

GC/MS를 이용한 뇨중 몇가지 농약의 분석

박성수* · 박송자¹ · 표희수¹ · 조정희 · 김혜수 · 박택규²

식품의약품안전청 생약제제과, ¹한국과학기술연구원 생체대사연구센터, ²건국대학교 이과대학 화학과

요약 : 이 연구는 뇨시료 중에서 검출될 수 있는 9종의 농약에 대하여 HP-1 capillary column(25 m x 0.2 mm I.D., 0.33 μ m film thickness)을 사용하여 GC/MS/SIM방법으로 동시에 분리 정량할 수 있는 분석방법을 확립하였다. 9종의 농약에 대한 뇨시료로 부터의 추출은 pH 7.0에서 diethyl ether를 사용한 LLE 방법으로 대체로 높은 회수율과 10%이하의 상대표준편차를 나타내었다. SIM 방법으로 얻은 농약의 표준검정곡선은 농도범위 4.0~1,000 ppb에서 직선성이 양호하였고 정량한계는 0.4~2.0 ppb를 나타내었다. 실제로 농약을 살포한 다음 24시간 동안 배설된 뇨시료 중에서 각 농약 물질에 대한 parent form은 모두 검출되지 않았으며, phenthoate를 포함하는 농약을 살포한 후 채취된 뇨시료에서 대사체로 예상되는 α -hydroxybenzeneacetic acid를 확인하였다.(1999년 5월 20일 접수, 2000년 2월 23일 수리)

Key words : Pesticide, GC/MS, metabolite, extraction method, biological monitoring.

서론

오늘날 농약은 그 수요가 계속 급증하고 있으며, 기하급수적으로 늘어나는 인구문제에 따른 식량난을 해결하기 위하여 농약 개발은 꾸준히 추진되어 왔다.

농약의 사용은 인간 생활에 큰 도움을 준 긍정적인 측면뿐만 아니라 환경파괴와 건강피해에 대한 부정적인 측면도 함께 갖고 있다. 농약은 B.C 1000에 중국에서 황을 살충제로 사용하기 시작한 이래 16세기에 비소를 포함하는 화합물을 살충제로 사용하였고 1900년대에 들어서면서 2차 세계대전 기간 중 농약개발에 괄목할 만한 성장을 이루게 되었다. 그러나 1960년대에 이르러 농약에 의한 지구의 환경오염이 표면화되었고 1970년대에는 마침내 환경 중에서 장기간 잔류하는 화합물에 대한 사용금지 조치가 내려지게 되었다.

농약은 주로 화학합성물질로서 정도에 차이는 있으나 인체에 독성을 갖기 때문에 사용량이나 회수, 농도 등이 과다한 경우 인체에 급성독성이나 만성독성의 문제를 일으킬 수 있다. 실제로 제 2차 세계대전 이후 BHC, parathion, 2,4-D, DDT 등의 농약류 사용으로 인체건강에 대한 피해 사례, 중독사고, 환경 내 잔류성 등과 같은 농약의 피해가 보고되기 시작하였다. 그러므로 농약을 사용하는 사람의 생체시료에서 농약이나 그 대사물질의 양을 측정하여 신체에 흡수된 양을 추정하는 생체모니터링이 필요하게 되었다.

농약은 사용목적에 따라 살균제, 살충제, 제초제, 식물생장조절제, 살웅애제, 살선충제, 살서제, 보조제 등으로 구분된다. 일반적으로 농약은 자연에서 분해 또는 순환된다고 생각할 수 있으며, 분해 메카니즘으로는 생물학적 분해, 가수분해와 광분해를 포함하는 비생물학적 분해로 구별할 수

있다. 또한 순환 메카니즘은 증발, 흡착, 생물축적 등을 포함하고 있다.

인체는 여러 가지 경로에 따라 농약에 노출된다. 농약 제조 공장, 보관, 운반, 살포 등에 종사하는 사람들과 이와 관련된 사람들의 직업적 노출이 있고 가정용 농약 사용, 자살 등의 사고에 의한 노출, 그리고 식품이나 수질, 대기 등을 통한 노출은 일상적 노출로 생각할 수 있다. 인체에 대한 농약의 직접적 노출경로는 호흡기관을 통한 노출과 피부부를 통한 노출 등이 있고, 이들이 생체에 미치는 영향은 체내에서의 잔류기간, 잔류농도, 그리고 흡수, 분포, 대사, 배설 등의 생리적 반응성에 따라 달라질 수 있다.

인체의 농약노출의 경로에 대하여 자세히 서술한 보고에 의하면(Nigg 등, 1992) 농약은 종류에 따라 호흡기관의 노출과 피부부를 통한 흡수의 정도가 다르며, 흡수된 농약이 인체에 축적되는 pharmacokinetics가 고려되어야 한다고 지적하였다. 그들은 직업별로 노출되는 농약이나 살충제의 종류와 피해자 수를 추산하였고, 또한 일반인들이 음식이나 다른 방법으로 농약에 노출되는 정도를 고려하였다. 그리고 공기를 통해서 흡수되는 농약의 양과 음식을 통해 흡수되는 양을 비교하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 농약을 다루는 사람들은 시간당 밀리그램(mg/hr) 정도 노출된다.
2. 농작물을 추수하는 사람들도 농약을 살포하는 사람 정도로 노출된다.
3. 흡입과 피부경로로 노출되는 양을 별도로 측정할 수 있다.
4. 농약을 사용하지 않은 사람도 하루당 밀리그램(mg/day)정도 노출된다.
5. 유년기와 생식연령이 가장 위험하다.
6. 농약 등의 유해화학물질은 식물에 자연적으로 존재하는 것을 포함해서 여러 가지 경로를 거쳐 인체에 흡수된다.

*연락처

식품을 통해 흡수되는 합성 농약의 양은 매우 적다. 따라서 환경유해화학물질에 대한 정확한 노출평가를 위해 생체 시료에서의 분석방법에 대한 연구는 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다.

본 연구에서는 우리 나라에서 벼농사에 주로 사용되는 cartap, BPMC, carbofuran, bensulfuron methyl, phenthoate, pyrazolate, isoprothiolane, butachlor, edifenphos 등 9종의 환경유해화학물질(농약류)을 뇨 중에서 동시에 정확하게 정량할 수 있는 방법을 연구하였다.

Cartap, BPMC, carbofuran, phenthoate 등은 살충제로 bensulfuron-methyl, pyrazolate, butachlor 등은 제초제, isoprothiolane, edifenphos 등은 살균제로 사용되고 있으며, 이들을 기능기의 특징으로 나누면 유기인계, 카바메이트계, sulfonylurea계, pyrazol계 등으로 나눌 수 있다. 이들 화합물을 환경시료에서 분석한 보고(Shinsuke 등, 1990; Grases, 1991; Thomas, 1993; Helmut 등, 1994; Jose 등, 1994; Lee 등, 1994; Fillion 등, 1995; Trocewicz 등, 1996; Park 등, 1998)는 많이 있으나 생체시료에서 parent form을 분석하기 위한 방법을 확립하고 시도한 연구는 없었다.

본 연구에서는 사람의 뇨에서 9종의 환경유해화학물질(농약류)을 정량할 수 있는 분석방법을 확립하였고 이 방법을 생체시료에 적용하였다. 생체시료는 경남 지역의 벼농사를 주로하는 농촌 사람들(12명)로부터 뇨시료를 채취하였다. 농약을 뿌리기 2~3일 전에 채취한 뇨를 마당시료로 사용하였으며, 동일한 사람이 실제 농약을 뿌린 후 부터 24시간 정도의 뇨 시료를 모두 채취하여 확립한 실험방법에 따라 분석하였다.

재료 및 방법

분석기기

농약분석을 위한 기기로서 Hewlett Packard사의 HP

5890 Series II 기체크로마토그래프와 direct interface로 연결된 HP 5972 질량선택검출기를 사용하였다. 데이터의 저장 및 분석에는 HP 59940 Chemstation, 결과의 기록에는 HP Laser 4 Printer를 사용하였다.

장치

시료의 추출 및 농축에는 Edmund Buher Shaker와 Büchi사의 Rotavapor 회전농축기를 사용하였다. 그리고 유도체 반응을 위해서 Liebisch의 heating block을 사용하였다.

시약

본 실험에 사용된 농약의 표준품은 Supelco사제로서 각각의 농도가 100 ppm되게 혼합한 염화메틸렌 용액을 만들어 사용하였다.

이들의 정량분석에 이용한 내부표준물질은 triphenyl-phosphate를 사용하였으며, 그림 1에 사용한 표준물질의 구조를 나타내었다.

뇨 시료의 효소 가수분해에 사용된 β -glucuronidase와 염산은 Boehringer Mannheim과 Merk사의 분석용 시약을 사용하였다. 유도체화 반응에 사용된 MSTFA (N-Methyl-N-trimethylsilyl trifluoroacetamide) 및 그 밖의 시약은 Sigma 또는 Aldrich사의 분석용 시약을 사용하였다.

시료

본 연구에 사용된 마당시료는 30대의 건강한 남자의 뇨 시료를 사용하였다. 실제 시료는 경남 지역의 벼농사를 주로 하는 농촌 사람들(12명)로부터 채취하였다.

Control 시료는 농약 뿌리기 2~3일 전에 채취한 뇨시료를 사용하였다. 그리고 동일한 사람이 실제 농약을 뿌린 후부터 24시간 정도의 뇨시료를 모두 채취하여 본 시료로 사용하였다 (표 1).

Table 1. Urine Sample History

Control No.	Sample No.	Sprayed pesticide	Sample No.	Sprayed pesticide
1 - 0	1 - 1	C	1 - 2	F, G, H
2 - 0	2 - 1	D	2 - 2	NS
3 - 0	3 - 1	B	3 - 2	NS
4 - 0	4 - 1	C	4 - 2	NS
5 - 0	5 - 1	D, E	5 - 2	F, H, I
6 - 0	6 - 1	D	6 - 2	A, G, H
7 - 0	7 - 1	D	7 - 2	NS
8 - 0	8 - 1	B	8 - 2	NS
9 - 0	9 - 1	B	9 - 2	NS
10 - 0	10 - 1	B	10 - 2	F, G, H
11 - 0	11 - 1	B	11 - 2	F, G, H
12 - 0	12 - 1	NS	12 - 2	F, G, H

A : Phenthoate, B : Butachlor, Pyrazolate, C : Isoprothiolane, D : Carbofuran, E : Butachlor, Bensulfuron methyl, F : Cartap, G : Edifenphos, H : BPMC, I : Tricyclazole, NS : Not sampling.

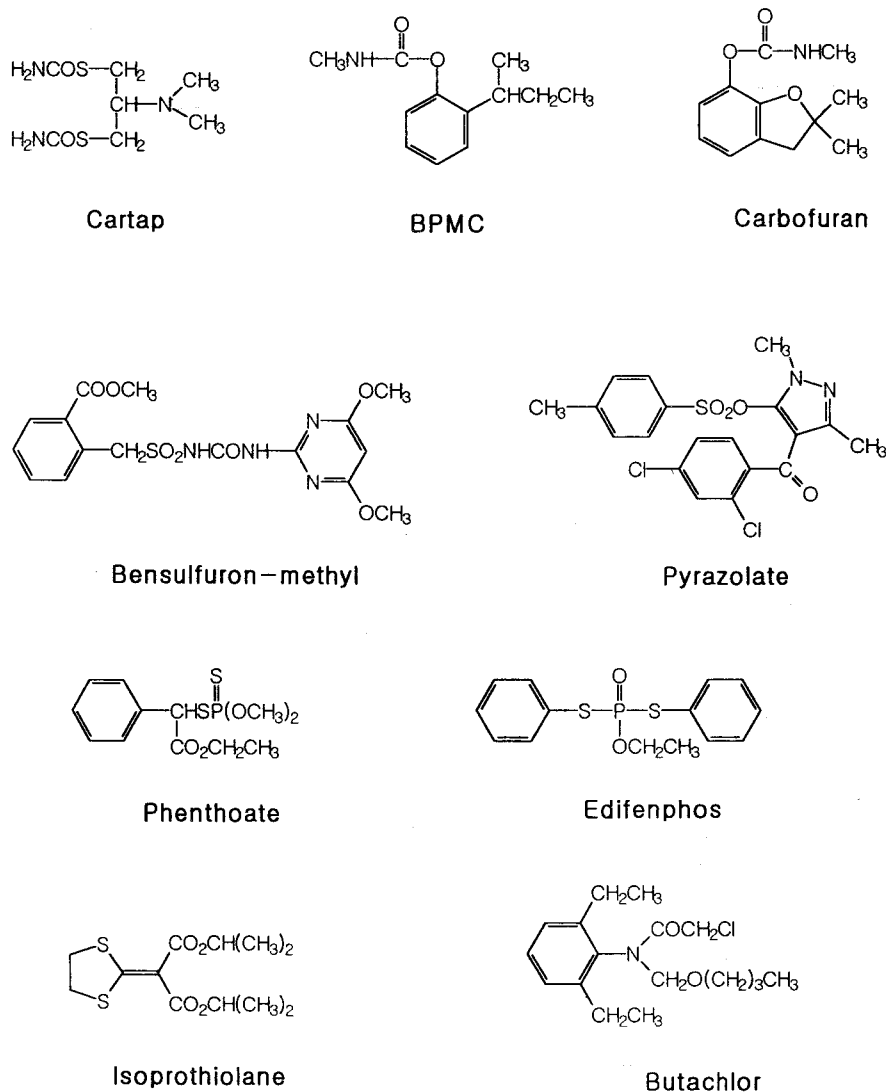


Fig. 1. The structures of pesticide standards.

표준시료의 분석

실제 농촌에서 사용된 농약들의 표준품을 일정농도(10 ppm)로 만들어 혼합하여 표준혼합용액을 만든 다음 GC/MS에 주입하여 각 성분들이 잘 분리되고 봉우리의 재현성도 좋은 기기분석 조건을 결정하였다. 분리된 각각의 화합물의 질량스펙트럼을 얻고 이 질량스펙트럼으로부터 이온세기가 큰 분자이온이나 특성이온을 선택하여 selected ion monitoring(SIM) 분석을 위한 방법을 확립하고 이 방법에 적합한 screening macro program을 작성하였다.

또한, 농약의 screening을 위한 SIM method와 macro program을 이용하여 각 화합물의 선택된 이온의 농도에 따른 봉우리 넓이에 의한 검정곡선과 검출한계를 계산하고 이를 바탕으로 하여 뇨시료로부터 농약의 회수율을 구하고 실제 뇨시료에서의 정량분석을 시도하였다. GC/MS의 분

석조건은 표 2에 나타내었다.

회수율 측정

뇨시료에서 농약을 추출하기 위하여 pH 변화에 따른 액체-액체추출법을 비교 실험하였으며, 추출용매는 diethyl ether를 사용하였다.

5 mL의 바탕시료에 9종의 농약 표준품을 1 ppm되게 첨가한 후 pH를 조절한다. 이 때 pH 3.0은 ascorbic acid 1 g으로, pH 7.0은 K_3PO_4 와 KH_2PO_4 를 이용하여 조절하였으며, pH 9.0은 K_3PO_4 0.1 g으로 조절하였다. pH를 조절한 후 diethyl ether 5 mL를 가하고 NaCl 2 g을 넣어 염석효과를 주었으며, 10분간 흔들었다. 그리고 5분간 2000 rpm에서 원심분리하였으며, circulating freezer를 이용하여 두 층을 분리 하였다.

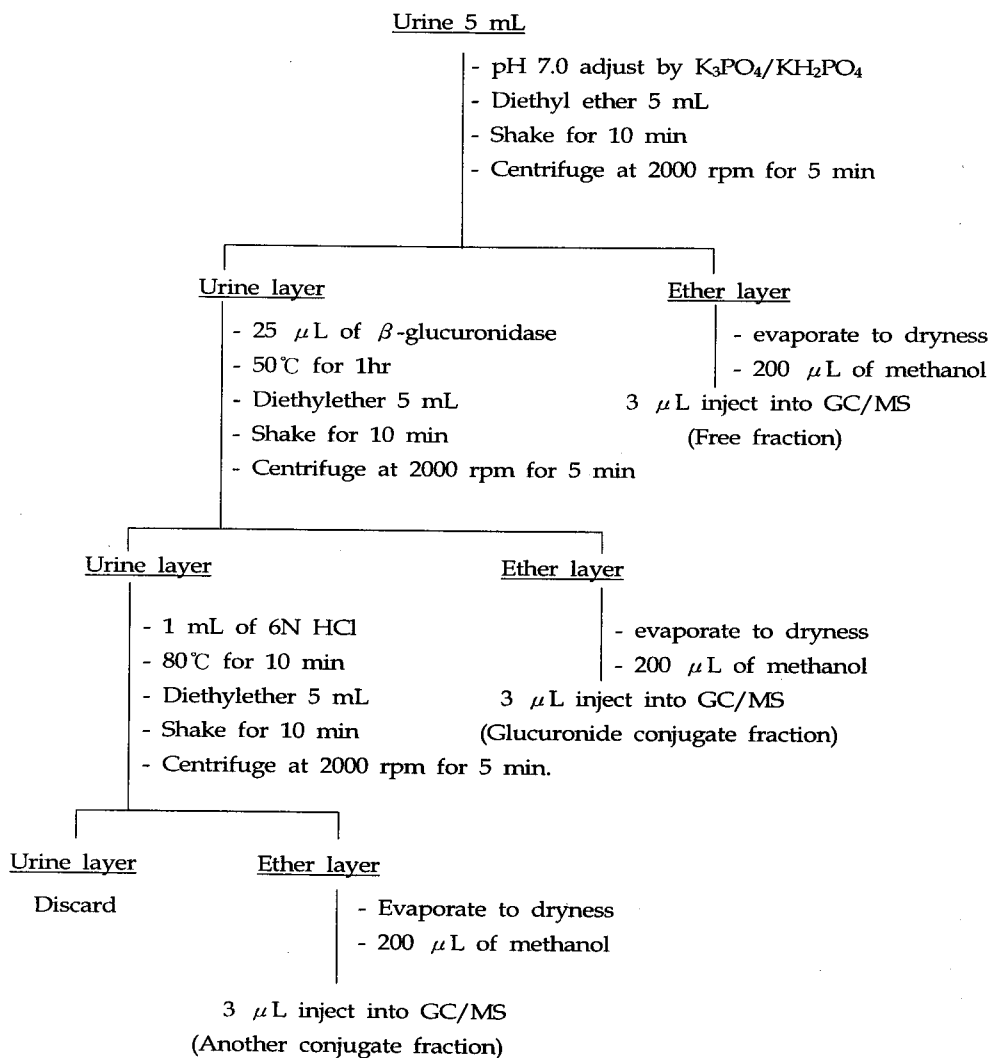


Fig. 2. The procedure for analysis of pesticides in urine.

Table 2. GC/MS operating parameters

<ul style="list-style-type: none"> • Column : HP-1 (25 m x 0.2 mm I.D., 0.33 μm film thickness) • Carrier gas : He (0.8 mL/min) • Split ratio : 1:10 • Injection port temp. : 280°C • Transfer line temp. : 300°C • Oven temp. program : 				
Initial temp.(°C)	Initial time (min)	Rate (°C/min)	Final temp.(°C)	Final time(min)
80	0	5	150	0
		10	300	0
		15	310	5
SIM mode (Solvent delay : 5.0 min)				
Group	Start time (min)	Selected ions, m/z		
1	5.0	12	149, 70, 42, 150, 121, 77, 164, 131, 155, 149, 154, 68	
2	18.0	17	320, 274, 246, 250, 248, 233, 290, 231, 204, 311, 176, 57, 310, 173, 109, 326, 170	

diethyl ether 층만을 취하고 회전진공 증발기로 용매를 증발시켰다. 여기에 내부표준물질(TPP: 50 ppm) 200 μ L를 가하고 막 필터로 여과한 후 GC/MS에 3 μ L를 주입하여 정량 분석 하였다.

실제시료의 분석

뇨시료 중 농약 화합물 9종에 대한 parent 및 대사체를 분석하기 위해 시료 5 mL를 사용하여 액체-액체 추출법으로 추출하였으며, 추출하고 남은 여액은 자유형태 이외의 쿨루게이트 형태로 대사되는 경우를 고려하여 효소 가수분해와 산 가수분해를 시킨 후 각각 재추출하였다. 먼저 뇨시료 5 mL에 K_3PO_4 와 KH_2PO_4 를 이용하여 pH를 7.0으로 조절한 다음 디에틸에테르 5 mL를 첨가하였다. 10분간 흔들어주고 5분간 원심분리하였다. 유기층을 취하여 회전진공 증발기로 완전히 날린 후 매탄올 200 μ L로 녹이고 여과 과정을 거쳐 GC/MS에 3 μ L를 주입하여 분석하였다(free fraction).

남아있는 뇨 층에 β -glucuronidase 25 μ L를 첨가한 후 heating block에서 50 $^{\circ}$ C로 1시간 동안 효소 가수분해 반응 후 디에틸에테르 5 mL로 추출하여 층분리를 한 다음 앞에서와 같은 방법으로 분석하였다(glucuronide conjugate fraction).

또한, 분리된 물층에 6N HCl 1 mL를 가하고 heating block에서 80 $^{\circ}$ C로 10분간 산가수분해 한 후 다시 5 mL ether로 추출하여 같은 조작을 거쳐 GC/MS에 3 μ L를 주입하여 분석하였다(another conjugate fraction). 아울러, free fraction과 glucuronide conjugate fraction 및 another conjugate fraction은 모두 TMS 유도체화 반응을 거쳐 GC/MS에 3 μ L를 주입하여 분석하였으며 방법은 다음과 같다. 모든 fraction은 각각 유기용매를 제거한 후 MSTFA 50 μ L와 ethylacetate 100 μ L를 가하고 heating block에서 80 $^{\circ}$ C로 30분간 유도체화 반응 후 3 μ L를 GC/MS에 주입하여 분석하였다. 이 과정을 그림 2에 요약 하였다.

결과 및 고찰

표준시료의 분석

본 실험에서는 사용된 농약류와 그들의 대사산물을 검출하는데 GC/MS를 사용하였다. HP-1 capillary column(25 m \times 0.2 mm I.D., 0.33 μ L film thickness)을 선택하여 초기온도를 80 $^{\circ}$ C로 하여 5 $^{\circ}$ C/min 씩 증가시켜 150 $^{\circ}$ C까지 올려 준 다음 10 $^{\circ}$ C/min로 300 $^{\circ}$ C까지 올렸다. 다시 15 $^{\circ}$ C/min로 310 $^{\circ}$ C까지 올려 5분간 유지하였다.

이러한 조건에서 9종의 농약과 내부표준물질은 7.61 분에 cartap이 나오기 시작하여 마지막으로 내부표준물질인 TPP가 20.65 분에 나왔다. Pyrazolate, isoprothiolane 및 butachlor는 분리가 잘 되지 않았으나 특성 이온 봉우리를 이용하여 확인하였다.

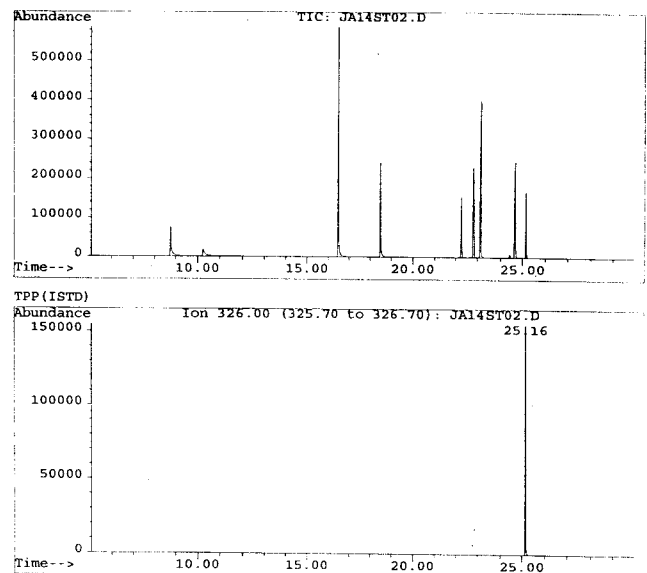


Fig. 3. GC/MS/SIM screening profile of standard mixtures.

Table 3. Retentions and characteristic mass fragment ions of pesticides

Peak no	Pesticide	Retention		M.W	Mass fragment ions		
		T_R , min	RT_R		m/z		
1	Cartap	7.606	0.3683	237	170	149	42
2	BPMC	8.379	0.4057	207	121	150	77
3	Carbofuran	8.633	0.4180	221	149	164	131
4	Bensulfuron-methyl	9.247	0.4477	396	155	154	68
5	Phenthoate	18.527	0.8971	320	274	320	246
6	Pyrazolate	18.908	0.9156	439	248	250	233
7	Isoprothiolane	19.036	0.9217	290	290	231	204
8	Butachlor	19.040	0.9219	311	176	311	57
9	Edifenphos	20.300	0.9829	310	109	173	310
ISTD	TPP	20.652	1.0000	326	326	233	170

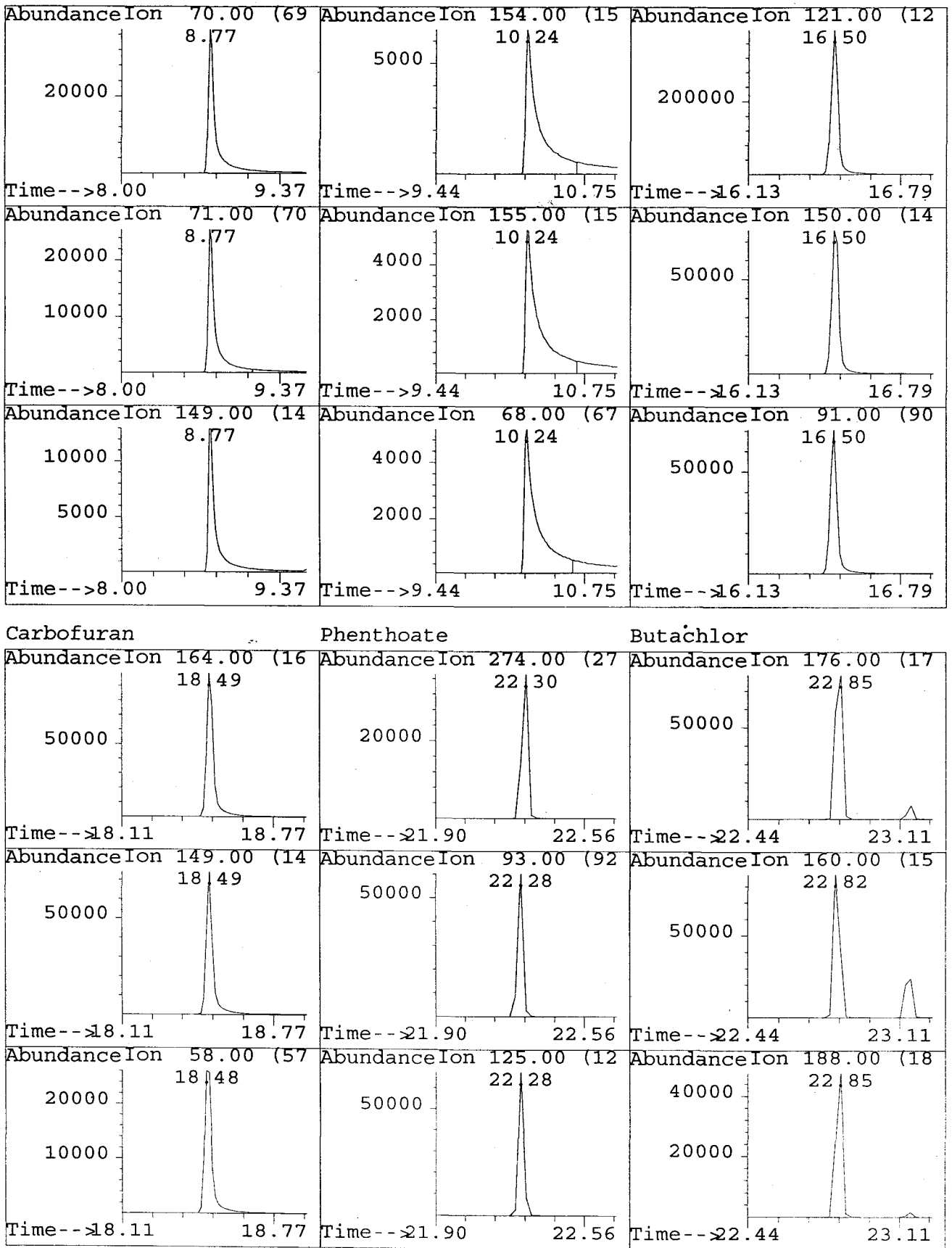


Fig. 3. Continued.

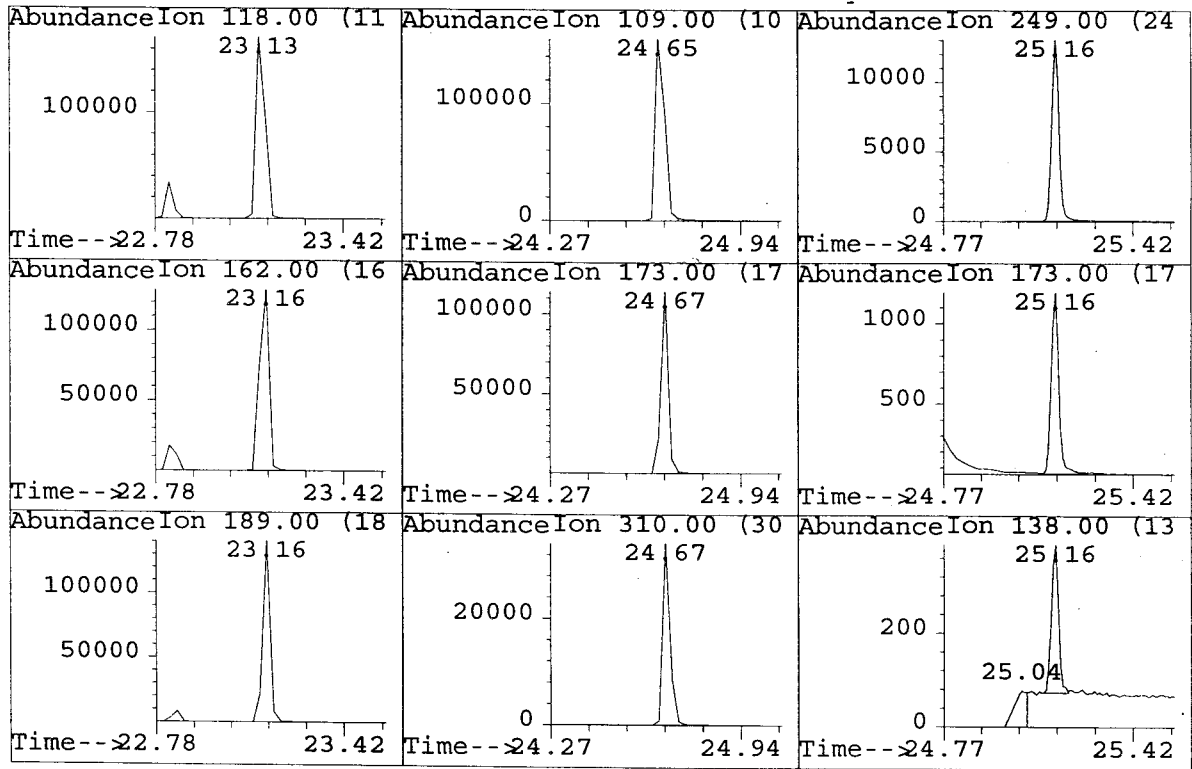


Fig. 3. Continued.

시료주입은 split 방식으로 split ratio를 10:1로 하여 분석하였으며, 각 화합물의 특성 이온에 대한 봉우리 넓이로 정량한 결과 비교적 재현성 있는 결과를 얻을 수 있었다.

GC/MS의 autotune parameter 값을 정한 후 scan mode (35~500 amu)로 농약 표준품을 분석하여 각 물질의 질량 스펙트럼을 얻었으며, 표 3에 각 농약의 머무름 시간과 특성 질량이온을 나타내었다.

한편, 각 농약 화합물의 농도에 따른 검정곡선 및 정량 한계값은 표 4와 같다. 모든 화합물의 검정곡선은 0.99 이상의 상관관계 계수 값을 나타내고 있어 직선성이 양호함을 알 수 있었고 정량한계는 0.4~2.0 ppb로 극미량까지 검출 할 수 있음을 알 수 있었다.

추출회수율 측정

생체시료 중 농약 및 그 대사산물을 GC/MS로 정량분석하기 위한 추출방법으로는 액체-액체 추출법을 사용하였으며, 이 때 시료의 pH가 추출회수율에 큰 영향을 미치기 때문에 pH 3.0, pH 7.0, pH 9.0에서 회수율을 시험하였다. 뇨시료 5 mL에 표준농약 용액을 첨가하여 추출율을 비교한 결과는 표 5와 같다.

pH 7.0에서 cartap과 BPMC 그리고 edifenphos를 제외한 농약류들의 회수율이 대체로 만족스럽기 때문에 시료의 분석을 pH 7.0에서 시도하였다. 한편 그림 3에 농약표준품 혼합물의 SIM method에 의한 screening profile을 나타내었다.

Table 4. Calibration curves and detection limits of pesticides

Pesticide	Ion	Conc. Range (ng/ml)	Y = ax + b			PQL (ng/ml)
			a	b	r	
Cartap	149	4.0~1000	0.025	+0.00065	0.997	1.0
BPMC	121	4.0~1000	1.16	+0.0385	0.999	0.4
Carbofuran	149	4.0~1000	0.751	+0.0797	0.994	0.4
Bensulfuron-methyl	155	4.0~1000	0.222	+0.0128	0.997	2.0
Phenthoate	274	4.0~1000	1.33	+0.148	0.994	0.4
Pyrazolate	248	4.0~1000	0.214	+0.0117	0.995	2.0
Isoprothiolane	290	4.0~000	0.438	+0.0207	0.999	1.0
Butachlor	176	4.0~1000	0.345	+0.00444	0.998	2.0
Edifenphos	109	4.0~1000	0.697	+0.104	0.994	0.4

Table 5. Extraction recoveries of pesticides from urine by LLE method at various pH (n=4)

Peak no	Pesticide	Recovery (%)					
		pH 3.0		pH 7.0		pH 9.0	
		X	RSD	X	RSD	X	RSD
1	Cartap	ND		12.8	1.5	23.7	3.7
2	BPMC	49.2	13	25.3	22	58.4	12
3	Carbofuran	52.3	4.2	86.6	6.9	54.8	7.4
4	Bensulfuron-methyl	57.8	7.3	108	7.3	41.6	5.6
5	Phenthoate	32.7	5.8	93.0	4.9	47.2	9.0
6	Pyrazolate	40.6	8.4	89.0	6.6	41.4	6.5
7	Isoprothiolane	39.0	10	96.7	4.8	51.9	1.5
8	Butachlor	32.7	3.9	83.8	3.7	54.7	0.8
9	Edifenphos	11.8	20	40.2	12	51.5	7.5

X : average value

실제시료의 분석

일반적으로 농약류들은 생체내에서 길항적 또는 비길항적으로 효소와 결합하여 효소 활성을 감소시켜 여러 종류의 질병을 유발시킬 수 있다. 따라서 농약화합물과 그 대사산물의 구조는 효소 저해제로서의 작용에 중요한 역할을 하게 된다. 대부분의 경우 인체내에서 농약들의 대사산물

연구는 완전하지 못하며, 다만, 동식물 중에서의 대사산물 연구만이 부분적으로 있었다.

따라서 본 연구에서는 여러 가지의 대사경로 가능성을 고려하여 parent form은 SIM mode로, 대사산물을 찾기 위해서는 scan mode로 분석하였다. 먼저, control urine 및 1차, 2차, 농약 살포 후에 24시간 동안 배설된 소변시료에

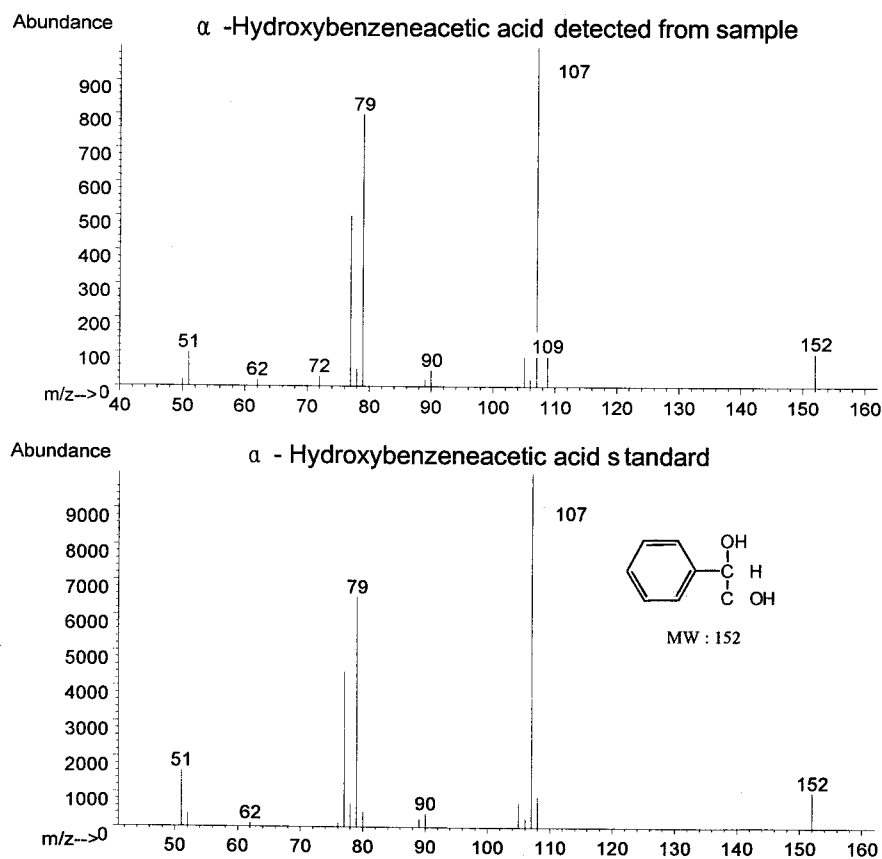


Fig. 4. The mass spectra of α -hydroxybenzeneacetic acid.

대하여 pH 7.0에서 diethyl ether로 추출하여 free fraction을 조사하였다. SIM mode에 의한 분석 결과 control urine 및 sample urine 모두에서 각각 살포된 parent 농약은 본 실험의 검출한계 이하로서 검출되지 않았다. 또한, 이들의 대사산물을 조사하기 위하여 scan mode로 분석한 결과 phenthoate를 함유하고 있는 엘산을 살포한 후 배설된 소변시료에서만 phenthoate의 대사산물로 예측되는 화합물을 확인할 수 있었다. 이 화합물은 phenthoate의 대사산물 중 하나인 α -hydroxybenzeneacetic acid로 예상되며 표준물질의 스펙트럼과 비교하여 확인할 수 있었다(그림 4).

α -Hydroxybenzeneacetic acid와 같이 히드록시기와 산원자단을 함유하는 형태의 화합물은 생체내에서 대사될 때 자유 형태 이외에 glucuronide 혹은 그 이외의 콘쥬게이트 형태로 대사되기 쉬운 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 free fraction을 추출하고 남은 urine을 glucuronide 콘쥬게이트 형태만을 가수분해 시킬 수 있는 β -glucuronidase를 사용한 효소 가수분해를 한 후 diethyl ether로 추출하여 scan mode로 분석한 결과 α -hydroxybenzeneacetic acid를 다시 확인할 수 있었고 이를 TMS 유도체화 하였을 때에도 free fraction 때와 동일한 결과를 얻었다. 그러나 효소 가수분해 반응 후 추출하고 남은 뇨를 다시 산 가수분해 시킨 다음 추출하여 GC/MS로 분석한 결과 α -hydroxybenzeneacetic acid가 검출되지 않았다.

따라서 phenthoate의 대사산물로 예측되는 α -hydroxybenzeneacetic acid는 자유 형태와 glucuronide 콘쥬게이트 형태로 대사되는 것을 예측할 수 있다.

인용문헌

Fillion, J. and R. Hindle (1995) Multiresidue determination of pesticides in fruit and vegetables by gas chromatography-mass-selective detection and liquid chromatography with fluorescence detection, J. AOAC. 78(5):1252~1266.

Grases, J. M (1991) Confirmation method for the identification and determination of some organophosphorus and organochlorine pesticides in coca beans by GC/MS, J. Chromatogr. 562:547~553.

Helmut, G. and W. Werner (1994) Applications of gas chromatography/mass spectrometry in clinical chemistry J. Chromatogr. 665:155~162.

Jose, C. H. and R. Emilio (1994) Analysis of buprofezin residues in vegetable crops by gas chromatography with mass selective detection in selected ion monitoring mode, J. AOAC. 77(4):1041~1046.

Lee, A. S. and M. Hong (1994) Improved esterification of mecoprop for sensitive detection on capillary gas chromatography with mass selective and electron capture detection, J. AOAC. 77(5):1077~1083.

Nigg, H. H. and R. C. Beier (1992) Assessing Human Exposures to Pesticides. Vol. 128, pp.1~15, Springer-Verlag, New York Press Inc., U.S.A.

Park, S. S. and H. S. Pyo and T. T. Park (1998) The analysis of common metabolites of organophosphorus pesticides in urine by gas chromatography/mass spectrometry, Bull. Korean Chem. Soc. 19(1):45~50.

Shinsuke, T. and G. Futoshi (1990) Specific pattern of persistent organochlorine residues in human breast milk from south india, J. Agric. Food Chem. 38:899~903.

Thomas, C. (1993) Multiresidue pesticide analysis by ion-trap technology, Rapid communications in mass spec. 7:1070~1076.

Trocewicz, J. and Z. Suprynowicz (1996) Determination of diprivan in urine by a supported liquid membrane technique and liquid chromatography/ electrochemical detection, J. Chromatogr. 685:129~134.

Analysis of some pesticides in urine by GC/MS

Seong Soo Park*, Song-Ja Park¹, Heesoo Pyo¹, Jung Hee Cho, Hye Soo Kim and Taek Kyu Park²(*Division of Natural Medicinal Products, Korea Food and Drug Administration, Seoul, 122-704, Korea, ¹Bioanalysis and Biotransformation Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea, and ²Dept. of Chemistry, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea*)

Abstract : The purpose of this study is to establish the assessment techniques of hazardous chemicals by the development of analytical method of biological samples. In this study, we have developed an extraction method of nine pesticides used for rice paddy that resulted in high recovery from the spiked human urine by the liquid-liquid extraction with diethyl ether at pH 7.0. Calibration curve obtained from each pesticide standard using by gas chromatography/mass spectrometry/selected ion monitoring has shown good linearity and detection limits were the range of 0.4~2.0 ng/mL in urine. As a biological monitoring, urine samples of local farmers exposed directly to nine pesticides in the field were collected and analyzed by GC/MS. Of the tested pesticides, metabolites of phenthoate assumed were identified by GC/MS analysis. No parent compound was detected.

*Corresponding author (fax : +82-2-387-7857, E-mail : pss0518@hanmail.net)