

연구노트

감자 및 당근의 개선된 농약 동시다성분 분석법 적용 연구

김민정 · 정시섭 · 박종세 · 김장억¹ · 이영득² · 김정한³ · 오창환*
(주)랩프런티어, ¹경북대학교 농화학과, ²대구대학교 생명환경학부, ³서울대학교 응용생물화학부

Application of the Pesticide Multiresidue Analysis Method for Potatoes and Carrots

Min-Jung Kim, See Sub Jung, Jongsei Park, Jang-Eok Kim¹, Young-Deuk Lee², Jeong-Han Kim³, and Chang-Hwan Oh*

LabFrontier Corporation

¹Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University

²Division of Life and Environmental Science

³Daegu University, School of Agricultural Biotechnology, Seoul National University

Multiresidue method was set up for the simultaneous determination of various residual pesticides in potatoes and carrots, which was analyzed by gas chromatography-electron capture detector/nitrogen phosphorus detector. Method consisted with acetone/acetonitrile (9 : 1) extraction and dichloromethane partition, followed by florisil cartridge purification with hexane/dichloromethane/acetonitrile (50 : 45 : 5) elution. Among 197 pesticides (194 kinds) spiked to food materials, 143 and 155 pesticides were recovered over 70% on potatoes and carrots, respectively. Nineteen pesticides including bromacil, cyproconazole, were not detected in water and sample matrices. Matrix components may affect the low detections of 25 pesticides such as benfuracarb, bitertanol from potatoes and 16 pesticides such as bitertanol, carbosulfan from Carrots. Some pesticides including dichlobenil, fluoroimide and iprodione were highly detected from one or both matrices even though they were not detected from water.

Key words: residual pesticides, multiresidue analysis, potatoes, carrots

서론

1970년대 이후 분석기술의 급속한 발달로 식품, 물 및 환경 중의 잔류농약 검출한계가 낮아지면서 농약 단성분 분석뿐만 아니라 동시다성분 분석법의 혁신적 개선이 뒤따랐으며 미국 FDA는 이러한 동시다성분 분석법을 이용하여 매년 15,000여건의 시료 모니터링 및 매년 4차례 234가지의 식품에 대한 총식이 섭취량 연구(Total diet study)가 수행되고 있다(1). 2003년 양곡자급도 26.9%로 절반이 넘는 식량을 수입에 의존하고 있는 우리나라의 경우 20%가 넘는 정밀검사 비율에도 불구하고 1% 미만의 부적합률에 그치고 상황에서 보다 정밀하고 정확하며 경제적인 잔류농약 동시다성분 분석법의 잔류농약검사가 절실히 필요한 실정이다(2). 현재까지 잔류농약 동시다성분 분석법은 식품공전(3,4), PAM(5) 및 AOAC method(6)에 보고된 것과

같이 acetone 또는 acetonitrile로 초기 추출하고 유기용매로 분배한 후 florisil 및 silica cartridge로 정제하여 GC-ECD, NPD, HPLC-FLD 및 HPLC-UV로 분석하는 것이 대표적이다. 최근의 동시다성분 분석법의 국제적 경향은 번거로운 packing column을 이용한 정제를 피하고 간편한 cartridge column을 사용하여 정제하는 방법을 선호하는 것이 특징이며, dispersive-SPE 및 gel permeation chromatography을 사용하여 방해물질은 제거하고 농약성분만을 선택적으로 분배해내는 방식도 이용되고 있다(7-10). 이러한 잔류농약 동시다성분 분석법은 서로 다른 계열의 농약들을 동시에 분석할 수 있는 효율적인 방법이나 다양한 식품 매질의 영향으로 대상 농약들의 회수율 변이가 발생하는 문제가 있다. 때문에 해당 매질에 대한 대상 농약들의 첨가 실험을 통한 분석방법의 효율성 검사는 필수적이다.

최근 Park 등(11)은 국내·외 공인분석기관의 농약 다성분 분석법을 비교, 개선하여 확립한 다성분 분석법을 사과 및 배 등에 적용하고 gas chromatography(GC)-electron capture detector (ECD)/nitrogen capture detector(NPD)로 분석하여 그 효율성을 검증한 바 있다. 본 연구에서는 개선된 다성분 분석법을 대표적인 근경 식품인 감자와 당근에 적용하여 해당 매질 중 다양한 잔류농약 분석의 효율성을 확인하고자 하였다.

*Corresponding author: Chang-Hwan Oh, Research Institute, Lab-Frontier Corporation, 5th floor, Younclin Bldg., Hogue-2dong #899-6, Dongan-gu, Anyang, Kyounggi-do 431-836, Korea
Tel: 82-31-459-8543
Fax: 82-31-459-8542
E-mail: changhwan@hanmail.net

재료 및 방법

실험재료

본 연구의 조사대상 농약은 유기염소계, 유기인계 등 동시다성분이 가능한 Acephate의 196종이며, Chem Service 및 Dr. Ehrenstoffer 제품을 구입하여 사용하였다. 표준용액의 조제는 각 농약 0.01 g을 정확하게 칭량한 다음 농약의 용해도에 따라 잔류농약 등급의 acetone 또는 *n*-hexane 등에 용해시켰다. 이 표준용액을 다시 acetone으로 적절히 희석하여 일정한 농도가 되도록 혼합 표준용액을 만들어 사용하였다.

농약의 추출 및 정제 등에 사용한 용매 acetonitrile, hexane, dichloromethane, acetone 등은 J. T. Baker(USA)의 잔류농약 분석등급을 사용하였고, NaCl과 Na₂SO₄ 등은 Sam Chun 제품을 정제용 Sep-Pak florisil cartridge는 Waters(USA)사의 제품을 사용하였다.

분석방법 검증을 위한 회수를 확인시험용 농산물 시료인 감자 및 당근은 서울, 경기도 수원 지역의 백화점 및 마트 등에서 구입하였다.

전처리 방법

Park 등(11)의 방법과 같이 분쇄한 시료 20 g을 acetonitrile 및 acetone 9:1(v/v) 혼합용매 100 mL로 추출하고, 감압 여과한 후 포화식염수(50 mL) 및 증류수(100 mL)가 담긴 분액여두에 옮겨 dichloromethane(70 mL×2회)로 분액·추출하였다. 추출액은 hexane으로 재용해 시킨 뒤 florisil cartridge를 사용하여 개선된 hexane:dichloromethane:acetonitrile = 50:45:5(v/v) 혼합용매로 용출하고 hexane으로 정용한 후 GC/ECD 및 NPD로 분석하였다.

분석기기

GC는 ECD 및 NPD가 장착된 Agilent(USA)사의 6890 모델

을 사용하였으며, 분석용 column은 DB-5(30 m×0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness, J & W, USA)를 선택하였다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 250°C와 280°C로 설정하였으며, 이동상으로는 helium (1.0 mL/min)을 사용하였다. 시료는 1 μL를 주입하였으며 GC-ECD의 경우 split ratio 50:1의 조건으로, GC-NPD의 경우는 splitless mode로 분석하였다. 오븐 온도는 80°C에서 2분간 유지한 후 10°C/min의 속도로 280°C까지 승온시킨 후, 280°C에서 10분간 유지하였다.

결과 및 고찰

국내·외 잔류농약 분석방법 및 최근 분석동향을 감안하여 감자에 사용 등록된 농약 88종 및 당근에 사용 등록된 농약 8종(12) 그리고 식품공전 83번 동시다성분 분석법의 대상 농약(207종)(3), 농산물품질관리원(119종) 및 농업과학기술원(178종)에서 분석하고 있는 농약성분들 중 총 194종의 GC 분석가능 농약(197성분)을 분석대상 농약으로 최종 선정하였으며, 비극성 캐필러리 컬럼 (DB-5)에서 피크의 겹침이 일어나지 않도록 검출기 감응도를 고려하여 ECD 분석대상 농약(acetochlor 등 106종) 6 그룹 및 NPD 분석대상 농약(acephate 등 91종) 6 그룹으로 분류하여 실험하였다.

감자 및 당근 시료의 매질이 대상 농약들의 회수율에 미치는 영향을 검토하고 분석방법의 유효성을 확보하기 위하여 시료에 대상 농약을 첨가한 후 회수율 실험을 실시한 결과, chlorpyrifos, procymidone 및 endosulfan 등의 다양한 농약들이 감자에서는 143성분, 당근에서는 155성분이 회수율 70% 이상으로 검출되었으며, 반복실험 결과 표준편차는 0.2-10.8%로 대부분 만족할 만한 수준의 재현성을 확인하였다. 이들 농약성분들 중 양쪽 매질 모두에서 70% 이상의 회수율을 보인 농약은 모두 138성분이며 나머지 농약들은 한가지 매질에서만 70% 이

Table 1. Pesticides recovered over 50% from potatoes and carrots by the multiresidue analysis in this study

	Potatoes	Carrots
Pesticides recovered over 50-69% from each commodity	Benfuracarb(66) ¹⁾ , Dimethametryn(67), Fipronil(63), Metrobromuron(56), Nuarimol(52), Oxadiazon(62), Pyraclofos(64), Pyributicarb(67)	Benfluralin(50), Bromacil(65), Difenconazole(60), Folpet(66), Fosthiazate(54), Pirimicarb(57), Pyraclofos(64)
Pesticides recovered over 70% from each commodity	Carbosulfan, Pirimicarb, Profenofos, Tebuconazole, Triflumizole	Benfuracarb, Dichlobenil, Dichlorvos, Dimethametryn, Dimethenamid, Diphenamid, Disulfoton, Ethalfuralin, Fenobucarb, Fipronil, Metrobromuron, Molinate, Myclobutanil, Nuarimol, Oxadiazon, Pyributicarb, Pyridaben
Pesticides recovered over 70% from potatoes and carrots	Acetochlor, Acrinathrin, Alachlor, Aldrin, Amitraz, Anilazine, Anilofos, Azinphos-methyl, α, β, γ, δ-BHC, Bifenox, Bifenthrin, Bromopropylate, Buprofezin, Butachlor, Captafol, Captan, Carbophenothion, Chinomethionat, Chlormethoxyfen, Chlonitrofen, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorobenzilate, Chlorothalonil, Chlorpropham, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Cyfluthrin, β-Cyfluthrina, Cyhalothrin, λ-Cyhalothrin, Cypermethrin, α-Cypermethrin, ζ-Cypermethrin, Cyprodinil, p,p-DDD, p,p-DDE, Deltamethrin, Diazinon, Dichlofluanid, Diclofop-methyl, Diclomezine, Dicloran, Dicofof, Dieltrin, Diethofencarb, Dimepiperate, Dimethylvinphos, Dinocap, Diphenylamine, Dithiopyr, Edifenphos, α-Endosulfan, β-Endosulfan, Endosulfan-sulfate, Endrin, EPN, Esfenvalerate, Esprocarb, Ethion, Ethoprophos, Etoxazole, Etridiazole, Etrinios, Fenazaquin, Fenclorim, Fenitrocarb, Fenitrothion, Fenpropathrin, Fenthion, Fenvalerate, Flucythrinate, Fluoroimide, Flutolanil, τ-Fluvalinate, Fonofos, Fthalide, Furathiocarb, Halfenprox, Heptachlor, Heptachlor-epoxide, Iprobenfos, Iprodione, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoprothiolane, Kresoxim-methyl, Linuron, Malathion, Mecarbam, Mepanipyrim, Methidathion, Methoxychlor, Metolachlor, Metribuzine, Napropamid, Nonachlor, Oxyfluorfen, Parathion, Pendimethalin, Permethrin, Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Piperophos, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Pretilachlor, Procymidone, Prodiamine, Prometryn, Propanil, Prothiofos, Pyrazophos, Quinalphos, Quintozene, Tebufenpyrad, Tefluthrin, Terbufos, Terbutylazine, Terbutryn, Tetradifon, Thifluzamide, Thiobencarb, Thiometon, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Tralomethrin, Triadimefon, Triazamate, Triazophos, Trifluralin, Vinclozolin	

¹⁾The recovery percentage.

Table 2. Pesticides recovered poorly from potatoes and carrots

Low recovery source	Pesticides	No. of pesticides
Poor matching with method	Bromacil, Cyproconazole, Demeton-S-methyl, Dichlobenil, Difenconazole, Dimethenamid, Disulfoton, Fenamiphos, Folpet, Hexazinone, Imazalil, Imibenconazole, Mevinphos, Ofurace, Oryzalin, Oxadixyl, Prochloraz, Propiconazole, Pyrazoxyfen	19
The adverse effect of matrix	Potatoes Benfuracarb, Bitertanol, Dichlorvos, Dimethoate, Diphenamid, Ethalfuralin, Fenarimol, Fenobucarb, Fluazinam, Flufenoxuron, Flusilazole, Fosthiazate, Hexaconazole, Metalaxyl, Molinate, Paclbutrazole, Penconazole, Phosphamidone, Profenofos, Propamocarb-HCl, Pyridaben, Simazine, Simetryn, Triadimenol, Trichlorfon	25
	Carrots Bitertanol, Carbosulfan, Dimethoate, Fenarimol, Fluazinam, Flufenoxuron, Flusilazole, Hexaconazole, Metalaxyl, Paclbutrazole, Penconazole, Phosphamidone, Propamocarb-HCl, Pyroquilon, Simazine, Triadimenol	16

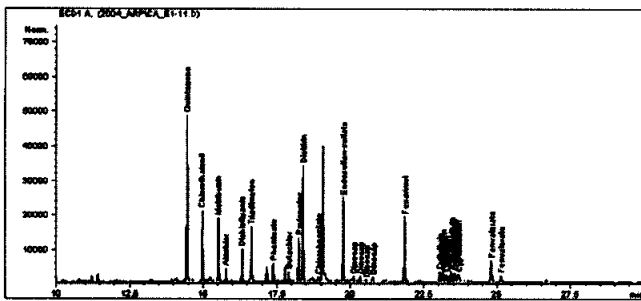


Fig. 1. GC-ECD Chromatogram of the spiked pesticides like quintozene, chlorothalonil etc. of Carrots (Analyzed on DB-5 capillary column with dimension 30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness, Flow rate 1.0 mL/min Helium).

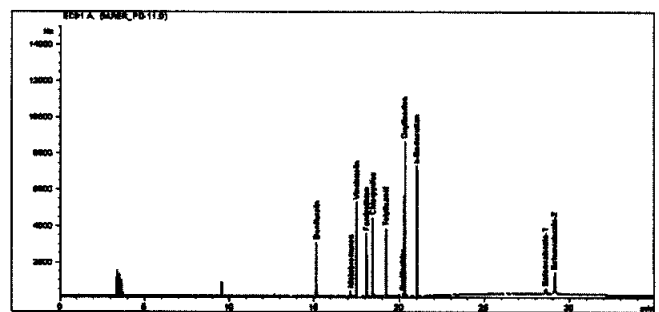


Fig. 2. GC-ECD Chromatogram of the spiked pesticides like benfluralin, chlorpyrifos etc. of potatoes (Analyzed by DB-5 capillary column with dimension 30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness, Flow rate 1.0 mL/min Helium).

상의 회수율을 보인 농약들이다. 이외 감자에서는 benfuracarb 등 8성분의 농약들이, 그리고 당근에서는 benfluralin 등 7성분의 농약들이 50-69% 사이의 회수율을 나타내어 정량 분석이 아닌 스크리닝 목적의 분석에는 포함될 수 있을 것으로 평가되었다(Table 1).

회수율에 문제가 있는 46개 농약 중 bromacil, cyproconazole, demeton-S-methyl 등 19개 농약은 물에 첨가하여 분석한 경우에도 회수되지 않던 성분들이다. 해당 농약 성분들은 감자 및 당근에 첨가하여 실험한 경우에도 70%이하의 회수율을 나타내어 매질의 영향에 상관없이 추출, 정제 등 전처리 과정에서 손실이 있는 성분들로서 해당 분석법의 대상 성분에서 제외하는 것이 바람직한 것으로 평가되었다. Bitertanol, dimethoate 등 19종의 농약은 감자 및 당근 시료에서 모두 70% 이하의 낮은 회수율을 보인 농약들로서 물에 첨가하여 실험하는 경우에는 70% 이상의 회수율을 보였던 성분들이다. 이들 성분들은 주로 추출 및 분석과정에서 시료 매질의 영향으로 손실이 야기되는 것으로 생각되어 기타 식품 시료의 분석 시에도 주의 깊은 관찰이 요망된다. 이외 물에서 회수 시 문제가 없었던 농약들 중 benfuracarb, dichlorvos 등 11개 성분이 감자에서, 그리고 carbosulfan과 pyroquilon 두성분이 당근에서 70% 이하의 회수율을 보여 시료 매질 중 특정 방해물질로 인한 성분 손실이 발생하는 것으로 추정된다. 이러한 매질의 영향은 시료 전처리 과정의 손실 뿐만 아니라 GC/ECD 및 NPD로 분석 시 매질의 방해성분이 크로마토그램상 농약성분의 용출 위치와 겹침으로써 회수율 값이 범위를 초과하거나 재현성이 떨어지는 등의 현상으로 나타나는 것으로 평가된다(Table 2).

그러나 fluoroimide 및 iprodione과 같이 물에 첨가시 거의 회

수 되지 않던 성분들이 감자에 첨가하여 실험한 결과 각각 87 및 104%의 회수율을 보인 경우도 관찰되었는데 당근의 경우 상기 두성분외에 dichlobenil도 108%의 회수율을 나타내는 것으로 확인되었다. 이외 bromacil, difenconazole, dimethenamid 및 etridiazole 등도 물에 첨가 분석 시 전혀 회수가 되지 않거나 매우 낮은 회수율을 보였던 농약들로서 감자 및 당근 시료에 첨가 분석 시에는 60-122%의 회수율을 보인 성분들이다. 이러한 현상은 식품 매질 성분이 미치는 물리·화학적 환경의 변화로 인하여 해당 성분들의 단계별 용해도가 변화되어 추출 효율이 증가된 경우로 생각된다.

본 연구에서 적용한 잔류농약 동시다성분 분석방법은 감자와 당근 두 매질에 대하여 acetochlor 등 GC 분석 가능 농약 138성분의 동시 정량 분석에 적용이 가능한 것으로 확인되었으며 매질별로는 감자 143성분 및 당근 155성분의 회수율이 70%를 넘는 것으로 확인되어 유통 감자 및 당근의 잔류 농약 검사에 효과적 적용이 가능할 것으로 평가된다.

요 약

농약의 동시다성분 분석법은 다종 다수의 불특정 농약을 대상으로 하며 다양한 농산물 등 식품매질에 적용되므로 개별 매질에 대한 해당 분석법의 적용 연구가 필수적이다. 본 연구에서 적용한 농약 동시다성분 분석법은 최근 Park 등(11)이 개발한 방법으로 acetone 및 acetonitrile(9:1) 용매로 추출하고 dichloromethane partition 과정을 거친 후 florisil cartridge를 사용하여 hexane/dichloromethane/acetonitrile(50:45:5) 혼합용매로 용출하는 과정을 포함한다. 최종용액은 hexane으로 정용한 후,

GC/ECD 및 GC/NPD로 분석하였다. 해당 분석법의 감자 및 당근에 대한 적용성을 알아보기 위하여 chlorpyrifos, procymidone 및 endosulfan 등의 194개 GC 분석대상 농약을 각각의 시료 등에 임의로 첨가하여 실험한 결과 bromacil, cyproconazole 등 농약 19 성분은 물에서, 그리고 bitertanol, dimethoate 등 41개 농약은 시료 매질의 방해성분으로 인하여 회수·검출되지 않는 것으로 확인되었다. 이외, 감자 및 당근에서 모두 회수율 70% 이상인 농약은 138 성분이었으며 추가로 감자에서만 회수율 70% 이상인 농약은 5 성분 그리고 당근에서 회수율 70% 이상인 농약은 17 성분으로 확인되었다.

감사의글

본 연구는 농림부 농림기술개발사업의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

문헌

1. Sieber JN. Introduction, p. 4. In: Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals Vol. 1. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, UK (2003)
2. Oh CH. How to secure food safety under the WTO-imported agricultural products, pp. 39-42. In: WTO, Food Sovereignty and Food Safety. Citizens Consumers Korea, Seoul, Korea (2004)
3. The Korea Food & Drug Administration. Pesticide MRM No.83, pp. 258-263. Seoul, Korea (2002)
4. Kim YG, Lim TG, Park SS, Heo NC, Hong SS. A study on

- residual pesticides in commercial fruits and vegetables. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 763-771 (2000)
5. Department of Health and Human Services. FDA Pesticide Analytical Manual Vol I. 3rd ed. R.O.W. Sciences, Inc., USA (1994)
6. AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC Intl. 17th ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, USA (2000)
7. Michelangelo A, Steven JL, Darinka S, Frank JS, Frank JS. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residue in produce. J. AOAC International 86: 412-431 (2003)
8. Antonio G, Beatrix P, Simona T. Multi-residue analysis of pesticides in fruits and vegetables by gel permeation chromatography followed by gas chromatography with electron capture and mass spectrometric detection. J. Chromatogr. A. 782: 105-122 (1997)
9. Noboru M, Hideo N, Cyril P, Bhattachipolu S, Zhang GW. Official multiresidue methods of pesticide analysis in vegetables, fruits and soil. J. Chromatogr. A. 754: 333-346 (1996)
10. Luke MA, Froberg JE, Doose GM, Masumoto HT. Improved multiresidue gas chromatography determination of organophosphorous, organonitrogen and organohalogen pesticides in produce using flame photometric and electrolytic conductivity detectors. J. AOAC. 64: 1187-1195 (1981)
11. Park JH, Kim TK, Oh CH, Kim JH, Lee YD, Kim JE. Multiresidue analysis of pesticides in apple and pear by gas chromatography. Korean J. Env. Agric. 23: 148-157 (2004)
12. The Association of Pesticide Industry. The Guiding Principle in Use of Pesticides. Samjeong Press. Seoul, Korea. pp. 25-42 (2002)

(2004년 9월 16일 접수; 2005년 2월 18일 채택)