

GC-ECD를 이용한 유기염소계 및 Pyrethroid계 농약 동시 분석법

김우성 · 이선화 · 김재이 · 정지윤 · 이명자 · 박영채 · 이영자 · 정성욱* · 이봉현** · 박홍재†
부산지방식품의약품안전청 · †인제대학교 환경시스템학부 · **부산대학교 화학과
(2003년 1월 11일 접수; 2003년 3월 24일 채택)

Simultaneous Analytical Method of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides using GC(ECD)

Woo-Seong Kim, Sun-Hwa Lee, Jae-I Kim, Ji-Yoon Jeong, Myeong-Ja Lee, Yeong-Chai Park,
Yeong-Ja Lee, Seong-Ug Jeong†, Bong-Hun Lee** and Heung-Jai Park†

Busan Regional Food & Drug Administration, Busan 608-829, Korea

†School of Environmental Science and Engineering, Inje Univ., Gimhae 621-749, Korea

**Dept. of Chemistry, Busan Nat'l Univ., Busan 609-735, Korea

(Manuscript received 11 January, 2003; accepted 24 March, 2003)

Pesticides were extracted from samples with 70% acetone and methylene chloride in order, and then cleaned up via open-column chromatography apparatus packed with florisil, and finally analyzed simultaneously the organochlorine and pyrethroid pesticides using GC(ECD). An ultra-2 fused silica capillary column was used to separate and identify the products. The resolution between the last isomeric peak of cypermethrin(59.987min) and the first isomeric peak of flucythrinate(60.043min) was not satisfactory. The last isomeric peak of fenvalerate(62.344min) and the first isomeric peak of fluvalinate(62.397min) were overlapped. Recoveries of soybean sample for the most pesticides were 73.3% to 102.4%. Detection limits were between 0.004 and 0.063 $\mu\text{g}/\text{mg}$ when this method was used.

Key words : Simultaneous analytical method, Organochlorine, Pyrethroid Pesticides, GC(ECD)

1. 서 론

사람이 농약을 다량 섭취했을 때는 여러 종류의 부작용이 일어날 수 있으며 환경에 미치는 영향과 국민건강에 상당한 위해를 끼칠 수 있으며 안전한 농약일지라도 오용, 과용으로 인해 그 효용가치를 잃고 인간에 위해성을 줄 수 있는 농산물이 공급됨으로 인하여 국민보건상 커다란 문제점이 될 수 있다. 우리나라 식품 의약품안전청에 의한 잔류농약 기준은 최근 개정으로 총 규제 농약의 수는 263종으로¹⁾ 확대되었고 2003년 4월 1일 이후 70여종의 농약이 추가, 고시 될 예정이다. 식품공전법은 개별 분석이 기본이기 때문에 상당한 시간과 경비가 소모되어 비효율적이다. 따라서 저자 등은^{2~4)} 전자포획 검출기(electron capture detector) 및 질소 인 검출

기(nitrogen phosphorous detector)가 장착된 GC를 이용하여 다성분의 잔류농약을 동시에 정성 및 정량 분석하는 방법을 보고하였고 본 연구에서는 이들 방법을 수정·보완하여 다양한 종류의 농약을 분석할 수 있는 최적의 분석 조건을 제시하고자 하였다. 잔류농약 다성분 동시 분석법은 상대적으로 짧은 시간내에 다양한 종류의 농약을 효과적으로 검출할 수 있는 방법이다^{5~7)}. 분자량이 큰 피레스로이드계(pyrethroids) 및 유기염소계(organochlorine) 농약까지 1회의 전처리 과정을 거쳐 신속하고 정확하게 정성·정량 분석할 수 있는 방법을 모색하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 재료는 중국이 원산지인 대두를 시중에서 구입하였다. 표준물질로 사용한 47종의 농약은 Dr. Ehrenstofer사에서 구입하여 사용하였다.

Corresponding Author : Woo-Seong Kim, Busan Regional Food & Drug Administration, Busan 608-829, Korea
Phone : +82-51-610-6244
E-mail : kwsh1964@yahoo.com

표준용액의 조제는 각각 acetone으로 1~5 µg/kg되게 하여 사용하였다. 농약의 추출 및 정제 등의 용매로서 acetone, methanol, methylene chloride, hexane은 잔류농약용을 사용하였고, ether는 특급 시약, H₂O는 deionized water를 사용하였다. 정제용 florisil은 60~80 mesh(Sigma 사)로 130℃에서 12시간 활성화시킨 후 테시케이터에서 건조 후 사용하였다.

2.2. 분석기기

GC는 Hewlett-Packard사의 5890 series II plus형 (U.S.A.)으로서 HP7673 automated sampler를 설치 사용하였고, 농약의 고분리를 위해 Ultra-2 capillary column을 사용하였으며 길이 50m, ID 0.32mm, film thickness 0.17µm이었다.

2.3. 추출 및 분리

건조된 대두는 분쇄기를 이용하여 분쇄하였으며, 회수를 실험을 위해 농약 표준품 혼합제를 균질화한 대두에 첨가하였다. 분말 상태의 시료 20g에 70% acetone 100ml를 넣고 10분간 교반하여 용매 추출 후 여과하여 농축 후, 수 층(water layer)을 취하였다. 이 액을 500ml 분액깔대기에 100ml methylene chloride로 2회 반복 추출하였다. 수분 제거를 위해

추출액을 무수 황산나트륨 5g이 있는 거름종이에서 여과하였다. 감압 농축 후 methylene chloride 10ml로 용해시켜 시험용액으로 사용하였다. 불순물을 제거하고자 이 용액을 130℃로 활성화시킨 florisil 판에 통과시켜 정제하였다. Hexane : methylene chloride(1:1) 30ml, ether : hexane(9:1) 30ml, acetone :methylene chloride(1:9) 30ml를 용출시켜 이들 용매를 증발·농축 후 acetone 2ml를 정확히 가하여 녹인 다음 이를 GC에 주입하여 각 농약의 함량을 정량하였다. GC/ECD 분석조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

47종의 농약을 120℃에서 300℃까지 승온하는 GC 조건에서 비교적 분자량이 큰 피레스로이드계 농약인 permethrin, cyfluthrin, cypermethrin, flucythrinate, felvalerate, fluvalinate가 고온에서 복수 피크로 검출이 되었다(Fig. 1). 각 농약의 머무름 시간은 Table 2와 같았다. Cypermethrin의 네번째 피크와 flucythrinate의 첫번째 피크, fenvalerate의 두번째 피크와 fluvalinate의 첫번째 피크가 분리되지 않았다. 다성분의 농약을 분리·확인하였으며, 특히 검체별 불순물을 제거하고자 칼럼 정제를 실시하는데 본 연구에서는 47종의 농약을 분리·정제하기 위해서 칼럼 loading 후 3종류의 용출액을 사용하여 확인하였다(Table 2). Hexane:methylene chloride (1:1)에서는 BHC, DDT 등 23종의 농약, ether:hexane(9:1)에서는 diclobenil, alachlor 등 22종 농약, acetone:methylene chloride(1:9)에서는 chlorothalonil, difenconazole 등 2종 농약이 선택적으로 분리, 용출되었다. 용출액의 구성비에 따라 용출되는 농약 성분이 상이했으며 수 백 여종의 농약성분의 회수를 용출시키기 위해서 이와 같은 용출액의 구성 성

Table 1. Analytical condition

column	inj. temp (°C)	det. temp (°C)	flow rate (ml/min)	split ratio	oven program
Ultra-2	280	300	0.9	60:1	initially 130°C, increase at 5°C/min to 185°C, hold for 17min increase at 5°C/min to 215°C, hold for 8min increase at 5°C/min to 285°C, hold for 13min

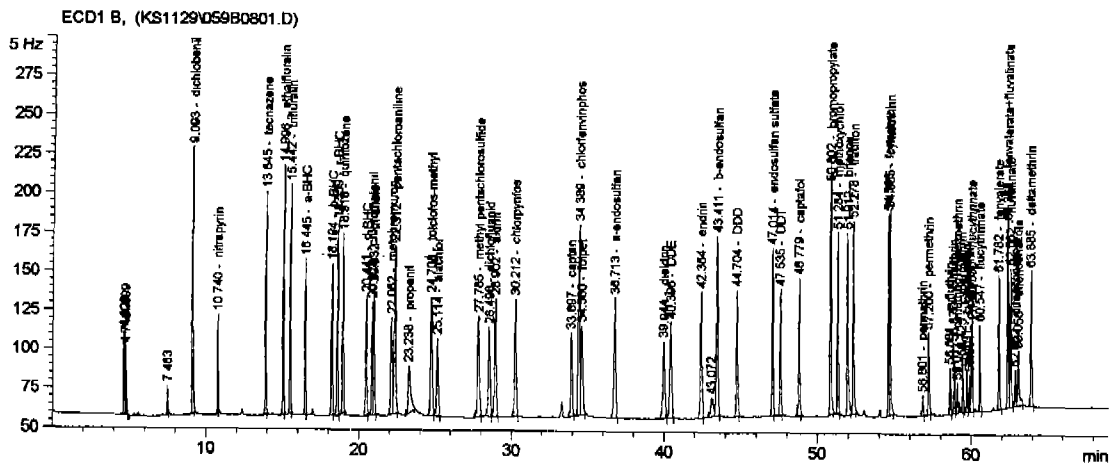


Fig. 1. Chromatogram of organochlorine & pyrethroid pesticides.

GC-ECD를 이용한 유기염소계 및 Pyrethroid계 농약 동시 분석법

Table 2. Retention times of organochlorine and pyrethroid pesticides

Pesticides	Retention time(min)	Fraction	Pesticides	Retention time(min)	Fraction
	Ultra-2			Ultra-2	
Diclobenil	9.093	II	Dieldrin	39.944	I
Nitrapyrin	10.74	I	DDE	40.396	I
Tecnazone	13.845	I	Endrin	42.384	I
Ethalfuralin	14.996	I	β -endosulfan	43.411	II
Trifluralin	15.442	I	DDD	44.704	I
α -BHC	16.445	I	Endosulfan sulfate	47.014	II
β -BHC	18.194	I	DDT	47.535	I
γ -BHC	18.559	I	Captafol	48.779	II
Quintozene	18.918	I	Bromopropylate	50.802	II
δ -BHC	20.441	I	Methoxychlor	51.284	I
Chlorothalonil	20.828	III	Bifenox	51.912	II
Tri-allate	20.94	I	Tetradifon	52.278	II
Metobromuron	22.082	II	Fenarimol	54.566	II
Pentachloroaniline	22.312	I	Cyhalothrin	54.665	II
Propanil	23.238	II	Permethrin(2)	56.801,57.200	I
Toclofos-methyl	24.708	I	Cyfluthrin(4)	58.601,58.870	II
Alachlor	25.114	II		59.087,59.187	
Methylpentachlorosulfide	27.785	I	Cypermethrin(4)	59.291,59.425	II
Dichlofluanid	28.496	II		59.701,59.987	
Aldrin	28.902	I	Flucythrinate(2)	60.043,60.547	II
Chloropyrifos	30.212	I	Fenvalerate(2)	61.782,62.344	II
Captan	33.897	II	Fluvalinate(2)	62.397,62.562	II
Chlorfenvinphos	34.389	II	Difencconazole(2)	62.862,63.056	III
Folpet	34.580	II	Deltamethrin	63.885	II
α -endosulfan	36.713	I			

I: hexaane:methylene chloride(1:1) eluted,

II: ether:hexane(9:1) eluted,

III: acetone:methylene chloride(1:9) eluted fraction

Table 3. Recovery and detection limit of orgnochlorine and pyrethroid pesticides

Pesticides	Mean \pm SD(%)	LOD(μ g/ml)	Pesticides	Mean \pm SD(%)	LOD(μ g/ml)
Diclobenil	73.3 \pm 1.6	0.009	α -endosulfan	89.1 \pm 1.1	0.006
Nitrapyrin	69.3 \pm 1.3	0.005	Dieldrin	93.2 \pm 1.2	0.005
Tecnazone	52.2 \pm 1.0	0.005	DDE	86.4 \pm 3.6	0.005
Ethalfuralin	65.5 \pm 0.8	0.009	Endrin	88.7 \pm 0.6	0.006
Trifluralin	60.1 \pm 0.1	0.009	β -endosulfan	93.3 \pm 2.5	0.057
α -BHC	91.4 \pm 1.9	0.004	DDD	93.6 \pm 3.8	0.007
β -BHC	91.6 \pm 3.0	0.006	Endosulfan sulfate	92.6 \pm 3.0	0.007
γ -BHC	86.2 \pm 1.7	0.004	DDT	93.3 \pm 1.7	0.005
Quintozene	68.9 \pm 0.5	0.005	Captafol	80.3 \pm 1.5	0.01

Table 3. Continued

Pesticides	Mean±SD(%)	LOD($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Pesticides	Mean±SD(%)	LOD($\mu\text{g}/\text{ml}$)
δ -BHC	92.5±2.6	0.016	Bromopropylate	68.6±1.5	0.030
Chlorothalonil	89.3±0.9	0.006	Methoxychlor	95.1±2.3	0.053
Tri-allate	88.3±0.8	0.008	Bifenox	102.4±4.5	0.035
Metobromuron	92.0±3.7	0.020	Tetradifon	96.1±1.4	0.025
Pentachloroaniline	86.7±2.4	0.022	Fenarimol	89.2±3.4	0.009
Propanil	96.8±5.7	0.011	Cyhalothrin	91.6±3.1	0.043
Toclofos-methyl	89.7±1.7	0.035	Permethrin(2)	88.7±2.1	0.074
Alachlor	92.2±1.8	0.046	Cyfluthrin(4)	85.8±0.8	0.052
Methylpentachlorosulfide	74.9±1.3	0.016	Cypermethrin(4)	88.4±1.7	0.064
Dichlofluanid	97.9±0.7	0.063	Flucythrinate(2)	89.2±2.1	0.060
Aldrin	33.2±1.6	0.023	Fenvalerate(2)	88.8±1.9	0.012
Chlorpyrifos	88.3±1.5	0.024	Fluvalinate(2)	89.7±2.1	0.012
Captan	77.5±2.2	0.033	Difencconazole(2)	94.0±3.9	0.016
Chlorfenvinphos	92.6±4.1	0.011	Deltamethrin	81.0±1.9	0.021
Folpet	88.9±1.5	0.040			

분이 필요하였다. 향후 이와 같은 자료는 본 연구에서 시도하고자 하는 화학적 성분이 다른 수 백 여종의 농약 성분을 분리하기 위한 기초자료가 되기도 한다. 47종의 농약 중 aldrin을 제외한 대부분의 농약이 70% 이상의 회수율을 보였으며, tecnazene 52.2%, trifluralin 60.1%의 회수율을 보였다. 특히 cypermethrin 등 분자량이 큰 피레스로이드계 농약

들은 거의 양호한 회수율을 보였으며 본 실험의 시료인 중국산 대두에는 47종의 농약은 검출되지 않았다. 아울러 본 방법으로 47종의 농약들에 대한 검출 한계를 구하였다. 각 농약에서 0.004에서 0.063 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 의 검출한계를 보여주고 있는데, 이는 농산물에서 허용되는 잔류농약의 함량을 분석하는데 충분할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) 식품공전, 2002, 7.
- 2) Lee, Y.G. and W.S. Kim, 1997, J. Agri. Tech & Dev. Inst., 1, 30-35.
- 3) Lee, B.H., W.S. Kim, W.W. Park, S.U. Jeong and H.J. Park, 1997, J. Korean Environ. Sci. Soc., 6(2), 183-187.
- 4) Kim, W.S., B.H. Lee and H.J. Park, 1996, J. Korean Environ. Sci. Soc., 5(5), 561-567.
- 5) Pang, G.F., C.L. Pan, Y.Z. Chao and T.S. Zhao, 1994, J. A.O.A.C Int., 77, 738-747.
- 6) Pang, G.P., T.S. Zhao, Y.Z. Chao and C.L. Pan, 1994, J. A.O.A.C Int., 77, 1634-1638.
- 7) Pang, G.F., Y.Z. Chao, C.L. Pan, J.J. Zhang and X.M. Li, 1995, J. A.O.A.C Int., 78, 1481-1488.