

개정, 보완된 농산물중 잔류농약 시험법의 효과적 운용

홍무기, 원경풍, 이해빈 / 국립보건원 위생부

1. 서 론

현행 농산물중 잔류 농약시험법은 56농산물, 38농약을 대상으로 다성분 동시분석법과 단성분 분석법으로 고시, 시행중이나 점차 분석대상 농약 수효는 급격히 늘어나는 추세이며, 새로 고시되는 농약들을 신속히 분석할 수 있는 공정분석법이 필수적으로 요구되는 시점이다. 더우기 정부는 농산물중 농약잔류 허용기준을 38종 농약 56종 농산물에서 105종 농약 전 농산물로 확대, 개정고시하여 내년 1월부터 이를 시행할 예정이고 식육중 농약 잔류 허용기준을 17종 농약 10종 식육에 대해 신설 고시하여 내년 3월부터 이를 시행할 예정이다. 이러한 실정을 감안하여 최근에 국립보건원에서는 105종의 농약을 분석할 수 있는 분석법을 전면 개정, 보완하여 이를 시행할 수 있도록 보건사회부에 송부한 바 있다.

공정분석법은 가능한한 누구나 약간의 기본적인 분석기술을 가지고 있으면 이용할 수 있는 단순한 것일수록 좋을 것이다. 그러나 식품에 잔류된 농약의 미량을 신속히 그리고 정확히 분석하는 일은 규격화된 분석법이 갖춰져 있거나 그 분석법이 단순하다 하더라도 꾸준히 분석기술을

연마하지 않으면 자기것으로 만들 수 없을 것이다. 각 실험실의 여건, 보유기기의 성능차이, 분석자 개개인의 분석능력차이 등 여러가지 요소가 상이하므로 표준 분석법을 이용한다 하더라도 분석결과는 상호 차이가 날수 밖에 없다. 그러나 이러한 차이점은 공인된 한가지 분석법으로 통일한다면 최소화 할 수 있을 것이다. 물론 공정분석법으로 채택된 분석법이 가장 정확하며 최상의 것이라고 말할 수는 없다고 하겠다. 분석과학이 하루가 다르게 발전하고 있고 새로운 최신 분석기기의 이용으로 분석기법이 우수할 수도 있을 것이다. 어디까지나 공정분석법은 많은 사람이 근접할 수 있는 것이어야 하고 많은 학자들에 의해 이용되어 그 분석법의 유용성이 입증된 것이어야 한다. 이러한 공정분석법의 필요충분조건을 만족시키기 위해서는 국제적으로 널리 사용되는 분석법이거나 미국, 일본등에서 공정분석법으로 채택되고 있는 것들이 대체로 고전적이나 이용면에서는 오랫동안 그 효용성이 우수하다고 입증된 것들이므로 이들의 국내 공정법으로 채택시에는 별 무리가 없을 것으로 생각된다. 다만, 이 공정법의 이용에 있어서는 융통성과 자주성이 부여되어야 할 것으로 생각된다.

보건사회부에 송부한 농약시험법은 공

정 분석법으로 채택할 고시용 시험법이 있고 이외에도 미국의 PAM(Pesticide Analytical Manual)에서 발췌한 참고용 다성분 동시 분석법이 있다. 105종의 농약 잔류 허용기준에 대한 농약 시험법은 공정 분석법으로 고시할 것인데 이는 유기인계, 유기염소계, 카바메이트계등 두가지 이상의 농약을 동시에 분석할 수 있는 것들과 개별적으로 분석할 수 있는 것들로 구분되어 있다. 참고용으로 이용될 다성분 동시분석법은 농약 수효로 300여종이나 우리나라에서 고시한 105종의 농약중 30여종이 다성분 동시분석법으로 분석할 수 없으며 우리나라 농약 잔류 허용기준에서 고시된 농약외의 농약이 대부분이어서 식품중 잔류농약 Screening법으로 참고할 수 있을 것이다. 또 참고용 다성분 동시분석법은 많은 수의 농약이 기기 분석시에 같은 시간대에 동시에 검출될 수 있으므로 반드시 개별 정성 및 정량분석을 다시 하여 1차 Screening결과를 확인 할 필요가 있다.

고시용 잔류농약 시험법 및 참고용 다성분 동시분석법에는 농약 분석에 관한 각종 시료준비, 추출법, 정제법, 유도체합성법, 정량법, 회수를 시험법등 다양한 분석 기술에 관한 일반적인 사항을 기술하지 않았다. 식품에 극미량으로 잔류하고 있는 농약의 분석은 고급분석화학분야에서 매우 중요하게 다루고 있는 분야로서 단순 기술상의 분석법 자체를 이해하는 것 만으로는 부적절하지 않을 수 없다. 잔류농약 분석의 전반적인 흐름을 파악하기 위해서는 잔류 농약 분석에 관한 기본적인 필수사항이 아주 중요하므로 국립보건원에서 작성한 잔류농약 시험법(고시용) 및 다성분 동시분석법(참고용)외에 사전에 숙지할 필요가 있는 농약 분석의 기본적인 사항들에 대하여 이해할 필요가 있다.

따라서 본 원고에서는 식품의 안전성 확보 방안의 중요한 요인중의 하나인 농약의 미량잔류를 효과적으로 관리하기 위하여 공인된 분석법인 식품중 잔류 농약 시험법과 많은 농약을 동시에 Screening 할 수 있는 다성분 동시분석법에 대해서 설

명하고 잔류농약 분석의 이해를 돕기 위하여 농약분석의 일반론에 대하여 기술하였다.

2. 고시용 잔류농약 시험법

1) 개 요

이 시험법은 주로 미국 FDA의 PAM, 일본의 후생성에서 고시한 잔류 농약 시험법, 일본의 환경청에서 고시한 농약 등록 보류기준중의 작물잔류 분석법등에서 발췌하여 우리나라의 공전체계로 맞춘것으로서 분석법의 선택은 우리의 실정에 잘 맞을 수 있는 한가지를 택하였다.

다성분 동시분석법으로는 BHC등 13종의 유기염소계 농약, EPN등 19종의 유기인계 농약, 카보후란등 3종의 카바메이트계 농약, 알리카브등 5종의 기타계 농약, 싸이할로스린등 4종의 피레스로이드계 농약, 2종 또는 3종의 농약을 동시에 분석할 수 있도록 된 7군 15종 농약등 총 12군 59종의 농약이 2종 이상씩의 다성분을 동시에 분석할 수 있도록 꾸며져 있다. 단성분 분석법으로는 다미노자이드 등 44종의 농약이 개별로 기술되어 있으며 이중에는 치오파네이트 메칠 및 베노밀이 카벤다짐 분석법으로 통합된 것도 있다.

2) 구성내용

가) 시료의 전처리

분석대상이 58 농산물로부터 전농산물로 확대됨에 따라 분석하기전에 검체 및 시료의 전처리 조건이 일부 조정되고 각 농산물군별로 기타 농산물을 신설하여 전체 농산물을 분석대상으로 하였다.

나) 대상식품의 구분

식품중 농약분석을 위해서는 지방성 식품(고지방성, 저지방성)과 비지방성 식품, 고수분 식품과 저수분 식품, 고당 함유식품과 저당 함유식품등에 따라서 추출법, 정제법등이 달라지나 분석대상 식품이 농산물에 국한되므로 이들을 세분하지 않고 가능한 한 한가지 방법으로 추출, 정제등을 할 수 있도록 단순화함으로써 분석과

정을 간편화 하였다.

다) 사용기기의 선택

농약의 미량 잔류 분석법을 위하여 이용할 수 있는 기기로는 GC, HPLC, GC-Mass, Spectrophotometer, Thin-Layer Chromatography, Cel Permeation Chromatography, Flame Emission Spectroscopy, Zone Electrophoresis, Ion Chromatography, X-ray 등 각종 기기들을 사용할 수 있으나 이 시험법에서는 GC와 HPLC 위주로 편성하였고 확인용으로 GC-Mass를 사용할 수 있도록 꾸몄다.

라) 사용 검출기의 선택

GC의 경우 ECD(전자포획검출기)와 NPD(질소, 인검출기)를 위주로 하였으나 부득이 이상의 검출기에 검출되지 않을 경우에는 FPD(염광광도검출기), FTD(알칼리열이온화검출기), FID(불꽃이온화검출기)를 사용하도록 하였다.

3) 운 영

식품중 잔류농약 검정에 있어서 그 시험법의 운영과 적용은 항상 한가지 방법이 절대적일 수는 없고 여러가지 조건을 달리한 방법, 다른 기기를 이용한 방법 등 다양한 분석법을 이용할 수 있도록 운영되어야 할 것으로 생각된다. 일례로 AOAC 공정분석법이나 미국 FDA의 PAM 등에 수재된 시험법을 각 시험실에서 이 농약분석법을 그대로 답습하지 않고 이들 공인 시험법을 기초로 각 실험실의 여건등에 맞추어 변형시킨 시험법을 외국에서도 널리 이용하고 있다는 점을 주지해야 할 것이다.

특히 본 시험법에서 사용하도록 추천하고 있는 검출기(예: FPD, FTD 등)를 보유하지 못하고 있을 때에는 기타의 시험법으로 분석할 수 있도록 강구되어야 하므로 부득이한 경우 기타 공인분석법을 이용할 수 있도록 시험법 서두에 기록하였다.

3. 참고용 다성분 동시분석법

1) 개 요

이 시험법은 미국의 PAM 중 제1권 다성분 동시 분석법을 요약하여 우리 공전 체

계로 개편한 것으로서 전체 농약수효는 300종이 넘는다. 그러나 이 300여종의 다성분 동시분석법은 한꺼번에 300여종을 분석하도록 되어 있는 것이 아니고 유기염소계, 유기인계 등 그룹별로 나눠서 분석하도록 꾸며져 있다. 동일 그룹에 속하더라도 한꺼번에 분석될 수 있도록 기기상에 모두 분리되는 것은 아니므로 동일 시간대에 검출될 수 있는 농약이 여러개 겹치는 것이 많다. 우리나라에서 고시하고 있는 농약 105종 중에는 30여종이 이 동시분석법으로는 분석이 불가능하다. PAM 제1권에는 이외에도 분석에 필요한 시약, 기구, 측정장비 등 다성분 분석에서 필요한 사항들을 골고루 다루고 있으나 그 내용이 너무나 광범위 하여 참고용 다성분 동시 분석법에서는 전체를 기술하지 않고 직접 분석에 필수적인 내용만 기술하고 그 내용을 요약하였다.

2) 구성내용

가) 유기염소계

대상농약이 유기염소계 농약만을 대상으로 한 것이 아니고 유기인계나 피레스로이드계 또는 농약도 주로 GC-ECD에서 검출될 수 있는 농약 약 130종을 포함하고 있다. 이들 농약들도 한꺼번에 분석할 수 있도록 정제법 등에서 동일한 방법을 사용하지 않고 정제법 등에 따라서 몇 그룹으로 나눠서 분석하도록 꾸며져 있다.

나) 유기인계

대상농약이 주로 화학구조상 인을 함유한 유기인계인데 이들은 GC-NPD 또는 GC-FPD로 검출될 수 있는 농약으로서 활성탄 정제법으로 약 90여종, 비지방성 식품의 잔류농약 분석을 위한 아세톤 추출법으로 GC-ECD, NPD 등을 이용할 수 있는 분석법에 대해 기술되어 있다.

다) 카바메이트계

지방성식품 및 비지방성식품, HPLC 분석법 및 GC분석(GC-NPD)으로 꾸며져 있으며 화학구조상 질소화합물이나, 인화합물을 가지고 있다.

라) 기 타

이외에도 유기염소계 농약으로부터

PCBs의 분리법, GC의 측정조건 및 상대적 머므름시간, 기타계 농약의 다성분 동시 Screening법에 대해 기술되어 있다.

3) 이용가치

가) 참고용으로서의 장점

많은 종류의 농약을 동시에 Screening 할 수 있어서 시간과 노력을 적게 들이고 농약의 잔류유무에 대한 판단이 신속하며, 각국으로부터 수입되는 농산물 검정시 개략적인 농약의 잔류유무를 쉽게 알 수 있으므로 공정분석시 참고자료로 유용하게 쓰일 수 있다.

나) 이 분석법의 단점 및 공전화

문제점

농약을 기기 분석할 때 반드시 농약간 또는 농약 및 다른 성분간에 분석대상 성분이 분리되어야 하나 이 분석법은 많은 농약들이 동일 분석시간대에 겹치므로 한번의 Screening으로서는 정성 및 정량이 불가능하여 이 방법에 의해 실험한 후 확인해야 하는 정밀검사가 반드시 필요하므로 이중적인 노력을 감수해야 한다. 이를 해결하기 위해서는 한 실험실내에 여러종류의 측정장비를 갖추고 이를 종합 조절할 수 있는 시스템이 필요하므로 시설장비비 및 장비의 유지관리비가 많이 든다. 또 이 시험법은 미국의 농약 잔류허용기준에 맞추어 작성된 것이므로 우리나라의 농약 잔류허용기준이 설정된 것 이외의 농약들이 많고 이 농약 들은 국제적으로 많이 사용하지 않는 농약들도 있기 때문에 불필요한 분석결과를 얻게 될수도 있고 이러한 결과로 인력, 예산 등이 낭비될 수도 있다.

4) 운영 및 향후 대책

가) 농약 공전시험법에 대한

인식전환

미량잔류시험법은 과학이 발달함에 따라 국제적인 과학자들에 의해 빠르게 발전하나 공전시험법은 고전적이며 개량에는 시일이 걸리고 “공전시험법이 절대적이다”라는 인식 때문에 발달된 분석법을 적용하기 어렵다.

미국이나 국제적인 공인된 시험법에 대

한 국제적인 인식은 우리의 경우와 달리 이들 시험법이 잔류분석을 위한 어려운 일을 일부분 도와준다는 인식하에 각 실험실 특유의 변형된 시험법(자신에 맞거나 자기 실험실의 여건에 맞춤)이나 더 정확하고 쉬운 시험법을 채택하여 사용하고 있는 실정이므로 우리나라에서도 공전 시험법에 대한 인식을 바꿔서 운영의 묘미를 살려야 할 것이다.

나) 자체적인 분석법 개발

분석법은 많은 노력과 시간을 가지고 고도의 분석기술자가 연구한 후 그 결과를 실제로 시험해보고 우리 공전화하는 작업을 하여 우리의 실정에 적합한 독특한 분석법을 개발해야 할 것이다.

다) 최신기기, 고급 분석인력 및 예산 확보

최신의 분석법을 개발하기 위한 기기, 장비등의 확보와 대학에서 이 분야를 전공한 분석화학자를 다수 확보함으로써 충실한 분석이 될 수 있으며, 기기의 운영예산이 충분히 지원되고 고급 분석기술의 상호 국제적인 기술교환, 정보교류등에 지원을 강화함으로써 최신분석 기술개발이 활발해 질 수 있다.

라) 공전시험법 운영에 대한 경직성 탈피

본 공전시험법외에도 더 우수하고 훌륭한 시험법이 입수되거나 실험실의 시설기구등 여건으로 인해 본 시험법을 적용할 수 없을 때에는 기타 공인된 시험법을 적용할 수 있도록 이 시험법의 운영에 묘미를 살려야 한다.

예를 들어 실험실 사정상 GC-FPD 또는 GC-FTD등의 분석기기를 못 갖춘 경우, 현재로서는 다른 기기로 분석할 수 있다는 단서조항이 필요하므로 이에 대한 내용을 분석법 서두에 기술하였으나 이런 내용을 시험법에 기재하지 않더라도 자율적인 시험법운영이 되는 풍토가 조성되어야 한다.

4. 농약분석의 일반론

1) 시료준비

가) 시료채취, 운반 및 보관

농산물은 보통 한 시료당 2kg이 되게 채취하고 식육 및 기타 특수한 식품은 500g을 채취한다. 시료 채취시에는 가능한 한 평균적인 분석결과를 얻을 수 있도록 여러지점에서 골고루 채취하여야 한다. 채취한 각 시료는 시료명, 시료번호, 채취장소, 채취일, 채취자 등을 명확히 기재할 수 있는 비닐봉투 등의 용기에 담아 그 내용을 기재하고 이를 냉장이나 냉동상태로 신속히 실험실로 운반하는 것이 좋다. 실험실에 도착한 시료는 곧바로 전처리과정을 거쳐서 분석하는 것이 좋으며, 가능

한한 8시간 이내에 분석을 완료하여야 한다. 단, 부득이 실험실 사정이나 계획에 따라서 곧바로 분석할 수 없을 경우에는 시료의 특성에 따라서 냉장이나 냉동보관하여야 한다.

나) 시료의 전처리 및 조제

(1) 시료의 전처리

시료의 종류에 따라서 다음의 표와 같이 전처리한다. 다만, 이표에서 분류되지 않은 것은 원칙적으로 가식부위를 시험용 시료로 한다.

시 료 명		전 처 리 방 법
농	곡류 쌀, 보리, 호밀, 수수, 귀리, 메밀, 조, 밀, 호밀 옥수수 기타 곡류	탈곡한 것 외피, 수염 및 심(속부분)을 제거한 것 탈곡한 것
	콩류 대두, 녹두, 팥, 강남콩 잠두콩, 완두콩, 땅콩, 기타 콩류	각지를 제거한 것 각지를 제거한 것
산	채소류 무우의 뿌리, 생강, 당근 무우의 잎, 케일 배추, 양배추, 상추, 양상추 샷갓, 셀러리 양파, 파, 마늘, 부추 아스파라거스, 고사리 감자, 고구마, 토란, 서류 토마토, 피만, 가지 오이, 호박, 고추 시금치 표고버섯, 버섯류 기타 채소류	물로 가볍게 씻어 흙을 제거한 것 변질 잎을 제거한 것 바깥 변질잎 및 심을 제거한 것 뿌리 및 변질잎을 제거한 것 겉껍질 및 잔뿌리를 제거한 것 줄기 물로 가볍게 씻어 흙을 제거한 것 받침을 제거한 것 꼭지를 제거한 것 잔뿌리 및 변질잎을 제거한 것 가식부분 가식부분
물		

시 료 명		전 처 리 방 법	
농 산 물	과실류 사과, 배, 모과 복숭아 살구, 자두, 매실, 체리 딸기 포도 감 바나나 키위, 수박, 참외, 메론 밀감, 레몬, 자몽, 오렌지 감귤류, 파파야 아보카도, 망고 파인애플 기타 과실류	심 및 양쪽 오목한 부분을 제거한 것 껍질 및 씨를 제거한 것 꼭지(果柄) 및 씨를 제거한 것 받침을 제거한 것 꼭지를 제거한 것 받침 및 씨를 제거한 것 꼭지부분을 제거한 것 껍질을 제거한 것 과실전체 과실전체 씨를 제거한 것 왕관(Crown)부분을 제거한 것 가식부분	
	종실류 참깨, 해바라기씨, 면실 기타 종실류	종자 종자	
	견과류 아몬드, 은행, 밤, 피칸, 호도 기타 견과류	외과피를 제거한 것 외과피를 제거한 것	
	호 프	건조된 꽃	
	건포도	건조된 포도	
	건조채소류	건조된 채소류	
	건조향신류	건조된 향신료	
	축산 물	최고기, 돼지고기, 양고기 염소고기 등 식육	껍질 및 바깥지방을 제거한 살코기

(2) 시료의 조제

① 곡 류

전처리한 시료 1kg을 잘 혼합한후 4등분한다. 다시 그 1등분을 20mesh 표준체에 통과할 때까지 분쇄하여 시료로 한다.

② 야채(엽채, 과채, 근채 및 서류) 및 과일류

크기가 비슷하게 전처리한 시료 1~2kg을 각각 4등분하여 그중 1등분을 함한것을 세절, 마쇄하여 시료로 한다.

주) : 껌탄, 껌타폴, 홉렛, 크로로타로닐, 디크로보스 등은 인산(디크로보스는 염산)으로 pH를 1~2로 저정하여 마쇄, 균일화 한다.

③ 식 육

전처리한 식육을 세절하여 냉동시킨것을 시료로 한다.

2) 추출 및 정제

가) 추 출

일반적으로 농약 추출시에 주로 사용되는 용매는 petroleum ether, hexane, dichloromethane, ethyl ether, ethyl acetate, acetone, acetonitrile, methanol, 물 또는 이들의 혼합용매인데 용매의 선택은 시료의 종류, 분석방법등에 따라서 다를 수 있으나 극성농약은 극성용매, 비극성농약은 비극성 용매로 추출하는 것이 추출 효율을 높일수 있다. 일부를 제외하고 잔류농약을 acetone이나 acetonitrile로 추출하는 경우가 많다. 시료가 지나치게 건조한 경우에는 일정량의 물을 가한 혼합용매로 추출하는 것이 좋다.

추출법으로는 진탕기를 이용하여 추출하거나 blending법, homogenizing법 등이 있고 건조 곡류 등은 마쇄후 혼합용매를 넣고 진탕하는 진탕법, 추출효율을 높이기 위해서 soxhlet기를 이용할 수 있는 방법 및 최근에는 supercritical fluid extraction 장치가 개발되어 추출효율이 우수하고 간편한 방법이 개발되는 것 등 시료의 특성에 따라서 추출법을 달리 선택할 수 있다.

나) 여 과

추출이 끝난 시료액을 여과하는 데에

는 Buchner여두를 사용하여 흡인여과할 수 있는데 이때 celite 545나 Hyflow super cell같은 여과보조제를 사용하면 여과가 용이하다. 또는 추출액의 일부를 취하거나 Buchner 여두로 여과가 곤란한 경우에는 원심분리기를 사용하여 원심분리시킨후 일정액의 상등액을 취할 수 있다.

다) 정 제

추출시료의 정제는 분석조건, 실험실의 여건, 시료의 특성 등에 따라서 여러가지 방법이 있으나 추출방법을 분류하면 다음과 같다.

(1) 액액 분배법

물과 섞이는 극성용매로 추출한 추출액에 물을 과량 첨가하여 용매의 극성을 높인후 이와 섞이지 않는 저극성 용매나 비극성 용매를 가하여 농약을 비극성 또는 저극성 용매층으로 추출, 전이 시키므로 물층의 추출액중에 극성이 높은 각종 불순물을 남겨서 불순물을 제거하는 방법이다. 그러나 액액 분배법 조작만으로 정제가 충분히 되지 않으므로 이 방법과 colum chromatography법 등과 병행하여 정제하는 경우가 많다. 대체로 시료가 깨끗한 편이거나 카르복실기가 포함된 phenoxy계 제초제등은 이 방법만으로도 소기의 목적을 달성하는 수가 있다. 예를들어 깨끗한 식품중 잔류하는 2, 4-D등의 분석에서는 추출액의 pH를 산성으로 조절하여 용매층으로 전이시키고 다시 알칼리 수용액과 액액 분배하면 2, 4-D는 수용액층으로 이동되는데 이런 조작만을 반복함으로 많은 불순물이 제거되어 이를 ester화 시킨 후 GC에서 분석했을 때 chromatogram상 간섭 피크가 별로 나타나지 않는다.

(2) Column Chromatography법

이 방법은 column 내경이 10~30mm, 길이가 20~30cm의 유리관에 흡착제를 채우고 농축한 추출액을 넣은 다음 용매로 용출시켜 정제하는 방법으로서 각종 화합물의 흡착제에 대한 흡착력의 차이에 의해서 분리하는 방법이다. 흡착제로 사용되는 것은 alumina, florisil, silica gel, 활성탄

또는 이들 혼합제를 많이 사용한다. 유의할 점은 매번 분석때마다 동일한 결과를 얻기 위해서는 구입한 흡착제를 높은 온도로 가열하여 활성화(activation)시켰다가 일정량(약 1~3%)의 물을 첨가하여 충분히 혼합하는(deactivation)과정을 정제 직전에 실시하므로써 균일한 분석결과를 얻을 수 있으며, 특히 다성분 동시 분석시에는 이 과정이 매우 중요하다.

(3) Gel Permeation Chromatography법

이 방법은 분석하고자 하는 농약을 분자 크기에 따라서 분리 정제하는 것으로서 자동화된 장비가 있으면 이를 이용하거나 실험실에서 펌프, 칼럼, 튜브 등을 연결하여 간단히 조립해서 수동식으로 사용할 수도 있다. GPC 칼럼에서 분리, 정제된 것은 적당히 농축하거나 다시 액액분배에 의해 농약을 용매층으로 전이시킨 후 분석하고자 하는 용매에 재용해하여 기기분석할 수 있다.

(4) Solid Phase Extraction법

이 방법은 진공펌프, 챔버, 충전물이 충전된 미니 컬럼, 시료수기 등이 일련의 kit로 되어 있어서 농약의 추출과 정제를 동시에 할 수 있도록 개발된 것이나 현재에는 시료의 간단한 정제를 위해서 널리 사용되고 있다. 추출된 시료를 미니 컬럼에 흡착시킨후 적당한 용매로 용출시켜서 곧바로 GC등으로 기기분석을 할 수 있다.

(5) Thin Layer Chromatography법

TLC는 유기화학 물질의 정성 및 정량법으로 이용되고 있으나 정제법으로도 유용하게 쓰일때가 많다. 특히 시료중 유사한 성분이 많이 추출되어 크로마토그램상의 방해가 우려되는 경우에는 TLC의 plate에 추출액을 spotting하여 전개시킨 후 이를 칼로 긁어내서 적당한 용매로 재용해하여 분석하면 비교적 불순물이 많지 않은 깨끗한 결과를 얻을 수 있다.

(6) 기 타

분석하고자 하는 농약의 분자량이 비교적 낮아 휘발성이 강하고 비교적 저극성 또는 비극성 용매에 잘 녹는 물질은 수증기 증류법을 사용하면 간편히 추출과 정제를 한꺼번에 수행할 수 있다. 그러나 이

때 대상농약이 열이나 화학적으로 안전해야 이 방법을 채택할 수 있다. 이 방법은 혼중제나 일부의 유기염소계에 적용할 수 있다.

응고액으로 염화암모늄과 인산을 물에 용해하여 사용하는 응고법이 있는데 이 방법도 간편하고 정제효과가 우수하여 간이 정제법으로 널리 사용된다. 추출액중 용매는 날려버리고 남은 잔사인 물층에 적당량의 응고액을 넣고 방치하면 색소나 기타 불순물이 침전하므로 celite 545 등 여과 보조제를 깔은 Buchner funnel에서 침전액을 통과하면 정제된 용액이 된다. 정제한 수용액은 다시 물과 혼합되지 않는 용매로 추출하여 기기분석용으로 하던데 주의할 점은 물에 대한 용해도가 극히 낮은 농약이나 산성에 불안정한 농약은 이 방법을 사용할 수 없다.

이외에도 column chromatography의 간이형이나 prep-HPLC, 또는 semiprep-HPLC등의 기법을 이용할 수도 있다.

3) 유도체 합성

농약의 잔류 분석에 널리 사용되는 분석기기로서는 GC, HPLC, GC/MS 및 Spectrophotometer등 여러가지가 있으나 그 중에서도 GC를 가장 널리 이용하고 있다. GC로 분석하기 위해서는 우선 그 농약이 열에 안정하고 증기압이 비교적 높으며, 휘발성을 가진 물질이어야 하므로 화학구조를 변경하여 이와 같은 성질에 부합되는 물질로 변형, 합성하여야 한다. 또는 GC나 HPLC등 특정한 검출기에 검출될 수 있도록 감도가 낮은 물질은 감도를 높이기 위해서 유도체를 합성하는 경우도 있다.

농약 잔류분석에 많이 이용되는 유도체 합성법으로는 각종 esterfication, alkylation, silylation, halogenation등 여러가지가 있는데 이용하는 검출기의 종류나 유도체 합성을 위한 모화합물의 functional group등에 따라 적당한 방법을 사용할 수 있다. 또 시료의 종류, 필요한 분석감도, 잔류정도 등에 따라서 각종 유도체 합

성법중 어느 한가지 방법을 선택할 수 있다. 농약중 유기인계, 유기염소계, 카바마이트계등 많은 농약이 유도체 합성없이 곧바로 GC등 분석기기로 분석할 수 있는 것도 있으나 phenol계, aniline계, acid계 농약 등은 반드시 유도체를 합성하여 휘발성을 높여 주어야만 GC로 분석할 수 있는 것이 많다.

4) 정량법

가) 표준용액 제조

농약 표준품 또는 정확한 순도를 알고 있는 농약원제를 적절한 용매에 고농도로 녹인것(표준원액)을 냉장보관하면서 이를 사용시에는 적절히 희석하여 표준용액으로 만들어 사용한다. 유도체화가 필요한 표준원액은 "3) 유도체합성"과 같이 유도체를 만들어 적절히 희석하여 표준용액으로 한다.

나) 정량 및 검량선 작성

검량선에는 절대 검량선법과 내부표준법이 있는데, 절대 검량선법에서는 농도별로 표준용액을 제조하여 일정량을 분석기에 주입하여 생성된 peak높이 또는 면적을 측정하고 주입농도를 X축에, peak높이 또는 면적을 Y축으로하여 검량선을 작성한다. GC 또는 HPLC주입용 표준용액의 농도별로 얻어진 peak높이 또는 넓이를 기기에 내장된 computer 또는 수동 측정하여 검량선을 작성하고 분석하고자 하는 시료용액을 기기에 주입하여 이를 검량선과 비교하여 목적성분의 농도를 구한다. 계산은 기기에 내장된 computer에 의하여 자동계산되기도 하지만 수동으로 계산한다면 다음과 같다. 분석을 위해 취한 시료를 Ag, GC 주입전과 용액량을 Bml, GC주입량을 Cul, 검량선에서 얻은 성분량을 Dng이라고 할때 구하고자 하는 농도 E ppm은

$$E(\text{ppm}) = D(\text{ng}) \times \frac{B(\text{ml})}{C(\text{ul})} \times \frac{1}{A(\text{g})} = \frac{BD}{AC}$$

이다.

내부표준법은 먼저 내부표준물질(internal standard : 분석할 성분과 화학적 성질이 비슷하며 peak 머므름시간이 비슷한 것)과 분석대상 성분의 표준품을 일정량씩 혼합한 여러단계의 표준액을 만들고 이를 GC에 주입하여 각각의 peak높이 또는 넓이를 계산하는데 내부표준물질의 peak 높이 또는 넓이에 대한 목적 성분의 peak 높이 또는 넓이의 비율을 계산하여 구하는 방법이다. 이 방법은 주입량의 변화나 사용기기별 감도가 다르므로 인해 유래될 수 있는 오차를 피할 수 있어서 정밀분석을 위해서는 이 방법을 택하는 것이 좋다.

다) 확인정량

이상의 방법으로 분석하였을때 분석결과가 의심이 나는 경우 또는 더욱 우수한 분리 등이 요구될 때와 정확한 정량이 요구될 때에는 반드시 분석방법을 바꾸거나 기기조건, 기기종류 등을 변화시켜 cross checking을 해야 할 것이다. 식품에서 유래하는 성분이나 농약, PCBs, 및 기타 오염물질등과 기기상에서 peak 머므름시간이 유사하여 분석결과를 오판하거나 분석치가 차이날 수도 있으므로 상기의 방법으로도 확인이 되지 않을 경우에는 GC-MS 등 기기를 사용하면 더욱 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있다.

5) 회수율 및 검출한계

가) 회수율

잔류농약의 분석은 대상식품에 농약이 잔류하고 있는 절대량을 그 농도로서 정확히 측정하여야 하는데 분석자간의 능력 차이, 기기조건, 분석방법등에 따라서 분석오차가 생길 수 있으므로 이러한 오차를 최소화 하여야 한다. 이러한 수단 중 하나가 회수율 시험인데 이는 시료의 종류 등 여러가지 분석조건에 따라서 달라질 수 있으나 70% 이상이면 대체로 그 분석결과에 신뢰성을 인정해 주게 된다. 회수율 시험은 가능한한 많이 하는 것이 좋으나 특히 시료가 특이한 것, 잔류분석에 많은 경험이 없거나 새로운 분석법을

시작할때 또는 추출, 정제등에 의심이 가면 반드시 회수율 시험을 하므로써 분석 결과에 신뢰성을 더할 수 있다.

나) 검출한계

검출한계는 실험실간, 사용기기간, 분석 방법 등에 따라 잔류농약을 검출할 수 있는 최저 농도가 달라지므로 잔류분석을 실시한 여러가지 조건 등을 나타낼 수 있는 중요한 지표이다. 일반적으로 농약잔류 허용 기준에 의거하여 식품중 잔류농약 분석을 위해서는 검출한계가 농약잔류 허용기준의 1/10미만으로 분석이 가능하여야 한다. 계산은 일반적으로 chromatogram상 Peak를 명확히 인정할 수 있는 최소검출량을 A ng이라하고 분석에 사용한 시료를 Bg, 최종 조제된 시료용액의 양을 Cml, 기기주입량을 Dul라고 할때 검출한계 L(ppm)은

$$L(\text{ppm}) = A(\text{ng}) \times \frac{C(\text{ml})}{D(\text{ul})} \times \frac{1}{B(\text{g})} \quad \text{이다.}$$

이때 Chromatogram상 peak를 명확히 인정할 수 있는 최소검출량이라 함은 chromatogram상 peak가 noise에 비해 3~5배의 peak높이가 인정될때의 양(ng, 농도×주입량)을 말한다.

5. 결 론

식품중 잔류농약 시험법(고시용)이나 다성분 동시분석법(참고용)은 식품위생법 제7조제1항의 규정에 의하여 설정한 식품등의 기준 및 규격중 농산물중 105종의 농약 잔류 허용기준에서 채택되어 있는 농약분석을 주 대상으로 한 것이나 그 외에도 다성분 동시분석법으로 분석가능한

것은 해당 농약명을 참고용의 다성분 동시분석법에 함께 기재하였으므로 이 분석법상의 해당농약은 잔류농약 monitoring등에 이 방법을 이용할 수 있을 것이다.

대상식품이 우선적으로 농산물을 주 대상으로 기술하였으나 축산물은 농약을 추출한 후 지방 제거조작을 추가하면 농산물을 대상으로 기술한 시험법도 이용이 가능하다. 그래서 본 원고의 제4 농약분석의 일반론에서는 대상식품이 농산물이건 축산물이건 일반적인 잔류분석의 기본사항에 대해서 기술하였고 아세트니트릴-헥산등을 이용한 액액 분배 조작을 추가한 후 다음 조작을 계속한다면 식육중 농약 잔류 허용기준인 10종 식육에 대한 17종의 농약을 잔류분석하는데 별 무리가 없을 것으로 생각된다.

이화학적인 정밀분석에는 아무리 분석법이 완벽하고 통일 되어있다. 하더라도 분석자간의 개인능력, 분석기기의 성능차이, 기기의 재현성, 감도 기기종류등에 따라서 약간의 오차를 배제할 수는 없다. 따라서 이러한 오차를 최소화하기 위해서는 개인의 능력배양, 노후기기의 대체, 분석기기의 정기점검 등으로 상당히 효과를 볼 수 있으며 더우기 본 원고의 제4 농약분석의 일반론에 기재된 회수율 시험 등이 분석오차를 최소화할 수 있는 수단으로서 아주 중요하다. 따라서 분석자는 고시용 시험법을 근간으로 하여 분석할 때 정확한 상황판단을 하여야 하고 참고용 다성분 동시분석법은 1차적으로 농약의 일반 screening을 위해 이용되길 바라며 무엇보다도 신속, 정확한 결과를 도출하기 위한 수단으로서 이들 시험법이 두루 유용하게 사용되길 바란다.