한국환경농학회지 제21권 제2호 (2002)
Korean Journal of Environmental Agriculture Vol. 21, No. 2, pp. 90-95

고상추출카트리지를 이용한 잔류농약 다중분석과정에서 정제용매에 따른 회수율 비교

두옥주 · 정보경* · 김경식 · 정의근 · 김진곤 · 김명희
서울시 보건환경연구원
(2001년 10월 29일 접수, 2002년 3월 28일 수리)

Efficiency of Eluting Solvents for Solid-Phase Extraction During Multiresidue Analysis of 16 Pesticides in Cucumber

Ock-Ju Tu, Bo-Kyung Jung*, Gyung-Sig Kim, Eui-Geun Jeong, Jin-Gon Kim, and Myung-Hee Kim (Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Seoul 137-130, Korea)

ABSTRACT: A study was carried out to optimize the cleanup step using a solid-phase extraction (SPE) cartridge, SupelClean™ Florisil, for multiresidue analysis of 16 pesticides in cucumber matrix. Eluting efficiencies of two solvent systems including acetone/*n*-hexane and ethyl acetate/*n*-hexane mixtures were critically evaluated by recoveries of target anaytes from the SPE Florisil column. Based on the recovery as a measure of eluting efficiency, an acetone/*n*-hexane (20/80,v/v) mixture provided more than 80% recovery for 15 pesticides except bifenthrin. In case of ethyl acetate/*n*-hexane, 14 pesticides showed recoveries higher than 75%, while those for alachlor and bifenthrin were less than 30%.

Keywords: pesticide, solid-phase extraction, multiresidue analysis, eluant, cleanup

서 론

농작물의 생산성 향상을 위하여 불요불급하게 사용된 농약성분의 농산물 내 잔류는 우리의 건강에 직결되는 문제로서, 과다하게 잔류되지 않도록 정해진 살포용량과 살포시기를 지켜주는 일이 매우 중요하다. 그러나 때로는 농약의 부정확한 사용으로 인하여 최종소비 단계에서 농산물 내에 농약성분이 정해진 기준치 보다 높은 농도로 잔류하게 되므로 시판 단계에서의 농산물 내 농약의 잔류 분석이 필수적이라 하겠다. 농산물에서의 잔류농약 분석은 통상 동시 다성분 분석으로 이루어지게 되고 그 분석법은 Mills 등[1]과 Luke 등[2]에 의해 처음으로 제시되어 미국의 경우는 CDFA (California Department of Food and Agriculture)와 FDA에서 이들 분석법을 발전시켜 사용하고 있으며, 최근에는 한 번의 전처리로 많은 종류의 농약성분의 정성과 정량이 동시에 가능하다는 장점 때문에 보다 발전된 동시 다성분 분석법이 잔류농약의 분석에 이용되고 있다[3-5].

*연락저자:
Tel: +82-2-570-3247 Fax: +82-2-570-3243
E-mail: kjtj0116@hanmir.com

그러나 잔류농약 분석을 위한 검출기의 성능이 개선되고, 추출과 정제 과정에서 방법상의 많은 발전이 이루어졌음에도 불구하고 동일한 처리과정에 의해 물리화학적 특성이 다른 많은 종류의 농약 성분을 동시에 분석하는 다성분 분석법[6-8]에서 농약성분의 적절한 추출과 정제 방법을 선택하는 데에는 많은 어려움이 있다[9-12]. 특히, 정제 시 적절한 용출 용매의 사용은 색소나 유기물질을 대부분 제거하여 분석 대상 농약성분을 보다 정확하게 분석할 수 있게 하는 중요한 요소이다. 잔류농약의 분석을 위한 컬럼 크로마토그래피에 의한 정제 시, Florisil이나 silica gel 등의 흡착제에 흡착된 농약성분을 용출시키기 위하여 사용되는 용매는 통상적으로 비극성 용매인 *n*-hexane이나 benzene을 기본으로 하여 이들 보다 극성이 강한 dichloromethane, ethyl ether, ethyl acetate, acetone, acetonitrile 등을 적절히 혼합하여 사용하게 되는데 농약 성분은 주로 이들 극성 용매에 의해 컬럼의 흡착제로부터 탈착되어 용출된다[13]. 따라서 이들 극성용매의 함량에 따라서 분석 대상물질인 농약성분의 용출 정도가 좌우되므로, 정제 시 각각의 농약성분에 적합한 용출 용매를 선택하여 사용해야만 한다. 그러나, 동시 다성분 분석을 신속하게 행하기 위해서는 단순화된 분석의 전처리가 필수적인 만큼 한 종류의 용출 용

매를 사용하여, 가능한 한 많은 종류의 농약성분에서 높은 회수율을 얻는 것이 중요하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 현재 시판 농산물 중 잔류농약의 다성분 신속분석에 이용되고 있는 Cho 등[14]의 동시 다성분 분석법을 변개하여 alachlor 등 16종의 농약 성분의 고상추출 Florisil 컬럼을 이용한 시료 전처리 과정 중 정제 시 사용되는 용출용매의 종류에 따른 각 농약 성분의 회수율 평가를 통하여 잔류 농약의 동시 다성분 신속분석 시에 정제 용매의 종류에 따른 분석 효율을 비교 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

농산물 및 시약

농약의 회수율 분석을 위한 농산물 시료로는 서울 시내 대형 농산물시장에서 시판되고 있는 오이를 구입하고 Cho 등[14]의 동시 다성분 분석법을 이용하여 분석한 결과, 해당 농약의 잔류분이 전혀 검출되지 않은 시료를 실험에 사용하였다. 본 실험에 사용된 alachlor, chlorothalonil, α-endosulfan, β-endosulfan, endosulfan sulfate, fenarimol, ethalfluralin, trifluralin, iprodione, vinclozolin, dichlofluanid, procymidone, bifenthrin, tetradifon, cypermethrin, fenvalerate의 대상 농약 혹은 대사산물 표준품은 Riedel de Haen 사(Germany)의 제품을 사용하였다. 동시분석에 사용된 혼합표준용액은 위의 농약성분들을 A group (9종)과 B group (7종)으로 구분하고, 각각의 농약성분이 약 10 μg/L의 농도가 되도록 *n*-hexane에 조제하였으며 기기분석 시와 오이 첨가용 용액으로 사용하였다. 정제용 고상추출 (solid-phase extraction, SPE) 카트리지로는 Supelclean™ Florisil cartridge (1 g packing, 6 mL tube)를 Supelco 사(USA)로부터 구입 사용하였다. 용매인 acetone, acetonitrile, ethyl acetate 및 *n*-hexane은 Wako Pure Chemical (일본) 제품 잔류농약분석용을 사용하였다. Sodium chloride 등 기타 시약은 분석용 특급 시약을 사용하였다.

실험방법

회수율 시험의 대상 농약으로는 국내 시판 농산물 중에서 자주 검출된[15-16] 농약을 중심으로 하여 16개의 성분을 선정하여 연구 대상으로 하였으며, 분석을 보다 용이하게 하기 위하여 크로마토그램에서 머무름 시간이 겹치지 않도록 alachlor, chlorothalonil, α-endosulfan, β-endosulfan, endosulfan sulfate, fenarimol, ethalfluralin, trifluralin, iprodione (이상 A group), vinclozolin, dichlofluanid, procymidone, bifenthrin, tetradifon, cypermethrin, fenvalerate (이상 B group)의 두 개 group으로 나누어서 실험에 사용하였다.

시료 추출 및 정제

농약의 추출 및 정제 방법은 농약의 다성분 분석을 신속하게 행하기 위하여, Cho 등[14]의 방법을 변개, 사용하였으며 그 방법을 간략하게 설명하면 다음과 같다. 즉, 오이시료를 대형분쇄기 (Blixer plus, Robot coupe, France)에 갈아서 각각 50 g 씩을 평량한 다음 위의 A, B group의 농약이 포함된 혼합표준액을 각각 첨가하여 오이 50 g에 포함된 농약의 최종 농도가 약 1.0 mg/L이 되도록 하였다. 농약을 첨가한 오이에 acetonilrile 100 mL을 가하고 high speed blender (Omni macro homogenizer, International Warterbury, USA)에서 교반한 후 여과지를 통해 여과하였다. Acetonitrile 여액에 NaCl 약 10 g을 첨가하여 격렬하게 흔든 후 30분간 정치시켰다. 상층의 acetonitrile 층에서 각각 10 mL 씩 취하여 질소 흐름 하에서 50℃의 항온수조 (신창과학, 한국)상에서 농축하고 잔사에 hexane 2 mL을 가하여 재용해하였다. Hexane 용해액을 SPE Florisil cartrige에 가한 후 아래에 명시한 각각의 용출용매를 사용하여 5 mL 씩으로 2회 용출시켰다. 각 용출액을 15 mL 용량의 시험관에 받아 질소기류 하 50℃에서 농축하고 잔사를 hexane 2 mL에 재용해하여 gas-liquid chromatography (GLC) 분석용 시료로 사용하였다. 각 농약성분의 정제 시 사용된 용출 혼합용매로는 acetone/*n*-hexane 및 ethyl acetate/n-hexane 혼합액을 사용하였고 조성은 각각 5/95, 10/90 및 20/80(v/v) 이었다.

Table 1. GLC operating parameters for the analysis of pesticide residues

Instrument	Hewlett Packard (USA) 6890 gas chromatograph
Detector	63Ni-Electron capture detector(ECD)
Column	HP-1701 fused silica capillary column (0.25 mm i.d. × 30 m, 0.25 ㎛film thickness)
Temperature	Column 150℃(hold for 2 min) to 240℃ at 8℃/min, hold for 2 min, and to 280℃ at 8℃/min, and then hold for 6 min Detector 280℃ Injector 230℃
Gas flow rate	Carrier N_2 1.5 mL/min

GLC 분석

농약성분의 분석에 사용한 GLC 분석조건은 Table 1과 같다.

결과 및 고찰

이 연구에서 A group과 B group의 총 16종의 농약을 오이에 첨가하여 추출, 정제한 후, GLC/ECD로 분석한 chromatogram은 각각 Fig. 1, 2와 같다. 오이 추출액 중 분석에 간섭되는 불순물은 관찰되지 않았으며 각 농약성분들은 모두 baseline상에서 분리되었다. 이에 따라 첨가한 시료의 크로마토그램으로부터 각 농약의 회수율을 미리 작성한 각 농약별 표준 검량선으로부터 직접 산출하는 것이 가능하였다.

Acetone/hexane 혼합용매에 따른 회수율

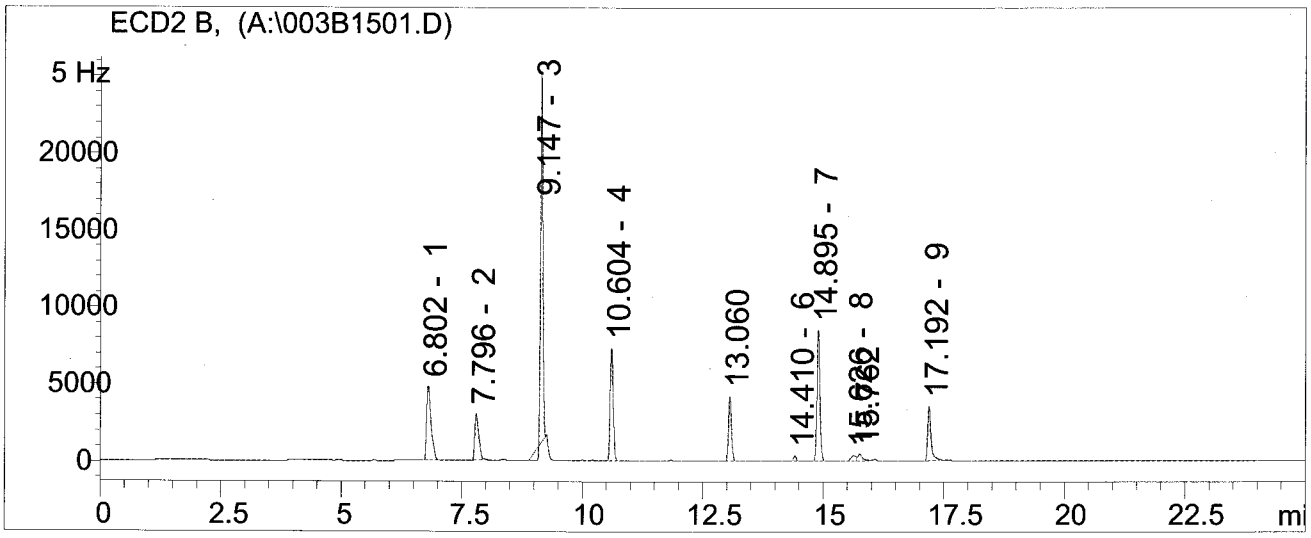

Fig. 1. GLC chromatogram of the extract from cucumber fortified with 9 pesticides(A group). SPE Florisil column was eluted with 20/80(v/v) of acetone/hexane mixture. Peak identity: 1, ethalfluralin; 2, trifluralin; 3, chlorothalonil; 4, alachlor; 5,α-endosulfan; 6, β-endosulfan; 7, endosulfan sulfate; 8, iprodione; 9, fenarimol.

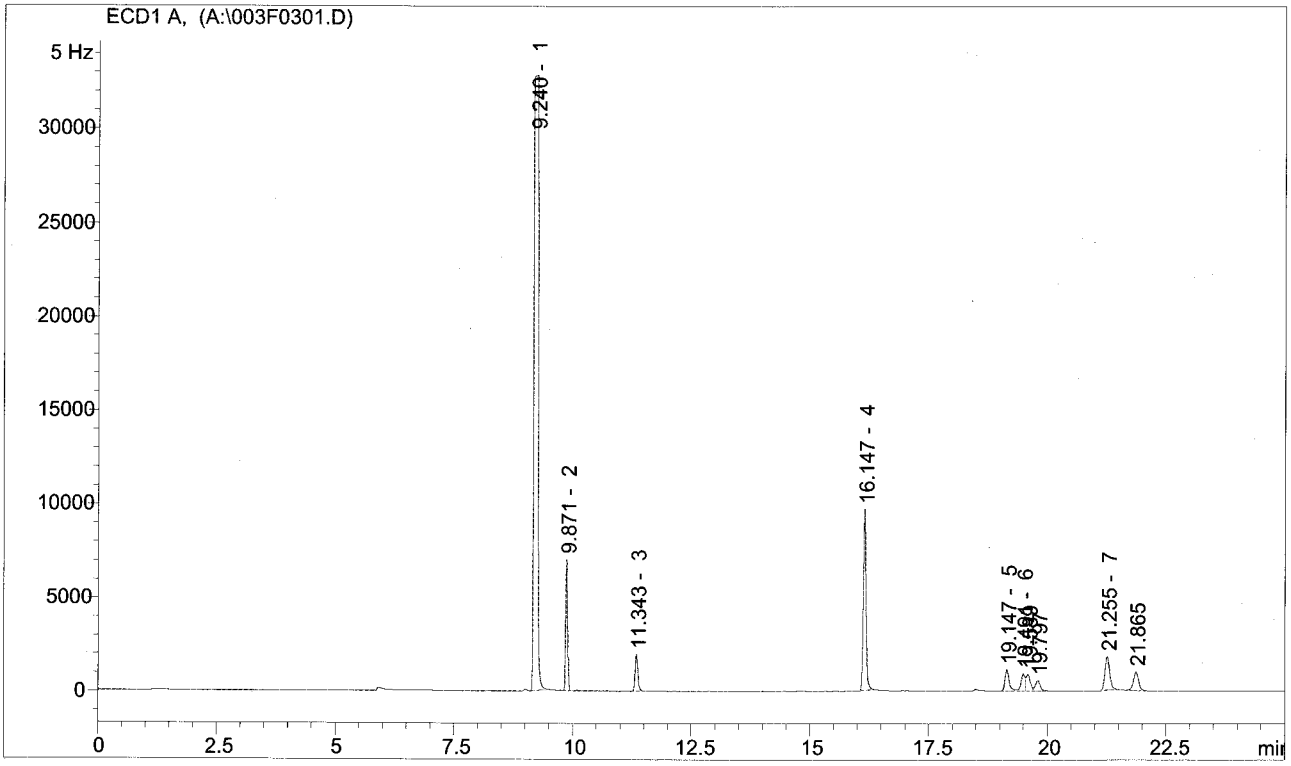

Fig. 2. GLC chromatogram of the extract from cucumber fortified with 7 pesticides(B group). SPE Florisil column was eluted with 20/80(v/v) of acetone/hexane mixture. Peak identity: 1, vinclozolin; 2, diclofluanid; 3, procymidone; 4, tetradifon; 5, bifenthrin; 6, cypermethrin; 7, fenvalerate.

농약의 다성분 분석 시 SPE Florisil 컬럼에서 농약성분을 용출시키는데에 acetone과 hexane의 혼합용매를 사용하여 alachlor, chlorothalonil, α-endosulfan, β-endosulfan, endosulfan sulfate, fenarimol, ethalfluralin, trifluralin, iprodione (이상 A group)과 vinclozolin, dichlofluanid procymidone, bifenthrin, tetradifon, cypermethrin, fenvalerate (이상 B group) 등 16종의 농약성분의 회수율을 분석하여 얻은 결과는 각각 Table 2, 3과 같다. A group의 9종 농약의 분석결과를 보면, ethalfluralin은 5% acetone/hexane을 사용했을 때 회수율이 85.1%였고, 10% acetone/hexane의 경우는 89.8%, 20% acetone/

Table 2. Elution profile of A-group pesticides on SPE Florisil cartridge using acetone/hexane mixtures as eluting solvents

Pesticides	Fortification (mg/kg)	Recovery(%)[a]		
		A/H (5/95)*	A/H (10/90)	A/H (20/80)
Ethafluralin	1.03	85.1±0.25	89.8±0.12	102.8±0.11
Trifluralin	0.94	73.6±0.11	73.6±0.08	103.0±0.23
Chlorothalonil	1.06	96.5±0.21	99.3±0.06	101.9±0.01
Alachlor	1.03	5.6±0.15	75.2±0.07	80.8±0.01
α-Endosulfan	1.03	96.3±0.09	96.9±0.09	94.9±0.10
β-Endosulfan	1.03	91.7±0.04	89.8±0.08	107.6±0.10
Endosulfan sulfate	1.01	41.0±0.12	79.8±0.07	107.2±0.10
Iprodione	1.07	0	97.1±0.13	103.2±0.09
Fenarimol	0.98	0	53.1±0.21	92.1±0.15

* A: acetone, H: hexane.

[a] Mean values of triplicate determinations with standard deviations.

hexane을 사용한 경우 102.8%의 회수율을 나타내었다. Trifluralin, chlorothalonil, α-endosulfan 그리고 β-endosulfan 도 ethalfluralin과 마찬가지로 hexane에 대한 acetone의 혼합비율이 증가함에 따라 보다 높은 회수율을 나타내었는데, 5% acetone/hexane을 사용하였을 때 73.6~96.5%, 10% acetone/hexane을 사용한 경우에는 73.6~99.3%의 회수율을 보였고, 20% acetone/hexane을 사용하였을 때 가장 높은 수준인 94.9~107.6%의 회수율을 얻을 수 있었다. Alachlor, endosulfan sulfate, iprodione 그리고, fenarimol의 경우는 5% acetone/hexane으로 용출시켜 정제하였을 때, 0~41.0%의 매우 낮은 회수율을 나타내어 앞의 5종류의 농약 성분과는 달리 5%의 acetone/hexane이 Florisil 칼럼에 흡착된 이들 농약 성분을 충분히 탈착시키지 못했음을 알 수 있다. 한편 10% acetone/hexane을 사용한 경우, alachlor는 75.2%, endosulfan sulfate는 79.8% 그리고 iprodione은 97.1%의 회수율을 나타내어 비교적 양호한 회수율을 보인 반면, fenarimol의 경우는 53.1%로 낮은 회수율을 보였다. 그러나 이들 alachlor를 비롯한 네 종의 농약 성분도 ethalfluralin 등 나머지 5종의 농약과 마찬가지로 20% acetone/hexane을 사용하여 용출시켜 분석했을 때는 92.1~107.6%의 높은 회수율을 나타내었다.

B group의 농약을 acetone과 hexane의 혼합용매를 정제에 이용하여 동시 다성분 분석을 한 결과를 살펴보면 dichlofluanid는 5%의 acetone/hexane을 사용하였을 때 12.4%의 회수율을 얻어서 5%의 acetone/hexane이 정제용매로서 부적합한 것으로 생각되며, 10% acetone/hexane과 20%의 acetone/hexane에서는 90.0%와 101.2%의 높은 회수율을 보였다. Bifenthrin의 경우는 5% acetone/hexane과 10%의 acetone/hexane을 사용하였을 때 회수율이 80%이상으로 좋은 결과를 나타낸 반면, 20%의 acetone/hexane을 사용하여 정제시킨 경우에는 오히려 매우 낮은 52.1%의 회수율을 나타내었다. 이들 2종을 제외한 나머지 B group의 5종의 농약은 acetone의 hexane에 대한 혼합비율에 관계없이 80% 이상의 높은 회수율을 나타내었다.

Table 3. Elution profile of B-group pesticides on SPE Florisil cartridge using acetone/hexane mixtures as eluting solvents

Pesticides	Fortification (mg/kg)	Recovery(%)[a]		
		*A/H (5/95)	A/H (10/90)	A/H (20/80)
Vinclozolin	1.03	93.6±0.06	95.9±0.13	97.1±0.11
Dichlofluanid	1.00	12.4±0.00	90.0±0.36	101.2±0.26
Procymidone	1.02	81.2±0.08	91.4±0.03	85.5±0.02
Bifenthrin	1.12	89.3±0.40	87.1±0.21	52.1±0.70
Tetradifon	1.02	93.3±0.10	92.2±0.07	84.3±0.02
Cypermethrin	1.28	89.4±0.12	104.4±0.47	105.0±0.17
Fenvalerate	1.40	84.9±0.21	94.6±0.29	91.1±0.07

* A: acetone, H: hexane.

[a] Mean values of triplicate determinations with standard deviations.

Acetone은 비교적 강한 극성을 띠고 있는 유기용매로서, 그 비율이 증가함에 따라 대부분의 농약 성분의 회수율이 증가하는 결과가 나타났는데, 이 연구의 분석 대상이 된 16종의 농약성분의 분석을 위한 시료의 전처리 과정 중 정제에 사용되는 용출용매로서 5%의 acetone/hexane을 사용하였을 때는 16종의 농약성분 중 alachlor, iprodione 등 5종의 농약에서 회수율이 50% 미만으로 불량하여서, 사용하기에 부적합한 것으로 판단되며, 10%의 acetone/hexane을 사용한 경우에는 fenarimol을 제외한 15종의 농약성분의 회수율이 70% 이상으로 나타났으며, 20%의 acetone/hexane을 사용한 경우에는 bifenthrin을 제외한 15종의 농약의 회수율이 80% 이상으로 나타나 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 곡류에서 초임계추출을 이용하여 농약의 회수율을 분석한 吉井公彦 등[11]의 연구에 따르면, fenarimol은 15%의 ether/hexane에서는 전혀 용출되지 않았고, 50%의 ether/hexane에서 83.0%로 대부분이 용출되었으며, 50%의 acetone/hexane에서는 1.6%로 미미한 수준의 용출율을 나타내었다. 이들의 결과와 비교할 때, 시험법의 차이는 있으나 Florisil 미니컬럼을 이용하여 정제할 시, fenarimol의 경우는 50%의 acetone/hexane보다는 20%의 acetone/hexane에서 보다 높은 용출율을 나타낸다고 볼 수 있다. Bifenthrin의 경우는 5, 10%의 acetone/hexane을 사용하였을 때는 87% 이상의 좋은 회수율을 나타냈는데, acetone의 비율이 20%인 용매를 사용한 경우는 오히려 회수율이 낮아졌다. Fenarimol은 5, 10%의 acetone/hexane을 사용하였을 때는 60% 미만의 낮은 회수율을 나타내었으나, 20%의 acetone/hexane을 사용하여 정제한 결과 92.1%의 높은 회수율을 얻어

Table 4. Elution profile of A-group pesticides on SPE Florisil cartridge using ethyl acetate/hexane mixtures as eluting solvents

Pesticides	Fortification (mg/kg)	Recovery(%)[a]		
		*E/H (5/95)	E/H (10/90)	E/H (20/80)
Ethafluralin	1.03	77.7±0.17	76.0±0.11	79.7±0.06
Trifluralin	0.94	55.8±0.11	75.8±0.10	76.1±0.08
Chlorothalonil	1.06	59.9±0.15	88.2±0.15	94.8±0.01
Alachlor	1.03	5.5±0.02	5.3±0.01	18.0±0.25
α-Endosulfan	1.03	101.3±0.11	91.6±0.12	101.0±0.07
β-Endosulfan	1.03	70.7±0.15	89.0±0.11	90.7±0.13
Endosulfan sulfate	1.01	3.0±0.01	85.1±0.08	91.8±0.11
Iprodione	1.07	0	51.2±0.11	102.6±0.20
Fenarimol	0.98	2.2±0.09	4.5±0.10	99.5±0.17

* E: ethyl acetate, H: hexane.

[a] Mean values of triplicate determinations with standard deviations.

Table 5. Elution profile of B-group pesticides on SPE Florisil cartridge using ethyl acetate/hexane mixtures as eluting solvents

Pesticides	Fortification (mg/kg)	Recovery(%)[a]		
		*E/H (5/95)	E/H (10/90)	E/H (20/80)
Vinclozolin	1.03	101.4±0.03	103.3±0.04	103.7±0.03
Dichlofluanid	1.00	7.6±0.19	58.0±0.21	100.8±0.24
Procymidone	1.02	69.0±0.05	78.4±0.49	98.0±0.07
Bifenthrin	1.12	18.9±0.05	25.0±0.10	29.3±0.10
Tetradifon	1.02	96.5±0.06	93.7±0.32	101.2±0.06
Cypermethrin	1.28	100.3±0.04	106.9±0.18	109.7±0.10
Fenvalerate	1.40	102.3±0.17	104.0±0.29	104.3±0.12

* E: ethyl acetate, H: hexane.

[a] Mean values of triplicate determinations with standard deviations.

서, 이들 두 농약은 상반된 분석 결과를 나타냄으로써 동시 분석이 곤란한 것으로 나타났다.

Ethyl acetate/hexane 혼합용매에 따른 회수율

Ethyl acetate는 acetone에 비해 극성이 낮은 용매로서 중간 정도의 극성을 지닌 용매이다. 따라서 acetone에 비해 색소나 유기물질 등의 식물 고유의 성분의 용출 정도가 낮으며, 농약 성분의 정량이나 정성 시에 용출 용매로 사용하면, 이들 물질에 의한 간섭을 감소시켜 보다 정확한 분석 결과를 얻을 수 있는 장점이 있다[13]. 이 ethyl acetate를 일정 비율로 hexane에 혼합하여 잔류 농약의 동시 다성분 분석의 전처리 단계 중 정제 시에 용출 용매로 사용하여 얻은 분석 결과는 각각 Table 4, 5와 같다. A group의 분석 대상 농약 중 ethalfluralin, trifluralin, α-endosulfan 그리고 β-endosulfan은 5% ethyl acetate/hexane과 10% ethyl acetate/hexane, 20% ethyl acetate/hexane을 사용한 경우 모두에서 70.7~101.3%의 회수율을 나타내어, acetone/hexane을 사용한 경우의 73.6~107.6%보다는 낮지만, 비교적 높은 회수율을 얻을 수 있었다. 그러나 endosulfan sulfate와 iprodione의 경우는 5% ethyl acetate/hexane을 사용한 경우에 회수율이 10% 미만으로 너무 낮았고, 10% ethyl acetate/hexane을 사용였을 때 endosulfan sulfate는 85.1%의 양호한 회수율을 나타내었으나, iprodione은 51.2%로 역시 낮은 회수율을 나타내어 iprodione의 분석시에 10% 이하의 ethyl acetate/hexane 용매는 용출 용매로서 적합하지 않은 것으로 보여진다. 또한, fenarimol은 5%와 10% ethyl acetate/hexane을 사용한 경우 모두 10% 미만의 회수율을 나타내었고, endosulfan sulfate, iprodione과 마찬가지로 20%의 ethyl acetate/hexane을 사용하였을 때 99.5%로 높은 회수율을 나타내었다. 그러나, alachlor의 경우에는 ethyl acetate의 hexane에 대한 혼합비율과 상관없이 회수율이 20% 미만으로 매우 낮아서 Florisil 컬럼에 흡착된 후, 20% 이하의 ethylacetate와 hexane의 혼합용매에 의해 탈착이 거의 이루어지지 않는 것을 알 수 있었다.

한편, vinclozolin 등 7종의 농약성분을 포함한 B group의 경우, 정제에 사용된 haxane에 대한 ethyl acetate의 비율이 5%와 10%일때는 dichlofluanid와 bife- nthrin은 7.6%~58%의 매우 낮은 회수율을 나타내었고, 20%의 ethyl acetate/hexane을 사용한 경우에 dichlofluanid는 100% 이상의 높은 회수율을 보인 반면, bifenthrin은 20%의 ethyl acetate/hexane을 사용한 경우에도 29.3%의 회수율을 나타내어 bifenthrin 역시 A group의 alachlor와 마찬가지로 20% 이하의 ethyl acetate와 hexane의 혼합용매에 의해 탈착이 거의 이루어지지 않는 것을 알 수 있다. 이들 두 성분 (bifenthrin, dichlofluanid)을 제외한 B group의 나머지 5종의 농약 성분에서는 20%의 ethyl acetate/hexane을 사용한 경우 76.1%~109.7%의 높은 회수율을 얻을 수 있었다. 위의 결과를 통하여 볼 때 20% ethyl acetate/hexane을 용출 용매로 사용한 경우 alachlor와 bifenthrin을 제외한 14 종의 분석 대상 농약 성분의 회수율은 20% acetone/hexane을 사용한 것보다 낮은 수준인 76.1~109.7%를 나타내었으나, alachlor와 bifenthrin의 경우 5.5~29.3%의 회수율을 얻어서 이들 두 성분의 분석에 20% 이하의 ethyl acetate와 hexane의 혼합 용매가 부적합한 것으로 나타났다. 이상과 같은 결과로부터 bifenthrin과 alachlor를 농약의 동시 다성분 분석 시에 효율적으로 분석하기 위한 다른 종류의 정제 방법에 대한 연구가 별도로 이루어져야 할 것이며, 동시에 다수의 농약 성분에서 전반적으로 고른 회수율을 얻기 위한 전처리에 대한 많은 노력이 요구된다고 생각된다.

요 약

채소류 중 비교적 matrix효과가 적고, 수분 함량이 적절하여 회수율이 양호한 오이를 대상으로 하여 총 16종의 농약성분을 A, B 두 group으로 나누어, 농약의 동시 다성분 분석의 전처리 과정 중 정제에 사용하는 용출용매로서 5%~20%의 acetone/hexane과 5%~20%의 ethyl acetate/hexane을 사용하여 각각의 회수율을 분석하여 얻은 결과는 다음과 같다.

Acetone/hexane을 사용한 경우 5% acetone에서 총 16종의 농약 성분 중 ethalfluralin, trifluralin, chlorothalonil 등 11종의 농약은 높은 회수율을 보였으나, alachlor와 iprodione, endosulfan sulfate, bifenthrin, fenarimol은 매우 낮은 회수율을 나타내었고, 10% 이상의 acetone/hexane에서는 bifenthrin과 fenarimol을 제외한 14종의 농약에서 높은 회수율을 얻을 수 있었다. 그러나 bifenthrin은 20%의 acetone/hexane을 사용한 경우는 용출되지 않았고, fenarimol은 10% 이하의 acetone/hexane을 사용하였을 때는 낮은 회수율을 나타내었다. Ethyl acetate/hexane을 사용하여 총 16 종의 농약 성분의 회수율 분석을 한 결과, 5% ethyl acetate에서 ethalfluralin, α-endosulfan, β-endosulfan (A group), vinclozolin, tetradifon, cypermethrin, fenvalerate (B group)에서만 70% 이상의 회수율을 얻었다. 10%의 ethyl acetate/hexane을 사용하여 분석한 경우는 trifluralin, chlorothalonil, α-endosulfan, β-endosulfan, endosulfan sulfate(A group), vinclozolin, procymidone, tetradifon, cypermethrin, 그리고 fenvalerate(B group)에서는 70% 이상의 회수율을 얻었고, 20%의 ethyl acetate/hexane을 사용하여 분석한 경우는 5%나 10%의 ethyl acetate/hexane을 사용하여 분석했을 때보다 좋은 결과를 나타내어 전체 16종의 농약 중 14종에서 75% 이상의 회수율을 얻었으나, alachlor와 bifenthrin은 매우 낮은 회수율을 보여서 ethyl acetate와 hexane의 혼합용매가 이들 두 농약성분의 분석에는 적합하지 않은 용출 용매임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Mllls, P. A., Onley, J. H. and Gaither, R. A. (1963) *J. AOAC*, 46, 186.
2. Luke, M. A., Froberg, J. E. and Masumoto, H. T.(1975) *J. AOAC*, 58, 1020.
3. 殘溜農藥簡易分析法開發檢討委員會 : *食品衛生研究*, 45(9), 31-49 (1995), 47(5), 27-41 (1997), 47(6), 27-411 (1997).
4. Dirk, M. H., David, L. S., Elizabeth, R. R., Laura, C. H. and Francis, D. G. (1994) A rapid muliresidue screen for organophosphorus, organochlorine, and N-methyl carbamate insecticides in plant and animal tissues, *J. AOAC*, 77(5), 6312-1274.
5. Lee, S. M., Papathakis, M. L., Feng, HM. C. Hunter, G. F. and Carr, J. E. (1991) Multipesticide residue method for fruit and vegetables, Fresenius *J. Anal. Chem.* 339, 376-383.
6. Nakamura, Y., Tonogai, Y., Sekiguchi, Y., Tsumura, Y., Nishida, N., Takakura, K., Isechi, M., Yuasa, K., Nakamura, M., Kifune, N., Yamamoto, K., Terasawa, S., Oshima, T., Miyata, M., Kamakura, K. and Ito, Y. (1994) *Agri. Food Chem.* 42, 2508-2518.
7. 齊藤勳, 山田貞二, 大島晴美, 早川順子(1995) *日本農藥學會誌*, 20, 109-118.
8. 佐佐木久美子, 中村優美子,二宮隆博, 田中莓嗣,豊田正武 (1998) 1997年告示10農藥への殘留農藥迅速分析通知法の適用, *食衛誌*, 39(6), 448-452.
9. Tekel, J., Tahtna, S., Pecnikiva, K., Holla, M. and Vaverkova, S. (1998) Multiresidual method for determination of the uracil herbicides in plant samples by GE/NPD, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 94(10), 334-336.
10. Luke, M.A., Froberg, J. E. and Masumoto, H. T. (1981) Improved multiresidue gas chromatographic determination of organophosphorus, organonitrogen, and organohalogen pesticides in produce, using flame photometric and eletrolytic conductivity detectors, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 64(5), 1187-1195.
11. 吉井公彦, 深村ゆかり, 中村優美子, 石光 進, 外海泰秀, 土屋 鍛, 木村實加, 關口 幸弘(1999) 超臨界流體抽出及びGC,HPLCによ穀類中殘溜農藥の多成分一齊分析法, *食品衛生誌*, 40(1), 68-74.
12. Dorea, H. S., and Lancas, F.M.(1999) Matrix solid-phase dispersion extraction of organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in cashew nut and passion fruit, *J. Microculumn Separations* 11(5), 367-375.
13. 柳弘一, 李海根, 全盛換(1991) *農藥殘留分析方法*, *同和技術*, 36-45.
14. 조성자, 김복순, 김일영, 신기영, 박주성, 홍미선, 정소영, 장민수, 조성애, 박애숙, 강희곤, 김정헌, 이강문(1997) 시중 유통 농산물 중의 농약 잔류 실태 조사(V), *서울특별시보건환경연구원보*, 33, 154-164.
15. 박주성, 강희곤, 김복순, 김일영, 신기영, 홍미선, 장민수, 조성자, 정소영, 조성애, 박애숙(1998) 시중 유통 농산물 중의 농약 잔류 실태연구(VI), *서울특별시보건환경연구원보*, 34, 140-154.
16. 김경식, 오석률, 두옥주, 정보경, 정애희, 김도정, 장미라, 윤용태, 김양숙, 이정미, 황영숙, 황광호, 김진곤, 김명희 (1999) 서울시 강북지역 유통 농산물 중의 농약잔류실태 조사, *서울특별시보건환경연구원보*, 35, 151-158.