

MSPD법과 GC/ECD를 이용한 식육중의 잔류농약 분석

백미순, 이영철, 박병옥, 김창수, 박유순

경기도 축산위생연구소

Screening procedure for organochlorinated pesticide residues in meat fat using a matrix solid phase dispersion(MSPD) extraction and GC/ECD

Mi-Soon Baik, Young-Cheol Lee, Byoung-Ok Park,
Chang-Soo Kim, Yu-Soon Park

Kyeonggi Veterinary Service Laboratory

Abstract

A multiresidue, simple and rapid isolation technique known as matrix-solid phase dispersion (MSPD) for the extraction and quantitative gas chromatographic/electron capture detection (GC/ECD) determination of 14 organochlorinated pesticides(α -BHC, β -BHC, γ -BHC, aldrin, dieldrin, endrin, heptachlor, α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfan sulfate, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT) from meat fats. The 14 pesticide were fortified into meat fat(0.5g) and blend with 2g C₁₈-C₁₈/meat fat matrix blend and 2g activated florisil comprise an extraction column from which the pesticides are eluted by adding 8ml acetonitrile. Then 2 μ l of the eluate is analyzed by GC/ECD. Unfortified blank controls are tested similarly.

The eluate contained all the pesticide analytes and was free of interfering coextractants. Recovery rate(31.3-500ng/g) were ranged from 80 \pm 4% to 97 \pm 4%.

Any organochlorinated pesticides were not detected in 120 samples of beef and pork collected from slaughter houses in Kyeonggi province.

Key words : Residues, Organochlorinated pesticide, MSPD, GC/ECD, Meat

서 론

오늘날 농산물의 생산을 증가하기 위해 많은 화학물질이 사용되고 있으며, 농약은 각종 해충의 피해를 최소화하기 위해 농가에서 가장 보편적으로 사용되고 있다. 살충제 농약중 유기염소계는 과거 어느 살충제보다 강한 살충력과 넓은 적용범위를 가지며 싼값으로 대량생산이 가능한 등 여러 장점을 가지고 있는 반면, 저항성 유충의 유발, 유용천적의 살해 및 잔류독성 문제 등 많은 결점을 가지고 있다. 특히 안정한 화합물로 식물체내에서 거의 분해되지 않고 토양환경이나 식품 등의 오염을 통한 먹이연쇄에 의해 인축의 지방층이나 뇌신경 등에 수만 내지 수십만배로 생물농축되어 만성중독을 일으키는 등 그 잔류독성이 심각한 사회문제로 대두되고 있다¹⁻⁶⁾.

일본^{7,8)}을 비롯하여 미국⁹⁻¹¹⁾, 프랑스, 서독, 캐나다 등 외국에서는 1960년대부터 유기염소계 농약의 사용을 제한 또는 금지하였고 각 식품별로 농약의 잔류허용 한계치를 설정하여 법적으로 규제하고 있다. 미국은 8000개 이상의 pesticides/commodity combination에 대하여 잔류허용한계를 설정하여 300여개 이상의 농약의 사용을 금지하였는데 이들 농약중 53종이 US EPA에서 중양유발 물질로 판정되었으며 이중에는 사람이나 동물에 중양을 일으킬 수 있다고 우려되는 유기염소계 농약의 일부는 제외되어 있다^{4,12-15)}. 우리나라에서도 1972년 DDT와 aldrin제제를 시작으로 유기염소계 농약의 생산과 사용을 금지하였으며 현재 203종의 농약에 대하여 잔류허용한계치 기준을 설정하여 규제하고 있다.

가축과 축산물의 농약 잔류는 대부분이 농약에 오염된 사료용 곡물이나 목초지의 섭취 때문이며 현재 각 나라마다 규제대상 품목과 성분이 다르고 특히 과거 과다한 농약 사용에 의한 토양 환경오염으로 유기염소계 농약의 사용을 금지하였다고는 하나 수입개방등의 무역교류를 통한 농약 잔류 축산물의 유통을 피할 수 없는 실정이다^{4,15)}. 이에 여러나라에서는 사료¹⁶⁾를 비롯하여 식육^{9,11,17,18)}, 우유^{9,16,19,20)} 및 축산물

가공품^{9,21,22)}에 대한 잔류 농약 검사를 실시하고 있다.

잔류농약을 검출하기 위한 검사법으로는 GC-ECD^{23,24)}, GC-NPD(FPD)^{7,25)}, GC-MSD⁷⁾, HPLC²⁶⁾, ELISA^{10,27,28)} 등의 기기분석법이 주로 이용되고 있으나 잔류농약 분석은 잔류 농약의 검출 농도분석이 아니라 복잡한 조직으로부터 잔류 농약을 추출하는 것이다^{23,24,29,30)}.

현재 가장 널리 사용되는 추출법인 용매-용매추출법^{31,32)}은 AOAC 및 국내 식품공전의 농약잔류 시험법으로 가장 보편적으로 사용되는 추출법이나 많은 양의 시료와 유기용매가 소모되며, 탈수, 농축, back washing, 반복 추출 및 GPC 정제과정등 복잡하고 까다로운 전처리 과정을 거치므로 최근에는 여러 조직으로부터 단시간내 여러 성분을 동시에 검사할 수 있는 방법으로 solid phase extraction(SPE)법³³⁾, supercritical fluid extraction(SFE)법³⁷⁾, Soxhlet 법³⁴⁾, matrix solid phase dispersion(MSPD)법^{1,23,24)} 및 sweep co-distillation(SCD)방법^{35,36)} 등이 연구 보고되고 있다.

따라서 본 연구에서는 우리나라 식품공전의 복잡한 전처리법을 대신하여 최소한의 시간과 유기용매로 생체조직으로부터 잔류 유기염소계 농약을 신속하고 효과적으로 추출할 수 있는 동시 다성분 분석법을 확립하고, 국내 육류중의 유기염소계 살충제의 잔류 실태를 조사하여 식육의 안전성 확보를 위한 기초자료로 활용코자 실험을 수행하였다.

재료 및 방법

공시재료

본 실험에서는 1998년 2월부터 10월 사이에 경기도 관내 도축장에서 도축된 소 45두와 돼지 75두를 무작위로 선정하여 근육과 지방이 골고루 포함되도록 약 150g정도 채취하고 -20°C 이하로 냉동 보관하면서 시험에 공하였다.

유기염소계 표준농약 및 시약

농약의 추출시험에 사용된 n-hexan, acetoni-

trile, methanol 및 methylene chloride 등 유기 용매는 잔류농약 분석용을 구입하여 사용하였으며, 컬럼충진제인 C₁₈ bulk(octadecyl derivatized silica, 40µm)와 florisil(60~100mesh, Activated at 675°C)은 J.T. Baker(U.S.A)사의 제품을 사용하였다. 농약 표준시약으로는 α-BHC, β-BHC, γ-BHC, aldrin, dieldrin, endrin, heptachlor, α-endosulfan, bg-endosulfan, endosulfan sulfate, o,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDD 및 o,p'-DDT(Lab. Dr. Ehrenstorfer)를 사용하였다.

표준농약용액 준비

표준원용액은 표준농약을 각 물질별로 200 µm/ml 되도록 n-hexan에 녹인 다음 -20°C에 보관하며 사용하였다. 표준시험용액은 혼합표준용액으로 각 표준원용액을 3.13, 6.25, 12.5, 25.0, 50.0µg/ml 되도록 취하여 질소가스로 건조한 후 acetonitrile로 재 용해시켜 사용하였다.

표준곡선 작성

각 농도별 표준용액을 GC에 2µl 주입하여 농도에 대한 peak 면적값에 의해 14종의 유기염소계 농약의 표준곡선을 작성하였다.

시료중의 유기염소계 농약의 추출

활성화된 C₁₈bulk 2g을 유발에 취하고 그 위에 지방 0.5g을 넣은 다음 1분간 부드럽게 혼합하여 균질화시켰다. 여과지(Whatman No. 1) 2장을 놓은 10ml 유리주사기에 활성화된 Florisil 2g을 넣고 다시 여과지 1장을 덮은 다음 컬럼 내용물이 3.5ml 되도록 압축한 후 균질화시킨 혼합물을 옮겨 담고 다시 그 위에 여과지 1장을 넣어 혼합물의 부피가 약 7.5ml 되도록 압축 충전하였다. 주사기 끝에 플라스틱 피펫팁을 부착하고 8ml의 acetonitrile를 가하여 농약을 추출하였으며, 용출액은 눈금이 있는 원심분리관에 모아 용출된 최종용량이 5ml가 되도록 맞춘 다음 3~4차례 혼합하여 2µl를 GC-ECD에 주입하여 분석하였다.

분석조건

본 실험에서는 Hewlett-Packard사의 Gas chromatography 5890 series II를 사용하였으며 다음과 같은 조건하에서 분석하였다.

Capillary column : SPB⁶⁰⁸™

(Supelco, U.S.A)

Injection port : 250°C, Splitless

Initial temp. : 210°C/2min holding, 2°C rate
Temp/min

Final temp. : 250°C/8min holding

Deector : electron capture, 300°C

Carrier gas : N₂, flow rate : 1ml/min

회수율 실험

농약이 잔류되어 있지 않은 쇠고기의 지방에 각 농도별로 희석된 혼합 표준용액을 10µl씩 첨가하여 각각 31.3, 62.5, 125, 250, 500ng/g이 되게 한 후 회수율 측정을 위해 MSPD법으로 추출하였으며, 혼합표준용액을 첨가하지 않은 대조군도 같은 방법으로 시험에 공하였다.

식육중 유기염소계 농약의 잔류 실태조사

사료 및 환경오염 등 간접적인 요인으로 인한 가축의 조직내 유기염소계 농약의 잔류 실태를 조사하기 위해 경기도 관내 도축장에서 무작위로 쇠고기, 돼지고기 120건을 채취하여 MSPD법으로 추출한 다음 GC-ECD에 주입하였다.

결 과

표준곡선 및 크로마토그램

14종의 유기염소계 혼합표준용액 31.3, 62.5, 125, 250 및 500ng/g을 각각 3회씩 반복 주입하여 얻은 표준곡선의 상관계수(r)은 0.9967에서 0.9999로 검량선은 유의상관을 보이는 양호한 직선을 나타내어 식육에 잔류하는 각 농약의 회수율 산정에 이용하였다(Table 1).

대조군으로 예비실험에서 농약이 첨가되지 않은 쇠고기 지방(A)과 농약을 첨가한 지방시

료를 acetonitrile으로 추출하고 GC로 분석하여 얻은 크로마토그램(B)은 Fig 1.과 같으며, 농약 첨가 지방시료의 유기염소계 농약 용출시간은 7.4분에서 26.1분으로 농약의 용출시간대에서는 방해피크없이 깨끗한 크로마토그램을 얻을 수 있었다.

회수율 및 재현성

유기염소계 농약의 농도별 평균 회수율을 구하기 위하여 쇠고기 지방 0.5g에 3.13, 6.25, 12.5, 25.0 및 50.0ppm 농도의 표준용액을 spiking하여 3회 반복 실험해서 얻은 결과는 Table 2와 같다.

시료중 유기염소계 농약의 평균 회수율은 80.4%에서 97.1%으로 회수율은 농도가 높을 수록 점차 높아지는 경향이 있으며, 시료간 분석오차의 척도인 변이계수(coefficient of variation, CV)도 높은 농도일수록 작아지는 경향을 보였다.

식육중 유기염소계 농약의 잔류실태

1998년 2월부터 10월사이에 관내 도축장에서 도축된 쇠고기, 돼지고기 120건에 대한 유기염

소계 농약의 잔류실태를 실험한 결과 한건의 재료에서도 검출되지 않았다.

Table 1. Retention times and calibration equation of 14 organochlorine pesticides from mixed standard solution

Compounds	Concentration	Retention time	r ²
α-BHC	0.031~0.5	7.49	0.9981
β-BHC	0.031~0.5	8.77	0.9998
γ-BHC	0.031~0.5	9.03	0.9988
Heptachlor	0.031~0.5	10.33	0.9996
Aldrin	0.031~0.5	11.86	0.9991
α-Endosulfan	0.031~0.5	16.30	0.9997
p,p'-DDE	0.031~0.5	16.77	0.9988
Dieldrin	0.031~0.5	17.93	0.9990
o,p'-DDD	0.031~0.5	18.65	0.9967
Endrin	0.031~0.5	19.48	0.9994
β-Endosulfan	0.031~0.5	20.95	0.9999
p,p'-DDD	0.031~0.5	21.68	0.9999
o,p'-DDT	0.031~0.5	22.29	0.9990
Endosulfan sulfate	0.031~0.5	26.04	0.9990

a : Correlation coefficient from linear regression analysis

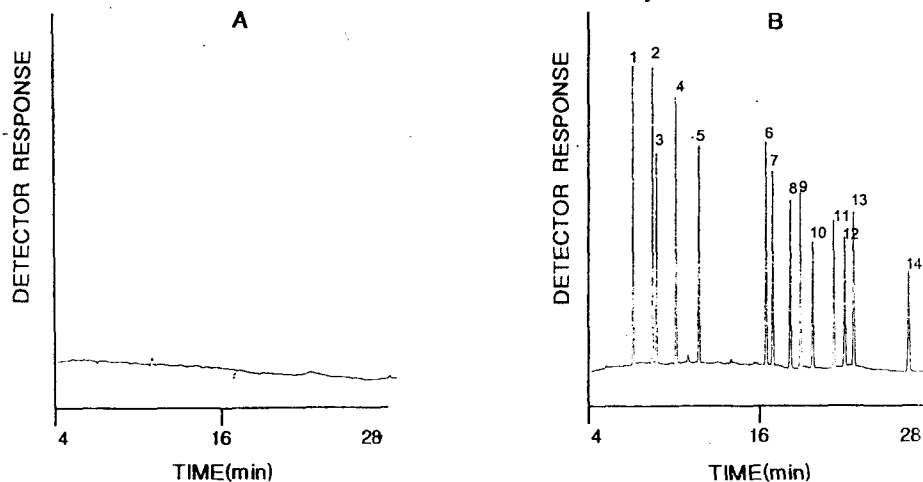


Fig 1. Representative gas chromatograms obtained from the electron capture detector analysis of the acetonitrile extract of control beef fat(A) and fortified with pesticide at 500ng/g(B). Peak identities are α-BHC(1), γ-BHC(2), β-BHC(3), heptachlor(4), aldrin(5), α-endo-sulfan(6), pp'-DDE(7), dieldrin(8), op'-DDD(9), endrin(10), pp'-DDD(11), β-endo-sulfan(12), pp'-DDT(13), and endosulfan sulfate(14).

Table 2. Relative percentage recoveries(\pm SD) for the 14 organochlorine pesticides isolated from fortified beef fats

Conc, ng/g	Rec. \pm CV, % ^a						
	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	Heptachlor	Aldrin	α -Endosulfan	pp'-DDE
31.3	95 \pm 12	79 \pm 11	93 \pm 13	85 \pm 22	82 \pm 17	85 \pm 16	85 \pm 10
62.5	93 \pm 7	82 \pm 11	91 \pm 12	90 \pm 9	83 \pm 14	91 \pm 11	91 \pm 7
125	96 \pm 9	81 \pm 8	86 \pm 10	91 \pm 8	88 \pm 10	81 \pm 7	91 \pm 12
250	91 \pm 8	77 \pm 6	93 \pm 9	89 \pm 9	90 \pm 6	88 \pm 4	100.6 \pm 7
500	93 \pm 5	89 \pm 8	91 \pm 7	93 \pm 6	91 \pm 6	89 \pm 5	92 \pm 9
Mean ^b	96 \pm 3	82 \pm 6	93 \pm 7	89 \pm 5	87 \pm 4	87 \pm 6	92 \pm 9
Conc, ng/g	Dieldrin	op'-DDD	Endrin	pp'-DDD	β -Endosulfan	pp'-DDT	Endosulfan sulfate
31.3	81 \pm 15	96 \pm 8	75 \pm 14	74 \pm 11	77 \pm 13	83 \pm 9	91 \pm 9
62.5	90 \pm 12	97 \pm 11	72 \pm 10	79 \pm 8	83 \pm 12	83 \pm 10	101 \pm 13
125	87 \pm 6	91 \pm 6	86 \pm 10	87 \pm 8	83 \pm 6	84 \pm 6	99 \pm 7
250	92 \pm 9	101 \pm 9	81 \pm 7	85 \pm 9	82 \pm 5	81 \pm 9	95 \pm 6
500	90 \pm 8	99 \pm 4	85 \pm 4	85 \pm 4	87 \pm 6	86 \pm 6	92 \pm 3
Mean ^b	88 \pm 9	97 \pm 3	80 \pm 5	82 \pm 6	82 \pm 5	83 \pm 3	97 \pm 4

a : n=3 at each concentration, b : n=15

고 찰

농약은 재배과정에서 농작물의 생산을 감소시키는 각종 해충 및 잡초를 제거하거나 증식을 억제하고 저장 및 보존성을 향상시키기 위하여 사용되고 있으나 살충작용 기전과 다른 면에서 직접 또는 간접적으로 사람과 동물에 여러 가지 독작용을 갖는다^{1-7,12-15}.

식품중 특히 문제가 되는 잔류 농약은 유기 염소계 살충제로 1940년부터 사용되어 강력하고 효과적인 살충력으로 세계 식량생산에 기여한 바가 매우 크나 그들의 잔류성과 만성독성으로 생산 및 사용이 제한된 이후 오늘날에도 안전성에 대한 많은 조사와 잔류 농약을 검출하기 위한 분석법들이 개발 연구되고 있다^{3,34-36}.

특히 지방과 같이 복잡한 생체구조로부터 여러 가지 성분을 제거하고 잔류 농약을 분리하기 위해 보다 효과적이고 신속하며 간편하게 분리할 수 있는 방법들이 많이 보고되고 있다^{1,3,22-26}.

Luke³⁵은 동물성 지방에 잔류하는 농약을 추출하기 위해 microwave를 이용하여 지방을 가열, 탈수, 여과하고 carrier gas와 Unitrax로

농약을 추출한 후 GLC로 정제하는 SCD법으로 검사한 결과 HCB, α -BHC, lindane, heptachlor, dieldrin의 평균회수율이 83~105%라고 보고하였고, 박 등³⁶은 식육에서 용매-용매추출법과 SCD법을 비교 시험한 결과 용매-용매추출법은 63.24~89.77%, SCD법은 73.53~98.60%로 DDT를 제외하고 대부분이 SCD법에서 높은 회수율을 나타내었다고 보고하였다. Schenck³³ 등은 계란중에 잔류하는 유기인계와 유기염소계 농약의 검출을 위해 acetonitrile로 추출한 후 florisil SPE column에 정제하고 ethyl ether-petroleum ether 혼합용매로 용출하여 GC ECD와 FID로 분석한 결과 80.9~91.9%의 양호한 회수율을 보였다고 하였다. SCD법과 SPE추출법이 추출, 원심분리, 액상분배, back washing, 농축 및 지방에 잔류하는 농약의 순수정제를 위해 컬럼 크로마토그래피를 이용하는 등 많은 추출과정이 필요한 용매-용매추출법과 비교하여 10%이하의 적은 유기용매가 사용되었으며 benzene과 같은 독성이 강한 용매의 사용 전 처리하며 유기용매의 사용과 반복 추출단계를 제거하고 간섭물질은 최소화하는 등 전처리과정이 단순화되었다고는 하나 추출을

위해 carrier gas, microwave와 Unirtax 등 별도의 추출장치를 필요로 하고 반복추출 및 컬럼크로마토그래피의 사용 등 여전히 복잡하여 동시에 많은 시료를 처리하기 위해서는 보완이 필요할 것으로 생각된다. 또한 Nam 등²⁷⁾은 SFE CO₂ 추출장치를 이용하여 식육중에 첨가된 농약을 추출하여 80~100%의 높은 회수율을 보였으나 장비의 가격이 고가로 일상분석에는 실효성이 없는 실정이다.

본 실험에서의 MSPD법에 의한 농도별 평균 회수율은 80.4%~97.1%로 농약 14종 모두에서 80% 이상의 양호한 회수율을 보였으며, Long 등은 beef fat²³⁾와 catfish²⁴⁾조직에서의 평균회수율이 85~102%와 82%~97%라고 보고하였고 김 등³⁰⁾은 쇠고기 지방에서 11종의 유기염소계 농약을 추출하여 평균 83.0~94.2%의 회수율을 보고하여 본 실험과 유사한 것으로 나타났다.

또, Lott 등은 crayfish¹⁾에서 acetonitrile을 추출용매로 0.125~2.0ppm의 유기염소계 농약을 검사하여 55%~118%의 회수율을 보였고 oyster²⁹⁾에서는 acetonitrile-methanol(90+10)을 추출용매로 이용하여 66%~84%의 회수율을 보였다.

MSPD법은 소수성인 C₁₈에 지방을 균질화하여 넓은 표면적(1000²/2g C₁₈)을 가지도록 분산시키고 농약보다 지방에 용해성이 낮은 acetonitrile로 지방의 용출없이 농약을 분리한 다음 acetonitrile 용액중에 녹아있는 지방과 수분을 보조컬럼으로 사용된 활성 Florisil을 통과하면서 제거하였다. 이 용출용액에는 농약성분과 C₁₈에 혼합된 조직 원무계중 0.75%의 조직만이 용출액에 존재하며 acetonitrile으로 추출한 음성대조 시료의 크로마토그램에서 보듯이 용출용액의 농축과정없이 직접 분석함으로써 간섭물질의 영향을 더욱 최소화하였고 크로마토그래피 또는 분석기기의 민감도 저하와 Inj. port liner의 교체없이 100회 이상의 시료를 주입할 수 있을 정도로 깨끗하게 용출되었다.

또한, 비록 낮은 농도의 농약검출을 위한 시험을 하지는 않았지만 결과를 추정해 보건데 근육에서의 최고 검출한계(30ng/g)를 더 낮출

수 있으며, 이 검출한계는 acetonitrile 용출용매를 농축후 적은 량의 용매에 재 용해할 경우 더욱 더 낮출 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 MSPD컬럼은 기존의 검출방법보다 높은 검출율을 갖는 신속하고 간단한 추출방법으로 지방 뿐만 아니라 다른 종류의 조직으로부터 추출용매만을 바꿔 여러 종류의 혼합물을 검사하기 위한 전처리법에 적용할 수 있을 것이라 생각된다.

친유성의 유기염소계 농약은 축산물중 지방함량이 많은 우유를 비롯하여 버터, 치즈등 유가공품과 각종 육류에 높은 농도로 잔류될 수 있는데 Yess 등⁹⁾은 1985년부터 7년간 미국에서 생산된 2,910건의 우유를 검사하여 10종의 유기염소계 농약을 검출하였으며 DDTs 11.0%, dieldrin 9.5%, heptachlor 8.7%순으로 가장 많았고 DDT가 0.92ppm으로 최고 높은 잔류량을 보였으나 EPA의 잔류허용기준 이하였다고 보고하였다.

국내에서도 유기염소계 농약의 생산 및 사용을 금지한 시기를 전후로 축산물내의 유기염소계 잔류 농약의 조사^{16~22)}가 실시되었는데 김 등²⁰⁾은 시판 우유중의 잔류 살충제를 조사한 결과 유지방을 기준으로 α -BHC, β -BHC, heptachlor epoxide 및 DDE 0.196ppm, 0.159ppm, 0.055ppm 및 0.042ppm을 검출하였으며, 兪 등⁸⁾의 버터, 치즈, 분유를 조사한 결과 버터, 치즈는 원유보다 훨씬 높은 농도로 잔류된 것을 볼 수 있었으나 조제분유, 탈지분유등은 그 제조과정상 유지방 함량이 동일하거나 적어지며 음용할 때 우유의 상태로 희석하여 마시기 때문에 우유보다는 농약에 의한 위험성이 적은 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 1998년 2월부터 10월 사이에 관내 도축장에서 채취한 쇠고기, 돼지고기 120건에 대하여 유기염소계 농약의 잔류조사를 위해 MSPD법으로 검사한 결과 전 재료에서 검출되지 않아 김 등³⁰⁾과 박 등³⁶⁾이 조사한 내용과 일치하였다. Herrera 등²¹⁾은 스페인에서 생산되는 식육 및 식육가공품 229건에 대하여 농약의 잔류량을 조사한 결과 HCB와 HCH가 모든 시료에서 100% 검출되었으며 최고

178ppb와 505ppb가 잔류하였고 HCC로는 이성질체인 lindane이 가장 많이 검출되었으며 양고기 돼지고기에서는 100%라고 보고하여 다소 상이한 결과를 보였으나 이는 다른 여러 나라에서 보듯 특정 농약의 생산과 사용이 금지된 후 토양환경에서의 잔류량이 점차 줄어들면서 식품으로의 잔류수준도 크게 감소한 것으로 생각된다.

반면 Takede 등²⁹⁾은 식품중 잔류 유기염소계 농약의 가공조리시 가열분해등의 영향에 대하여 조사한 결과 유기염소계 농약은 비교적 안정한 화합물로 가열에 의한 열분해는 없고 주로 휘산, 증산에 의해 영향을 받는다고 보고하였으며, Yadrick 등³⁷⁾은 베이컨 제조시 dieldrin이 가열에 의한 기름용출로 쉽게 손실되었다고 보고하였다.

이상의 결과로 1970년대 들어 국내에서의 유기염소계 농약의 생산 및 사용금지 이후 생산된 축산물의 유기염소계 농약의 잔류는 식품 위생적인 면에서 볼 때 크게 우려할 바는 아니라고 생각되나 각 나라마다 농약의 사용과 법적인 규제조치가 다르고, 수입개방에 따라 외국으로부터 국내로 각종 농축산물이 수입되는 과정에서 장기간의 수송과 보존을 위하여 사용되는 농약으로부터 안전성을 확보하기 위해 유기염소계 농약을 포함한 유기인계와 카바메이트계 농약의 지속적인 잔류조사와 전처리법의 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

결 론

본 실험은 matrix solid phase dispersion (MSPD)법을 이용하여 식육중에 잔류하는 14종의 유기염소계 농약을 신속하고 간단하며 우수한 감도를 갖는 동시다성분분석법을 확립하기 위하여 쇠고기 지방 0.5g을 C₁₈과 균질화한 다음 활성 florisil컬럼에 충전하고 8ml acetonitrile로 농약을 추출하여 용출액이 5ml되게 한 다음 2 μ l를 취하여 GC-ECD로 분석하였다.

또한, 국내에서 생산되는 식육중 유기염소계 농약의 잔류실태를 조사하기 위하여 관내 도축장에서 쇠고기, 돼지고기 120건을 채취하여

MSPD법으로 검사한 결과는 다음과 같다.

1. 유기염소계 농약 14종의 표준용액 곡선은 0.031~0.5ppm의 농도에서 $r \geq 0.995$ 의 양호한 직선성을 얻었다.
2. 유기염소계 농약 표준용액을 31.3, 62.5, 125, 250 및 500ng/g되게 농도별로 쇠고기 지방에 첨가하여 MSPD법으로 추출한 결과 평균 회수율은 80.4%에서 97.1%이었다.
3. 유기염소계 농약의 식육중 잔류량 실태조사를 위해 쇠고기 45건과 돼지고기 75건을 MSPD법으로 전처리하여 검사한 결과 전 재료에서 검출되지 않았다.

참고문헌

1. Lott HM, Barker SA. 1993. Extraction and gas chromatographic screening of 14 chlorinated pesticides in Crayfish(*Procambarus clarkii*) hepatopancreas. JAOAC 76(3) : 663~668.
2. 양항승, 이두형, 이기환, 기아정. 1990. 신농약. 향문사 : 14~94, 243~382.
3. Garrett NE, Stack HF, Jackson MA. 1990. Genotoxine and carcinogenic potential of anticholinesterase. In clinical and experimental toxicology of anticholinesterase, des. B. Lond. Butterworths.
4. 이미경, 이서래. 1995. 한국식품중 잔류농약의 중앙유발성 평가. 한국식품과학회지 27(6) : 871~877.
5. Hansen LG, Lambert RJ. 1987. Transfer of toxic trace substances by way of food animals : Selected examples. J Environ. Qual 16 : 200~205.
6. 이서래. 1993. 식품의 안정성 연구. 이화학대 출판부. 제2장.
7. Makoto M, Yutaka O, Hisashi T, et al. 1994. Multiresidue procedures for the determination of pesticides in food using capillary gas chromatographic, flame photometric and mass spectrometric techni-

- ques. *J Agric Food Chem* 4 : 2795~2802.
8. 堺敬一 외 11명. 1972. 식품위생학잡지(일본) 13 : 310.
 9. Yess NJ, Gunderson EL, Roy RR. 1993. U.S. Food and Drug Administration monitoring of pesticide residues in infant foods and adult foods eaten by infants/children. *JAOAC* 76(3) : 492~507.
 10. Ellis RL. 1989. Changing pesticide technology in meat and poultry products. *JAOAC* 72(3) : 521~524.
 11. Minyard JP, Ronerts WE, Cobb WY. 1989. State programs for pesticides in foods. *JAOAC* 72(3) : 525~532.
 12. U.S. Department of Health and Human Services, U.S. Public Health Service. 1985. Fourth annual report on carcinogens : summary 1985, *National Toxicology*, Research Triangle Park, NC.
 13. National Academy of Sciences. 1987. Regulatory pesticides in foods, committee on scientific and regulatory issues underlying pesticide use patterns and agricultural innovation, board of agriculture. *National Resernc Council*, Washington, DC.
 14. 이미경, 이서래. 1997. 국내 식품 중 유기인계 잔류농약의 위해성 평가. 한국식품과학회지 29(2) : 240~248.
 15. 이서래, 이미경, 김남형. 1995. 한국인에 의한 농약의 이론적 최대섭취량 및 안전지표의 산정. 한국식품과학회지 27(4) : 618~624.
 16. 조태행, 조종후, 황대우 등. 1977. 축산식품 위생에 관한 연구. (우유 및 사료 중 잔류 유기염소계 조사). 가축위생연구소보 7~29.
 17. 문수경, 박준조, 김정임 등. 1996. 식육중 잔류농약 추출방법과 잔류량에 관한 연구 (II. 유기인계 농약). 한국수의공중보건학회지 20(3) : 241~247.
 18. 김용화, 이단래. 1980. 한국산 우유중 유기염소계 잔류농약의 검색. 한국식품과학회지 12(3) : 141~149.
 19. 조태행, 조종후, 황대우 등. 1975. 축산식품 위생에 관한 연구(우유 및 식육 중의 유기염소계 분석 시험). 가축위생연구보 3.
 20. 김용화, 이단래. 1980. 한국산 우유중 유기염소계 잔류농약의 검색. 한국식품과학회지 12(3) : 141~149.
 21. Herrera A, Arino AA, Conchello MP, et al. 1994. Organochlorine pesticide residues in spanish meat products and meat of different species. *J Food Prod* 57(5) : 441~444.
 22. 武田明治, 大槻久美子, 岡田寛 등. 1973. 식품위생학잡지(일본) 14 : 142.
 23. Long AR, Soliman MM, Barker SA. 1991. Matrix solid phase dispersion(MSPD) extraction and gas chromatographic screening of nine chlorinated pesticides in beef fat. *JAOAC* 74(3) : 493~496.
 24. Long AR, Crouch MD, Barker SA. 1991. Multiresidue matrix solid phase dispersion(MSPD) extraction and gas chromatographic screening of nine chlorinated pesticides in catfish(*Ictalurus punctatus*) muscle tissue. *JAOAC* 74(4) : 667~670.
 25. 노경아, 김진호, 김현휘 등. 1997. 잔류농약 다성분 동시분석법에 관한 연구(I) : GC-ECD 및 NPD를 병렬 사용한 분석. 한국식품과학회지 29(3) : 427~431.
 26. Ioerger PB, Scott SJ. 1993. Multiresidue method for the extraction and detection of organophosphate pesticides and their primary and secondary metabolites from beef tissue using HPLC. *J Agric. Food Chem* 41 : 303~307.
 27. Nam KS, King JW. 1994. Supercritical fluid extraction and enzyme immunoassay for pesticide detection in meat products. *J Agric Food Chem* 42 : 1469~1474.
 28. Kaufman BM, Clower M. 1991. Immunoassay of pesticides. *JAOAC* 74(2) : 239~247.

29. Lott HM, Barker SA. 1993. Matrix solid phasedispersion extraction and gas chromatographic screening of 14 chlorinated pesticides in oysters(*Crassostrea virginica*). *JAOAC* 76(1) : 67~72.
30. 김종수, 김곤섭, 하대식. 1997. 수입 축산 식품에서의 잔류농약 동시분석법 개발에 관한 연구. *대한수의학회지*37(1) : 213~220.
31. 식품공전. 1995. 식품중 농약잔류시험법. 보건복지부. 749~848.
32. Patricia Cuniff. 1995. Official methods of analysis of AOAC international16th. 10 : 22~24.
33. Schenck FJ, Wagner R, Hennessy MK, et al. 1994. Screening procedure for organochlorine and organophosphorus pesticide residue in eggsusing a solid-phase extraction cleanup and gas chromatographic detection. *JAOAC* 77(4) : 1036~1040.
34. Suzuki T, Ishikawa K, Sato N, et al. 1979. Determination of chlorinated pesticide residues in foods. I. rapid screening method for chlorinated pesticides in milk. *JAOAC* 62(3) : 681~684.
35. Luke GB, Richards CJ, Dawes FE. 1984. Recent advances in cleanup of fats by sweep co-distillation. Part 1 : organochlorine residues. *JAOAC* 67 : 295~298.
36. 박준조, 김정임, 김재관 등. 1996. 식육중 잔류농약 추출방법과 잔류량에 관한 연구 (I . 유기염소계 농약). *한국수의공중보건학회지* 20(3) : 231~240.
37. Yadrick MK, Funk K, Zabik ME. 1971. *J Agri Food Chem* 19 : 491.