

## 분석결과 검증 및 신뢰성 확보를 위한 실험실간 협력 실험

박혜진<sup>1</sup> · 고광용 · 한국택<sup>2</sup> · 김일중<sup>2</sup> · 이용재<sup>3</sup> · 김성현 · 이규승\*

## The collaborative study for verification of analytical results and assurance confidences for pesticide residue

Park, Hye-Jin<sup>1</sup> · Ko, Kwang-Yong · Han, Kook-Tak<sup>2</sup> · Kim, Il-Jung<sup>2</sup>  
Lee, Yong-Jae<sup>3</sup> · Kim, Sung-Hun · Lee, Kyu-Seung\*

### ABSTRACT

The residual study of pesticide has been used in various areas, such as food safety, environmental protection, establishment of tolerance, and explaining the pathway and reaction mode of pesticides, and its importance was expected to increase further more. The aspect of food safety, the pesticide residue survey have been practiced at many organizations, but there were no verification of analytical results at present.

In this experiment, we focused on instrumental stability, including response of each instrument and the recovery ratio of each organization's method. As samples for this experiment, we prepared cucumber and sesame, and chose 4 pesticides (bifenthrin, chlorpyrifos, diazinon, and ethoprophos), which were mostly detected from pesticide residue survey and widely used for each crop.

---

충남대학교 농업생명과학대학 응용생물화학식품학부, 생물환경화학전공 (Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

<sup>1)</sup> Dept. of nutrition, food science, and hospitality, South Dakota State Univ., Brookings, SD 57007

<sup>2)</sup> 국립농산물품질관리원 충남지원 분석실 (National Agriculture Products Quality Management Service Chungnam Province, Daejeon 301-505, Korea)

<sup>3)</sup> KT&G 중앙연구원(KT&G Central Research Institute, 434 Dangsudong, Gwonsun-gu, Suwon, Korea)

\* 교신저자 : 이규승 (E-mail : [kslee@cnu.ac.kr](mailto:kslee@cnu.ac.kr), Tel : 042-821-6735)

The standard deviation of peak areas in the chromatogram of each pesticide were under 1.212 %, so it showed that most instruments were stable. The relationship of recovery ratio of each organization were over 0.996 for every pesticide and each organization. Finally, the analytical results for pesticide residue from each participated organization were not statically significant and we could put confidence in the result from each organization.

**Keyword** : Collaborative study, Analytical results, Assurance confidences

## 1. 서 론

농약은 자연계에 직접 투입되고 살포된 대부분의 농약이 직·간접적 여러 경로를 통하여 인간과 동물 등 자연에 영향을 미친다는 특징을 가지고 있다. 특히 생태계의 최상에 위치해 있는 사람에게 미치는 영향은 어떠한 형태로든지 피해가 크다. 잔류된 농약은 급성피해를 나타내기보다는 농작물에 잔류하여 식품에 함유되고 장기간 섭취로 서서히 체내에 축적되어 만성적 독성을 유발시킬 수 있으며 환경오염의 요인이 될 수 있어 사회적 문제로 대두되고 있다<sup>1)</sup>. 국민의 생활수준 향상에 따른 과일과 채소류의 소비량은 날로 증가하는 추세이지만 영농가들은 다량의 안정적인 물량공급과 소비자의 외관적 선호도에 맞춘 영농 운영으로 농산물에 대한 농약의 잔류 가능성은 항상 존재하고 있다. 매일 섭취하는 식품 중의 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 기준치보다 높은 농도로 잔류하게 되므로 시판 단계에서의 농산물 내 농약의 잔류 분석이 필수적이라 하겠다<sup>2)</sup>. 따라서 잔류농약 농도를 분석하는 일은

생존권이 달린 중요한 문제인 만큼 농산물 등의 식품에 관한 여러 가지 잔류농약 분석법에 관한 연구도 많이 진행되어 왔다<sup>3)</sup>.

농약의 잔류분석은 식품이나 환경중의 잔류규제나 모니터링, 농약의 안전사용기준 설정, 농약의 대사나 작용기구의 해명 등을 목적으로 광범위한 분야에서 실시되고 있으며, 그 중요성은 점점 높아지고 있다<sup>4)</sup>. 우리나라 및 선진 외국에서는 농약에 대한 안전성을 확보하고 농산물 중 농약의 잔류량을 파악하기 위해 각 시도와 모니터링 사업을 계속적으로 수행하고 있으며 식품 중 농약의 잔류량을 규제하고 있다<sup>5)</sup>. 우리나라에서는 1960년대 후반 국립 보건원에서 농약 잔류량 조사를 시작으로 하여 1970년대 초반에는 농촌진흥청을 중심으로 농약의 잔류량 조사가 활발히 진행되었고, 1980년대에는 유기염소계와 유기인계 농약을 대상으로 다성분 잔류농약 분석법을 통한 잔류량 조사가 이루어졌다. 1990년대 후반에는 다양한 분석기기의 성능 향상으로 다양한 농약을 대상으로 잔류농약 분석법이 확립되었다. 현재 농산물 중 다성분 잔류농약 시험은 식품의약품안전청과 농림부산하 농촌진흥청, 국립농산물품질관리원, 그리고 각 시도 보건환경연구원에서 수행되어지고 있다<sup>6-8)</sup>. 하지만 각각의 기관들의 분석방법들이 모두 다르며 각각의 방법들에

대한 기관내에서의 정도관리는 이루어지고 있으나 관련 분석기관들에 대한 전체적인 분석정도관리는 이루어지지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 대전광역시 2001년 7월에 개장한 대전시 노은동에 소재한 노은농수산물도매시장에서 유통되는 농산물의 안전성을 확보하기 위하여 농산물에 대한 잔류농약 모니터링을 하기에 앞서 잔류 분석을 시행할 대전 소재 관련 기관들간의 각각의 경험을 바탕으로 한 기기 안정도 및 회수율 협력 실험을 통하여 분석 결과의 검증 및 신뢰성을 제고하는데 그 목적이 있다.

## II. 재료 및 방법

### 표준물질 및 시약

분석 대상성분은 GC로 동시 분석이 가능하고 현재 국내에서 생산·유통되고 있으며, 검출빈도가 높고 사용빈도가 많은 농약 중 bifenthrin, chlorpyrifos, diazinon, 그리고 ethoprophos 4종을 선별하였다.

사용된 표준물질은 Dr. Ehrenstofer사(Germany)와 Wako사(Japan)에서 구입하여 사용하였다.

표준품을 각 성분의 용해도에 따라 acetone, n-hexane을 이용하여 1,000 mg/l을 조제한 후, 다시 n-Hexane:Acetone 9:1 혼합용매에 희석하여 100 mg/l을 조제해서 stock solution으로 사용하였고, working solution은 분석 전에 n-hexane:Acetone 9:1 혼합용매를 이용하여 희석 조제하였다.

분석에 사용한 acetone, n-hexane, acetonitrile, sodium chloride는 Merck사(Germany)에서 잔류농약 분석용(PRA급)을 구입하여 사용하였다.

### 시료 채취 및 조제

오이와 참깨는 대전광역시 유성구 노은동 노은농수산물도매시장에서 2002년에 유통·판매되는 것을 일괄 구입하여 시료로 사용하였다.

식품공전의 검체 처리에 따라 오이는 꼭지를 제거하여 가식부만 0.5~1cm 정도의 크기로 썰어서 homogenizer로 갈아서 골고루 혼합하였다. 참깨는 종자만을 이용하였다. 시료는 각각 50 g으로 칭량하여 P.E. bag에 밀봉 포장한 후 -20°C 이하에서 보관하며 사용하였다<sup>9)</sup>.

### 참여기관의 선정

본 연구에 참여한 연구기관은 현재 대전지역에서 잔류분석을 시행하고 있는 관련기관 4곳 - 충남대학교 농생대 농화학과, 국립농산물품질관리원 충남지원, 대전광역시 보건환경연구원, 충청남도 보건환경연구원 - 을 협력기관으로 하여 충남대학교 농화학과에서 제조된 분석시료를 협력기관에 무작위로 전달하여 분석을 수행하고 그 결과를 비교 하였다.

### 기기 안정도 실험

선발한 bifenthrin, chlorpyrifos, diazinon, 그리고 ethoprophos를 각각 n-Hexane : Acetone 9:1 혼합용매를 이용하여 0.1 mg/l로 희석 조제하여 주기적으로 3회씩 각 협력기관에 전달하였다.

협력기관들은 이를 가지고 각 기관에서 설정해 놓은 기기 조건에 따라 분석하여 peak area의 변화를 살펴보았다.

### 회수율 실험

시료 2 kg을 시료분쇄기 (Blixer 3Plus, robot co.)로 세절한 후 50 g을 취하여, 선발한 4종의 농약의 검출한계의 10~50배가 되는 범위에서 저

농도와 고농도 두가지 수준의 농도로 농약을 spiking하고 acetonitrile 100 ml를 가하고 homogenizer (AM-7, Nihonseiki Kaisha)를 이용하여 3,000 rpm으로 5분간 마쇄한 후, Büchner funnel에 No. 2 여과지를 넣고 그 위에 Celite 545 10 g을 고르게 깔고 감압여과 하였다. 여과액을 separatory funnel에 옮기고 sodium chloride 10 g을 넣고 5분간 격렬하게 진탕하고 30분 정도 정치시켰다. 분리된 유기층에서 10 ml씩 GC/ECD와 GC/NPD(FPD)용으로 두 개를 취해 40°C 수욕상에서 nitrogen evaporator (N-Evap 111, Organonation Associates, Inc.)로 농축하였다.

GC/ECD용 시료는 n-hexane 2ml로 용해하여 n-hexane 5 ml를 흘려보낸 florisisil - solid phase extraction cartridge (1,000mg/ 8ml, Alltech)에 전개하고, n-Hexane: Acetone 9:1 혼합용매 5 ml

로 용출하였다. 이 용출액을 nitrogen evaporator에 농축한 후 농축된 시료를 n-hexane 2 ml로 용해하여 GC/ECD로 분석하였다. GC/NPD (FPD)용으로 농축된 시료는 acetone 5 ml로 용해하고 0.2 µm nylon filter로 filtering한 후 GC/NPD (FPD)로 분석하였다.

각 협력기관별 기기 분석조건은 Table 1과 같았다.

### III. 결과 및 고찰

#### 기관별 기기 안정도 실험

다음의 Table 2에서 볼 수 있듯이 기기 안정도 실험에서 bifenthrin의 경우 기관별 크로마토그램상의 area 변화의 상대표준편차 범위가 0.68%

Table 1. Operating condition for pesticide residue analysis of each organization by gas chromatography

Organization	Instrument	Detector	Column	Carrier Flow (split ratio)	Injection Volume	Instrument temperature		
						Injector	Oven program	Detector
A	DS 6200	ECD	DB-1, $\Phi$ 0.53mm, 30m, 0.25µm	2.6ml/min (1:20)		150°C(2min)→13°C/min →250°C→8°C/min →310°C(10min)	300°C	
B	Agilent 6890	ECD	DB-1, $\Phi$ 0.25mm, 30m, 0.25µm	1.0ml/min (1:50)	1 µl	250°C	110°C(2min)→5.5°C/min →250°C→13°C/min →300°C(3min)	315°C
		NPD		1.0ml/min (splitless)				
C	HP-6890	ECD	DB-5, $\Phi$ 0.25mm, 30m, 0.25µm	1.0ml/min (1:20)	260°C	80°C(2min)→10°C/min →280°C(10min)	280°C	
		NPD	DB-17, $\Phi$ 0.25mm, 30m, 0.25µm	1.0ml/min (1:50)				
D	HP-6890	ECD	HP-5, $\Phi$ 0.25mm, 50m, 0.25µm	1.1ml/min (1:20)	2 µl	260°C	70°C(1min)→25°C/min →150°C→3°C/min→200°C →7°C/min→280°C(10min)	300°C
		FPD	PE-17, $\Phi$ 0.25mm, 50m, 0.25µm	1.1ml/min (splitless)				

분석결과 검증 및 신뢰성 확보를 위한 실험실간 협력 실험

Table 2. Comparison of area variety for 4 pesticides of each organization

Pesticide	Organization	1	2	3	Average±SD	RSD(%)
Bifenthrin	A	135.62	135.29	137.21	136.04±1.02	0.80
	B	127.70	129.50	129.30	128.83±0.99	0.77
	C	114.78	116.83	116.39	116.00±0.88	0.68
	D	135.95	132.21	134.77	134.31±1.56	1.21
Chlorpyrifos	A	335.64	334.86	336.12	335.54±0.64	0.16
	B	311.10	312.30	313.00	312.13±0.96	0.24
	C	549.98	546.27	548.11	548.12±1.51	0.38
	D	405.12	407.58	403.65	405.45±1.62	0.41
Diazinon	A	97.85	97.73	99.54	98.37±1.01	0.44
	B	93.37	94.73	93.90	94.23±0.75	0.32
	C	654.57	657.86	655.88	656.10±1.35	0.59
	D	75.92	74.18	72.40	74.17±1.44	0.62
Ethoprophos	A	66.83	66.24	67.35	66.81±0.56	0.37
	B	53.10	53.70	52.90	53.23±0.42	0.27
	C	440.14	442.25	441.32	441.24±0.86	0.51
	D	47.32	44.68	45.39	43.80±1.12	0.74

Table 3. Average recovery rate for sesame and cucumber of each organization

Pesticides	Spiking level (mg/l)	Recovery(%)±S.D.			RSD (%)	
		organization A	organization B	organization C		
Sesame	Bifenthrin	0.5	78.4±0.72	82.6±0.19	76.3±0.23	0.48
		2.5	80.2±1.05	83.7±0.25	79.6±0.39	0.69
	Chlorpyrifos	0.5	86.2±0.33	87.4±0.62	78.9±0.78	0.69
		2.5	89.6±0.67	88.8±1.03	81.0±0.17	0.72
	Diazinon	0.5	75.2±0.91	80.7±0.21	63.4±0.51	0.74
		2.5	78.8±1.14	82.4±0.43	72.6±0.77	1.03
	Ethoprophos	0.5	82.7±0.29	81.6±0.24	74.8±0.42	0.40
		2.5	83.0±0.35	83.7±0.75	76.2±0.76	0.77
Cucumber	Bifenthrin	0.5	82.1±0.67	84.4±0.65	74.2±0.29	0.67
		2.5	86.6±0.43	91.2±0.63	82.5±0.55	0.62
	Chlorpyrifos	0.5	85.7±0.50	94.3±0.79	80.4±0.76	0.79
		2.5	83.3±1.11	93.7±0.54	77.8±0.85	0.98
	Diazinon	0.5	89.2±0.37	86.3±1.23	81.4±0.47	0.81
		2.5	91.4±0.65	89.6±1.07	82.9±0.23	0.74
	Ethoprophos	0.5	85.5±0.29	84.6±0.11	78.6±0.39	0.32
		2.5	87.9±0.44	85.2±0.35	74.3±0.61	0.57

(기관 C)~1.21%(기관 D), chlorpyfiphos의 경우 0.16%(기관 A)~0.41%(기관 D), diazinon의 경우 0.32%(기관 B)~0.62%(기관 D), 그리고 ethoprophos의 경우 0.27%(기관 B)~0.74%(기관 D)이었다.

Ambrus 등에 의하면 다성분 정량 분석법에서는 상대 표준편차범위는 10% 정도가 되어야 만족스럽다고 보고<sup>10)</sup>하였는데 본 연구의 결과에서 상대 표준편차는 1.21% 이하로 매우 만족스러운 결과를 얻었다. 따라서 각 기관별 기기는 매우 안정적이었음을 알 수 있었다.

#### 기관별 회수율 실험 및 결과 통계분석

기관별 회수율실험에서는 2작물, 4약제, 2농도에 대하여 3개 기관에 대한 각 기관의 실험방법에 대하여 회수율실험을 하였다. 다음의 Table 3에서 볼 수 있듯이 기관별 회수율은 63.4-94.3%로 선정된 농약들에 대하여 각각 기관들의 분석법은 별다른 문제가 없었으며 이들의 상대표준편차(RSD) 또한 0.32-1.03으로 앞서의 기기안정도 실험과 같이 매우 만족스러운 결과를 얻을 수가 있었다.

앞의 기관별 분석방법에 따른 회수율결과를 가지고 각각의 분석법에 대해 비교를 해보면 각 실험실의 실험결과 자체는 매우 높은 유의성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 그러나 실험실간의 Data 상관성은 A기관과 B기관에 비해 C기관과의 상관성이 떨어지는 결과를 보였으나 이는 좀 더 많은 Data를 가지고 비교해 보아야 한다고 판단되어진다.

유통되는 농산물의 안전성을 확립하기 위하여 농산물에 대한 잔류농약 모니터링을 실시하기에 앞서 대전지역에서 잔류분석을 시행할 관련기관(충남대학교 농생대 농화학과, 국립농산물품질관리원 충남지원, 대전광역시 보건환경연구원, 충청남도 보건환경연구원)들간의 각각의 경험을 바탕으로 한 기기 안정도 및 회수율 협력 실험을 통하여 분석 결과의 검증 및 신뢰성을 제고하고자 실시하였다.

기기안정도 실험에서는 bifenthrin의 경우 기관별 크로마토그램상의 area 변화의 상대표준편차범위가 0.684%(기관 D)~1.212%(기관 C), chlorpyfiphos의 경우 0.159%(기관 A)~0.405%(기관 C), diazinon의 경우 0.324%(기관 B)~0.623%(기관 C), 그리고 ethoprophos의 경우 0.274%(기관 B)~0.736%(기관 C)이었다. 정량 분석법에서는 상대 표준편차범위는 10% 정도가 되어야 만족스럽다고 보고하였는데 본 연구의 결과에서 상대 표준편차는 1.212% 이하로 매우 만족스러운 결과를 얻었다. 따라서 각 기관별 기기는 매우 안정적이었음을 알 수 있었다.

회수율 실험의 경우 참깨와 오이의 결과 회수율은 63.4-94.3%이며 이들의 상대표준편차(RSD) 또한 0.32-1.03으로 각 기관별 분석방법은 별다른 문제가 없는 것으로 판단되어지며 추후에 좀 더 많은 Data를 가지고 기관간의 상관관계를 구하여야 할 것으로 사료된다.

#### 인 용 문 헌

#### IV. 요 약

대전광역시 유성구 노은농수산물도매시장에서

1. 충남 보건환경연구원(2001) : 농산물의 농약잔류성 조사와 안전성 연구
2. 농촌진흥청 농약연구소(1992) : 농약 잔류성 시

협법

3. 농약공업협회(1991), 농약의 독성시험과 그 의미, 농약과 식물보호, 12권 3호
4. 김택제(1996) : 다성분 잔류농약 분석에 관하여, 분석과학회지, 9권 2호
5. 전옥경, 이강문(1998) : 식품중의 유기인계, 유기 염소계 및 카바메이트계 농약의 다성분 분석법 비교, 한국환경농학회지 18권 2호, p154~163
6. 조성자, 김복순, 김일영, 신기영, 박주성, 홍미선, 정소영, 장미수, 조성애, 박애숙, 강희근, 김정현, 이강문(1997) : 시중 유통 농산물중의 농약 잔류 실태 조사, 서울특별시 보건환경연구원보, 33, 154-164
7. 박주성, 강희근, 김복순, 김일영, 신기영, 홍미선, 장민수, 조성자, 정소영, 조성애, 박애숙(1998) : 시중 유통 농산물중의 농약 잔류 실태 연구, 서울특별시 보건환경연구원보, 34, 140-154
8. 김경식, 오석률, 두옥주, 정보경, 정애희, 김도정, 장미라, 윤용태, 김양숙, 이정미, 황영숙, 황광호, 김진곤, 김명희(1999) : 서울시 강북지역 유통 농산물중의 농약 잔류 실태 조사, 35, 151-158
9. 식품의약품 안정청(2002), 식품공전 별책, 114
10. Jansson, B.; Anderson, R.; Asplund, L.; Bergman, A.; Litzen, K.; Nyland, K.; Reutergardh, L; Sellstrom, U; Uverno, UB.; Wahlberg, C. (1991) : Multiresidue method for the gas chromatographic analysis of some polychlorinated and polybrominated pollutants in biological samples, Fresenius J. of Anal. Chem, 340(7), 439-445