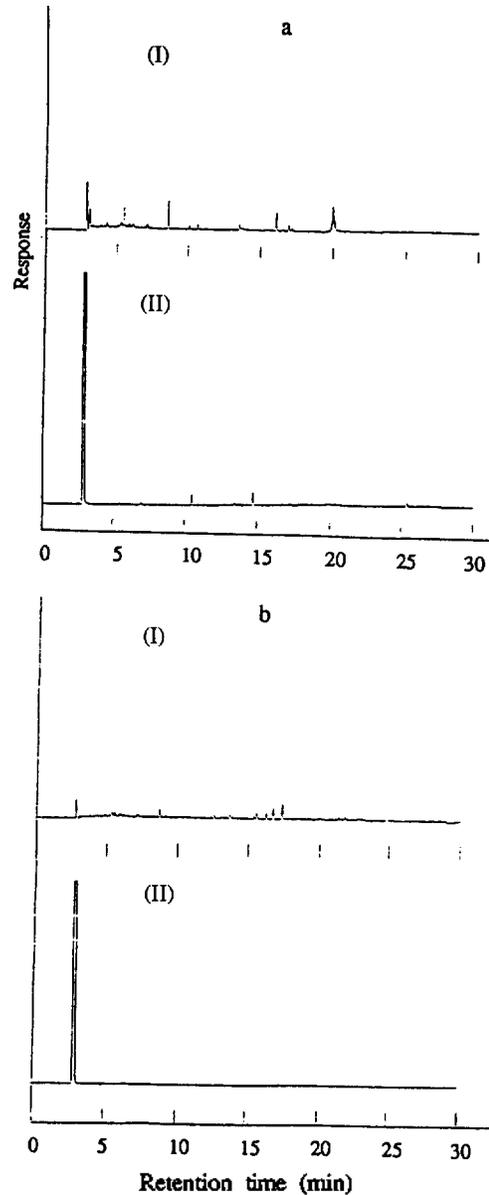


Fig. 5. Dual ECD (I) and NPD (II) chromatograms of a, Controlled Rice extract and b, Controlled Soy bean extract.

었고, 검출한계는 0.01 ppm(α -BHC 등)에서 0.3 ppm(carbaryl 등) 범위였다.

Ambrus 등의 보고¹²에 의하면 미지농약의 신속한 검색법에서 농약별 잔류허용치 분석결과에서 30%의 농약회수율이 허용되고 정량분석법에서는 회수율이 70~80% 이상이 되어야 하고 상대 표준편차는 10%

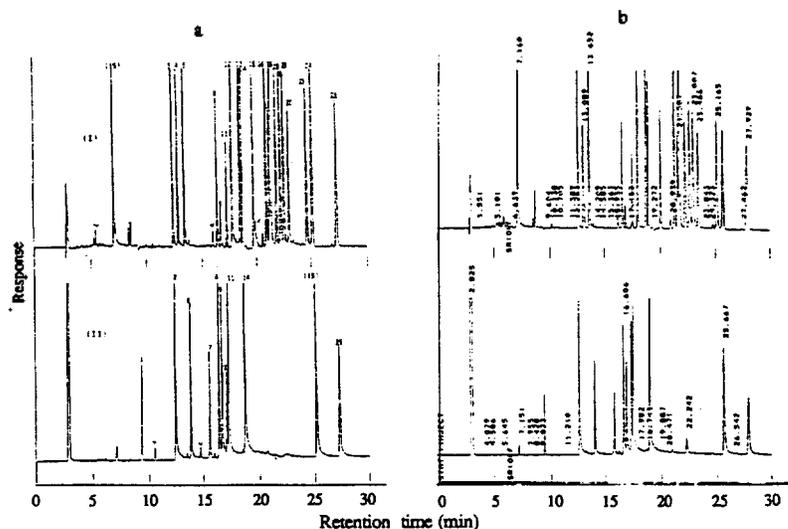


Fig. 6. Dual ECD (I) and NPD (II) chromatograms of a, Rice extract and b, soy bean extract added with pesticides. peak identity; same as Fig. 3.

Table 5. Recovery (%) and detection limits of 25 pesticides added to crops (n=3)

Pesticide	Added (µg)	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
o,p'-DDE	5.28	100	7.2	0.007	89	4.4	0.04
p,p'-DDE	5.32	97	2.7	0.007	84	0.9	0.04
o,p'-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
m,p'-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
p,p'-DDD	4.72	97	2.6	0.01	90	3.2	0.05
o,p'-DDT	4.64	93	0.5	0.01	90	8.2	0.05
p,p'-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).

정도가 되어야 만족스럽다고 보고하였다.

본 연구의 결과를 살펴보면 쌀의 경우 농약회수율은 80% 이상이고, 콩의 경우 3종의 농약을 제외하면 회수율이 81% 이상이었으며, 두 경우 상대 표준편차가 8.6% 이하이었다.

농작물별 각 농약의 검출한계를 살펴보면 우리나라 식품공정의 농작물중 농약잔류허용 기준은 농약과 농작물에 따라 다르나 0.005~5.0 ppm인데 본 실험에서의 검출한계는 0.002~0.3 ppm이었다.

결 론

현재 우리나라에서 규제농약에 대해 고지방 농산물인 쌀과 콩 중의 잔류농약 25종의 동시분석법을 확립, 연구하는데 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1. 농약의 추출용매로서 아세톤 100 ml와 메탄올 50 ml가 사용되었고, 상전이로서의 유기용매는 ethyl acetate-hexane보다 methylene chloride가 농약 회수율에서 92% 이상으로 우수하였다.

2. 유기분을 제거하는데 Bio-Beads/cyclohexane-methylene chloride 분리법이 효과적이었고, 그의 용출량 11 ml만 분취하므로써 농약회수율이 88% 이상이었다.

3. GC의 분리에서 HP-5 보다 BP-1 모세관 컬럼이 우수하였고, 농약별 머무른 시간과 봉우리 넓이에 대한 상대 표준편차는 각각 0.18%와 8.6% 이하이었다.

4. 확립한 전 분석과정을 밝아 농약첨가법에 의한 농약 평균회수율이 쌀에서 83% 이상이고, 콩에서는 3종 농약을 제외하면 81% 이상의 좋은 결과를 얻

었으며, 쌀에서의 농약 검출한계는 0.002~0.05 ppm이며, 콩에서는 0.01~0.3 ppm이었다.

본 연구는 1991년도 KIST 기본과제 연구비로 이루어져 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. 한국식품공업협회, "식품공전" (1989).
2. C. F. Poole and S. A. Schuette, "Contemporary Practice of Chromatography", Elsevier, Amsterdam, p. 151 1984.
3. T. W. Wehner and J. N. Seiver, *J. HRC & CC.*, 4, 348 (1980).
4. F. I. Onuska and R. D. Thomson, *Chromatogr. Rev.*, 6, *Spectr-Physics*, p. 1 (1980/1981).
5. B. Kolb, M. Auer, and P. Pospisil, *J. Chromatogr. Sci.*, 15, 53 (1977).
6. P. T. Holland and R. Greenhalgh, "Analysis of Pesticide Residue", Chapt. 2, p. 51, H. A. Moyer, Ed., John Wiley & Sons, New York, 1981.
7. 김택제, 어연우, "다성분 잔류농약 동시분석법에 관한 연구 (1차)", KIST 보고서 (1987).
8. 김택제, 어연우, "다성분 잔류농약 동시분석법에 관한 연구 (2차)", KIST 보고서 (1988).
9. 김택제, 어연우, "다성분 잔류농약 동시분석법에 관한 연구 (3차)", KIST 보고서 (1989).
10. B. D. Ripley and H. E. Brann, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 66, 1084 (1983).
11. Blaha, Jackson, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 68, 1095 (1985).
12. A. Ambrus and H-P Thier, *Pure & Appl. Chem.*, 58, 1035 (1986).