

GC/NPD를 이용한 다성분 잔류농약의 동시분석

김우성·이선화·김상엽·정동윤·김재이·
이영자·이홍재·정성욱·박홍재*
부산지방식품의약품안전청·경상대학교 농화학과·인제대학교 환경시스템학부
(2003년 6월 30일 접수; 2003년 9월 27일 채택)

Simultaneous Analysis of Multi-residual Pesticides using GC/NPD

Woo-Seong Kim, Seon-Hwa Lee, Sang-Yub Kim, Dong-Youn Jeong,
Jae-I Kim, Yeong-Ja Lee, Hong-Jae Lee*, Seong-Ug Jeong** and Heung-Jai Park**

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

*Dept. of Agricultural Chem., Gyeongsang National Univ., Chinju 660-701, Korea

**School of Environmental Science and Engineering, Inje Univ., Busan 609-735, Korea

(Manuscript received 30 June, 2003; accepted 27 September, 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 organophosphorus pesticides using GC/NPD. Ultra-2 and Ultra-1 fused silica capillary columns were used to separate and identify the products. Recovery of most analytes from soybean sample, taken from pesticide residues well, was greater than(80%) for all except(6) analytes. This method can simultaneously determine multiple pesticides with a high degree of accuracy and precision.

Key words : Organophosphorus, GC/NPD, Simultaneous analysis

1. 서론

우리나라 식품의약품 안전청 고시에 의한 잔류농약 허용기준 설정에 있어 최근 개정(2003년, 식품공전)¹⁾으로 규제 농약 수는 318종으로 확대되었다. 이에 많은 연구자들이 검사 결과의 효율성 및 정확성을 위해 1회의 조작으로 수 백 여종의 농약을 분리·정량 할 수 있는 동시다성분 분석법이 개발되고 있으며^{2,3)} 향후 계속적인 연구가 시급한 실정이다. 이에 따라 본 연구자들은 이미 기체 크로마토그래피로 농산물에 잔류되어 있는 유기염소계 및 피레스로이드계 농약을 동시에 추출하여 분석하는 방법에 관한 연구를 발표한 바 있으며⁴⁾ 대부분의 농약에 대해서 만족한 결과를 보였다. 따라서, 이를 근거로 하여 수십 여종의 유기인계 농약을 대상으로 하여 capillary column의 분리능을 검토하고 동일한 조건에서 대두에 첨가된 농약 성분의 회수율 및 검

출한계를 검토하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 재료는 중국이 원산지인 대두를 시중에서 구입하였다. 표준물질로 사용한 47종의 농약은 Dr. Ehrenstofer사 및 WAKO사에서 구입하여 사용하였다. 표준용액의 조제는 각각 acetone으로 1~10 μ g/kg되게 하여 사용하였다. 농약의 추출 및 정제 등의 용매로서 acetone, methanol, methylene chloride, hexane은 잔류농약용으로 사용하였고, ether는 특급 시약, H₂O는 deionized water를 사용하였다. 정제용 florisil은 60~80 mesh(Sigma 사)로 130 $^{\circ}$ C에서 12시간 활성화시킨 후 데시케이터에서 건조 후 사용하였다.

2.2. 분석기기

GC는 Hewlett-Packard사의 5890 series II plus형 (U.S.A.) 및 HP 6890으로서 HP7673 automated sampler를 설치 사용하였고, 농약의 고 분리를 위해

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

Ultra-2 capillary column 및 Ultra-1을 사용하였으며 각각 길이 50m, ID 0.32mm, film thickness 0.17 μ m이었다.

2.3. 추출 및 분리

이미 보고한 방법에 따라⁴⁾ 건조된 대두는 분쇄기를 이용하여 분쇄하였으며, 회수율 실험을 위해 농약 표준품 혼합제를 균질화한 대두에 첨가하였다. 분말 상태의 시료 20g에 70% acetone 100ml를 넣고 10분간 교반하여 용매 추출 후 여과하여 농축 후, 수층(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 $^{\circ}$ C로 활성화 시킨 florasil 관에 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/NPD 분석조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

유기인계 농약 47종을 2group으로 분류하여 Ultra-1 및 Ultra-2 capillary column으로 120 $^{\circ}$ C에서 300 $^{\circ}$ C까지 승온, 조작하여 농약성분을 분리하였다. Ultra-2 capillary column에서 20종의 농약의 분리는 비교적 양호하였으나 phenthoate와 chinomethionat의 분리도가 다소 떨어졌으며(Fig.1) mevinphos는 이성질체인 2개의 피이크를 보였다. 또한, Ultra-2 capillary column에서는 metalxyl과 promotryn, paclobutrazole과 fenthioncarb 그리고 napropamide와 fenamiphos가 분리되지 않았다(Fig.2). 본 연구의 목적이 1회의 전처리 과정을 통해 수 백여종의 농약을 동시에 분석하는 것이므로 GC/NPD를 거쳐 이러한 농약 성분이 검출 될 경우 분석조건 변경 및 GC/MSD를 이용한 최종적인 검증이 요구된다. 이

Table 1. Analytical condition

column	inj.temp (°C)	det.temp (°C)	flow rate (ml/min)	split ratio	oven program
Ultra-2	280	300	1.0	4:1	initially 130 $^{\circ}$ C, increase at 5 $^{\circ}$ C/min to 185 $^{\circ}$ C, hold for 27min increase at 10 $^{\circ}$ C/min to 250 $^{\circ}$ C, hold for 11min increase at 5 $^{\circ}$ C/min to 290 $^{\circ}$ C, hold for 10min
Ultra-1	280	300	1.1	5:1	initially 120 $^{\circ}$ C, increase at 5 $^{\circ}$ C/min to 150 $^{\circ}$ C, hold for 10min increase at 5 $^{\circ}$ C/min to 190 $^{\circ}$ C, hold for 15min increase at 10 $^{\circ}$ C/min to 300 $^{\circ}$ C, hold for 5min

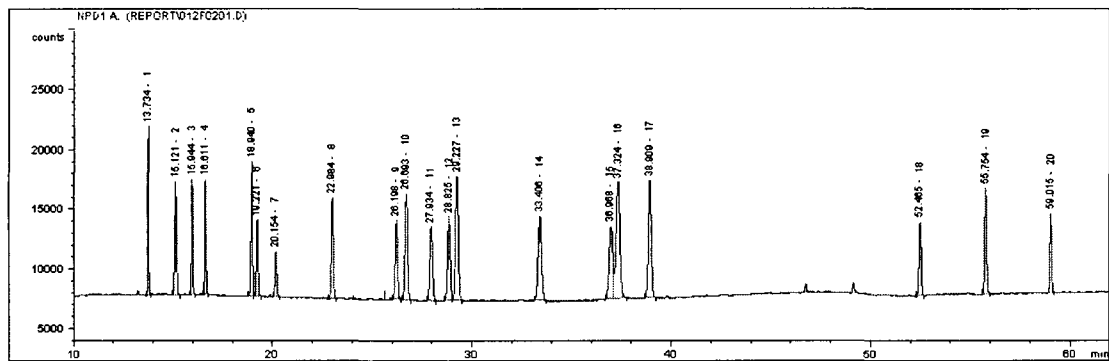


Fig. 1. Chromatogram of organophosphorus pesticides (ultra-2 colum).

- | | | | |
|----------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
| 1. Ethoprophos | 2. Cadusafos | 3. Thiometon | 4. Simazine |
| 5. Diazinon | 6. Disulfoton | 7. Etrimfos | 8. Parathion-ethyl |
| 9. Fenitrothion | 10. Pirimifos-methyl | 11. Malathion | 12. Ferthion |
| 13. Parathion-methyl | 14. Pirimifos-ethyl | 15. Phenthoate | 16. Chinomethionat |
| 17. Methidathion | 18. EPN | 19. Azimphos-methyl | 20. Pyrazofos |

GC/NPD를 이용한 다성분 잔류농약의 동시분석

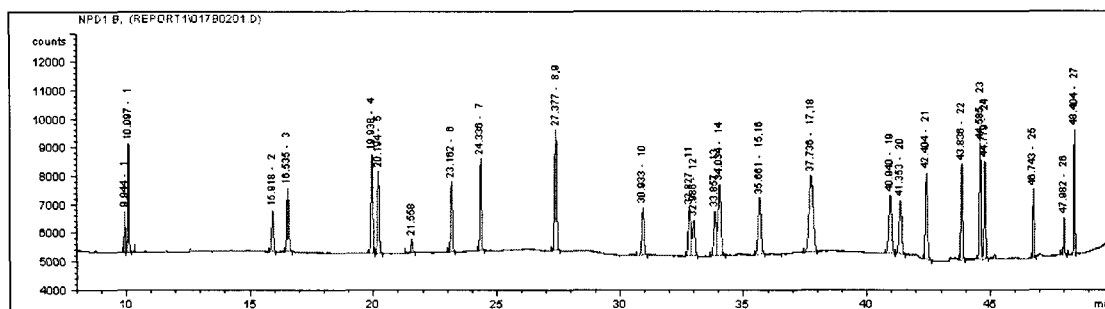


Fig. 2. Chromatogram of organophosphorus pesticides(ultra-1 column).

- | | | | |
|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| 1. Mevinphos | 2. Propoxur | 3. Diphenylanine | 4. Phorate |
| 5. Dimethoate | 6. Terbufos | 7. Formothion | 8. Metalaxyl |
| 9. Promrtryn | 10. Diphenamid | 11. Pendimethalin | 12. Tolyfluanid |
| 13. Isofenphos | 14. Mecarbam | 15. Paclobutrazole | 16. Fenothiocarb |
| 17. Napropamide | 18. Fenamiphos | 19. Flusilazole | 20. Buprofenzin |
| 21. Fensulfothion | 22. Ethion | 23. Edifenphos | 24. Carbophenothion |
| 25. Phosmet | 26. Fenpropathrin | 27. Phosalone | |

Table 2. Recovery and detection limit of organophosphorus pesticides(n=3)

Pesticides(ultra-2)	Mean±SD(%)	LOD($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Pesticides(Ultra-1)	Mean±SD(%)	LOD($\mu\text{g}/\text{ml}$)
ethoprophos	82.5±1.5	0.006	mevinphos(2)	82.7±2.8	0.047
cadusafos	87.9±1.2	0.005	propoxur	99.8±2.4	0.059
thiometon	41.7±0.8	0.007	diphenylamine	63.1±1.3	0.060
simazine	92.9±0.9	0.008	phorate	67.8±1.1	0.029
diazinone	82.0±1.2	0.012	dimethoate	99.8±0.5	0.040
disulfon	47.0±1.5	0.013	ferbufos	88.6±1.1	0.030
etrimfos	83.9±1.1	0.007	formothion	46.2±0.8	0.033
parathion-methyl	95.6±1.7	0.020	metalaxyl	90.4±0.6	0.058
fenitrothion	97.0±0.9	0.020	promotryn	90.3±1.2	0.032
pirimifos-methyl	90.4±0.8	0.013	diphenamid	87.0±0.3	0.067
malathion	98.2±0.8	0.019	pendimethalin	98.8±0.3	0.087
fenthion	78.2±0.8	0.022	tolyfluanid	94.6±0.8	0.094
parathion-methyl	94.7±0.8	0.022	isofenphos	92.7±1.0	0.035
pirimifos-ethyl	88.7±0.3	0.019	mecarbam	86.5±0.7	0.050
phenthoate	92.2±0.3	0.020	paclobutrazole	96.5±0.5	0.046
chinomethionat	99.9±0.9	0.041	fenothiocarb	88.7±2.1	0.074
methidathion	109.8±1.4	0.019	napropamide	97.4±1.9	0.067
EPN	89.0±0.3	0.006	fenamiphos	70.7±1.0	0.055
azinphos-methyl	115.2±0.5	0.015	fluzilazole	97.9±0.5	0.73
pyrazofos	106.4±0.9	0.007	buprofezin	91.3±0.9	0.0133
			fensulfothion	87.3±0.7	0.050
			ethion	92.9±1.1	0.012
			edifenphos	94.6±0.3	0.055
			carbophenothion	98.0±0.9	0.040
			phosmet	95.5±1.2	0.026
			fenpropathrin	93.2±2.3	0.068
			phosaone	96.1±2.1	0.043

상에서 얻어진 분리조건으로 대두에 첨가된 이들 농약 성분의 분리를 확인하였고 회수율도 구하였다. 대부분의 농약에 대해서 80% 이상의 회수율을 얻었으며 이는 검체로부터 기인되는 matrix를 피해서 농약 성분의 분석이 가능함을 보여 주었다(Table 2). 아울러 본 검출한계도 구하였다(Table 2). 각 농약에서 0.005에서 0.094 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 검출한계를 보여주고 있는데 이는 농산물에서 허용되고 있는 잔류농약의 함량을 결정하는데 충분하다 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) 식품공전, 2003.
- 2) Itoyama, T., Y. Sekiguchi, S. Koiguchi and Y. Hirahara, 1995, J. Food Hyg.Soc., 36(4), 516-524.
- 3) Hirai S., Y. Onji and M. Sasaki, 1995, J. Food Hyg. Soc., 36(5), 635-638.
- 4) Kim, W. S., S.H. Lee, J.I. Kim, J. Y. Jeong, M.J. Lee, Y.C. Park, Y.J. Lee, S.U. Jeong, B.H. Lee and H.J. Park, 1997, J. Korean Environ., Soc., 12(3), 477-480.