

## 인삼농축액에서 GC를 이용한 잔류농약 동시다성분 분석법의 개발

신 영 민 · 이 선 화 · 손 영 옥 · 정 지 윤<sup>\*</sup> · 정 성 옥<sup>\*\*</sup> · 박 흥 재<sup>\*\*\*</sup> · 김 성 훈<sup>\*\*\*</sup> ·  
원 영 준 · 이 창 희 · 김 우 성 · 홍 무 기<sup>\*</sup> · 채 갑 용  
부산지방식품의약품안전청, <sup>\*</sup>식품의약품안전청 잔류물질화학팀,  
<sup>\*\*</sup>인제대학교 환경공학부, <sup>\*\*\*</sup>영산대학교 동양조리학과  
(2005년 9월 29일 접수; 2005년 12월 4일 채택)

### Development of Simultaneous Analysis for the Multi-residual Pesticides in the Ginseng Extract using Gas Chromatography

Yeong-Min Sin, Seon-Hwa Lee, Yeong-Uk Son, Ji-Yoon Jeong<sup>\*</sup>, Seung-Wook Jeoung<sup>\*\*</sup>,  
Heung-Jai Park<sup>\*\*\*</sup>, Sung-Hun Kim<sup>\*\*\*</sup>, Young-Jun Won, Chang-Hee Lee,  
Woo-Seong Kim, Moo-Ki Hong<sup>\*</sup> and Kab-Ryong Chae

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

<sup>\*</sup>Residue & Chemicals Team, Korea Food & Drug Administration, Seoul 122-704, Korea

<sup>\*\*</sup>School of Environmental Science & Engineering, Inje University, Gimhae 621-749, Korea

<sup>\*\*\*</sup>School of Culinary arts & Food Management, Youngsan university, Busan 612-743, Korea

(Manuscript received 29 September, 2005; accepted 4 December, 2005)

The simultaneous analysis of multi-residual pesticides was developed using a gas chromatography (GC) method. In this study, a simple and reliable methodology was improved to detect 154 kinds of pesticides in ginseng extract sample by using a liquid-liquid extraction procedure, open column chromatography and chromatographic analysis by GC electron capture detector (ECD) and GC nitrogen-phosphorus detector (NPD). The 154 kinds of pesticides were classified in 4 groups according to the chemical structure.

The extraction of pesticides was experimented with 70% acetone and dichloromethane/petroleum ether in order, and cleaned up via open column chromatography (3×30cm) packed with florisil (30g, 130°C, 12hrs). The final extract was concentrated in a rotator evaporator at 40°C until dryness. Then the residue was redissolved to 2ml with acetone, and analyzed by GC-ECD and GC-NPD. The applied concentration of pesticides was over 1~10µg/ml. The recovery tests were ranged from 70.7% to 115.2% with standard deviations between 0.3 and 5.7% of the standard spiked to the ginseng extract sample (Group I~IV). The limit of detection (LOD) ranged from 0.001 to 0.099µg/ml (Group I~IV). The 9 kinds of pesticides were not detected.

The developed method was applied satisfactory to the determination of the 154 kinds of pesticides in the ginseng extract with good reproducibility and accuracy.

Key Words : Ginseng extract, Simultaneous analysis, Multi-residual pesticide, Gas chromatography

#### 1. 서 론

인삼 (人蔘; *Panax ginseng* C. A. Meyer)은 오

갈피나무과 (五加科; *Araliaceae*) 인삼속 (人蔘屬; *Panax*)에 속하는 다년생 초본류로서, 한방에서는 그 뿌리를 인삼 (*Ginseng radix*)이라 하며 약용으로 사용한다. 인삼은 우리 나라 이외에 미국, 일본, 중국, 소련 등지에서도 재배되고 있다. 미국에서는 코네티컷, 위스컨신, 캔터키 그리고 미네소타주에서

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

미국삼 (일명 화기삼)이 재배되고 있으며, 일본에서는 죽절삼이 재배된다<sup>1,2)</sup>. 인삼은 고가의 다년생 초본식물로서 통상 4년 이상을 재배해야 하므로 모잘록병, 뿌리썩음병, 짐무늬병, 잿빛곰팡이병, 탄저병 등의 병해와 곰팡이류, 땅강아지 등의 충해를 방지하기 위하여 농약을 사용하게 되는데, endosulfan 또는 captan을 함유한 농약 및 그 제제(製劑)와 농림부장관이 고시한 잔류성 농약은 사용을 금하고 있으나, 일단 사용된 농약이 인삼에 축적됨으로서 생산 후에도 잔류농약이 문제되고 있다<sup>3,4)</sup>.

일본 및 독일 등의 유럽지역에서도 잔류농약에 관한 규제가 강화되고, 잔류농약이 무역장벽으로 작용하고 또한 소비자 위해 요인을 제거할 필요가 강력히 제기되고 있는 실정이다<sup>5)</sup>. 이러한 이유로 국민건강, 특산물 품질제고, 저질 외국산 인삼의 수입억제 및 국내 인삼업체의 보호를 위해 보건복지부 고시 제1995-42호 (95. 08)에 의거 인삼 (건조품)의 농약 잔류허용기준을 설정하였으며, 이후 추가고시 (식품의약품안전청 고시 제2004-18호)로 현재 인삼제품 (건조제품, 농축액 포함)에 대해서 26종의 농약에 대해 기준 및 규격이 설정되어 있다<sup>6)</sup>.

그러나, 오염되지 않은 토양에 반비례해서 인삼의 수확량과 신선도를 증가시키려는 욕구는 점점 더 커지는 현실적인 불일치는 살충제의 남용을 부추기고 있으며, 매년 규제 농약의 종류가 점차 증가됨에 따라 인삼 중에 잔류되는 다성분 농약을 동시에 신속히 분석하는 방법 및 시료로부터 불순물을 정제하는 방법에 대한 개발이 시급하다<sup>7,8)</sup>.

이에 많은 연구자들이 검사결과의 효율성 및 정확성을 위해 한번의 조작으로 많은 농약을 분석할 수 있는 동시다성분 분석법이 개발되고 있으며 향후 지속적인 연구가 시급한 실정이다. Kim등은 packed column을 사용하여 농산물에 첨가된 16종의 살충제를 첨가하여 시료 처리 후 85% 이상의 회수율을 얻었고<sup>9)</sup> 또 다른 연구에서 Kim등은 capillary column을 사용하여 19종의 살충제를 분석하여 회수율 85% 이상을 얻었다.<sup>10)</sup> 그 후 Kim 등은 쌀과 콩에 25종의 유기인계와 유기염소계 살충제를 첨가하여 electron capture detector (ECD)와 nitrogen phosphorous detector (NPD)를 사용하여 분석하였으며 그 결과, 회수율이 쌀에서는 83%이상, 콩에서는 81%이상을 얻었다.<sup>11)</sup> Leoni 등은 지방성 식품에 적용할 수 있는 유기인계 농약성분을 위한 동시 분석법을 개발하였다<sup>12)</sup>. 이 방법은 시료의 지방과 색소를 제거하기 위해 active carbon-celite나 bonded-phase silica minicolumn을 사용하였다. Pang 등은 과일, 채소, 곡류에서 8종의 pyrethroid계 농약을 분석하기 위해 AOAC method 970.52를 변형하여

실험하였다<sup>13)</sup>. Acetonitril로 추출한 추출물을 hexane으로 이행시킨 후 다시 acetonitril로 이행하여 florisil open-column에서 hexane으로 용출하여 GC로 분석하였다. Kim 등은 41종의 유기인·염소계 농약을 acetone, dichloromethane의 액체-액체 분배로 상전이시킨 후 alumina, florisil 순으로 충전된 흡착제에 흡착시키고 ether:benzene, hexane:benzene, dichloromethane, acetone, methanol의 용출용매로 용출하여 GC에서 분석하였다<sup>8,14)</sup>. Lee 등은 유기인계 농약을 70% acetone으로 추출한 다음 dichloromethane 층으로 옮겨 추출물을 florisil로 충전된 open-column에서 분리·정제한 후 GC로 분석하였으며, 이때 18성분의 유기인계 농약의 회수율이 88.7~100.0%이었다<sup>15)</sup>. 동시다성분 분석법은 시료에 대한 활용성이 넓어야 하고 분석결과의 반복성과 재현성이 좋아야 한다.

따라서, 본 연구에서는 인삼농축액에 잔류될 수 있는 154종의 잔류농약에 대한 간단하고 재현성이 뛰어난 동시분석방법을 개발하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 재료

분석을 위하여 사용된 154종의 표준품은 Dr. Ehrenstorfer co. (Germany)에서 구입하여 사용하였다. 각 표준품의 표준원액 (stock solution)은 300~1,000 $\mu$ g/ml의 농도가 acetone에 녹여 조제하여 -20 $^{\circ}$ C 냉동보관하였다. 각 표준품의 표준용액 (working solution)은 검출기와 column 등의 기기 분석조건에 따라 4개의 작업군 (groups)으로 나누어 acetone에 1~10 $\mu$ g/ml의 농도로 희석하여 사용하였다 (Table 1). 잔류농약 추출을 위하여 사용된 유기용매인 acetone, petroleum ether, dichloromethane 등은 Merck co. (Germany)에서 구입하여 사용하였다.

실험에서 사용된 인삼농축액은 시장에서 유통중인 중국산 미삼 (尾蔘)을 구입하여 pilot plant를 이용하여 추출·농축하여 고형분 함량을 brix 60으로 맞추어 사용하였으며, 그 외 모든 실험에서 사용된 시약은 분석용 특급시약을 사용하였다.

### 2.2. 분석조건

잔류농약 표준품을 (GC의 분석조건에 따라 4개의 group으로 나누어 분석하였다. 먼저, 표준품의 화학구조를 이용하여 GC의 검출기 중 전자포획검출기 (ECD)와 질소인검출기 (NPD)의 2가지 group으로 나누고, 각 group의 표준품을 분리할 때 머무름시간 (retention time)이 겹쳐지지 않도록 온도가 이동가스 (carrier gas)의 유속을 조절하여 감도가 좋은 column을 선택하여 2가지의 group으로 구분하였다.

Table 1. The list of residual pesticides used

Group I (49종)			
Alachlor	Cyfluthrin	Endosulfan( $\alpha$ )	Metobromuron
Aldrin	Cyhalothrin	Endosulfan( $\beta$ )	Nitrapyrin
BHC( $\alpha$ )	Cypermethrin	Endrin	Pentachloroaniline
BHC( $\beta$ )	DDD (p,p)	Ethalfuralin	Permethrin
BHC( $\gamma$ )	DDE (p,p)	Fenarimol	Propanil
BHC( $\delta$ )	DDT (p,p)	Fenvalerate	Quintozene
Bifenox	Deltamethrin	Flucythrinate	Tecnazene
Bromopropylate	Dichlobenil	Fluvalinate	Tetradifon
Captafol	Dichlofluanid	Folpet	Tolclofos-methyl
Captan	Dieldrin	Imazalil	Triadimefon
Chlorfenvinphos	Difenoconazole	Methoxychlor	Tri-allate
Chlorothalonil	Endosulfan sulfate	Methyl pentachlorosulfide	Trifluralin
Chlorpyrifos			
Group II (36종)			
Azinphos-methyl	EPN	Methidathion	Pyrazophos
Benfuracarb	Ethoprophos	Parathion-ethyl	Simazine
Bitertanol	Etrimfos	Parathion-methyl	Tebuconazole
Cadusafos	Fenazaquin	Phenthoate	Terbutryn
Carboxin	Fenitrothion	Phoxim	Thiometon
Chinomethionat	Fenobucarb	Pirimiphos-ethyl	Tralomethrin
Chlorpropham	Fenthion	Pirimiphos-methyl	Triadimenol
Diazinon	Iprobenfos	Prothiofos	Triazophos
Disulfoton	Malathion	Pyraclofos	Vamidothion
Group III (38종)			
Acephate	Fenbuconazole	Methiocarb	Phosalone
Buprofenzin	Fenpropathrin	Mevinphos	Phosmet
Carbophenothion	Fensulfothion	Monocrotophos	Phosphamidone
Dichlorvos	Flusilazole	Napropamide	Prometryn
Dimethoate	Formothion	Omethoate	Propamocarb
Diphenamid	Hexazinone	Oxadixyl	Propoxur
Diphenylamine	Isofenphos	Paclobutrazol	Tebufenpyrad
Edifenphos	Mecarbam	Pendimethalin	Terbufos
Ethion	Metalaxyl	Phorate	Tolyfluanid
Fenamiphos	Methamidophos		
Group IV (31종)			
Acetochlor	Dicofol	Metribuzin	Profenofos
Bifenthrin	Fipronil	Myclobutanil	Propiconazole
Bromacil	Flubenoxuron	Norflurazon	Pyridaben
Chlorfenapyr	Heptachlor	Oxadiazon	Quizalofop-ethyl
Chlorobenzilate	Hexaconazole	Oxyfluorfen	Telflubenzuron
Chlorpyrifos-methyl	Isoprothioran	Penconazole	Triflumizole
Diclofop-methyl	Linuron	Prochloraz	Vinclozoline
Dicloran	Metolachlor	Procymidone	

Table 2. Conditions of gas chromatography for quantitative analysis of residual pesticides

Group I	Group II
* Detector : ECD * Inlet temp. : 280°C, * Detector temp. : 310°C * Flow rate : 0.9ml/min * Column : Ultra-2 (50m×0.32mm×0.17μm) * Oven temp. program 130°C, 1min → 5°C/min → 180°C, 17min → 5°C/min → 215°C, 8min → 5°C/min → 290°C, 11min	* Detector : NPD * Inlet temp. : 280°C, * Detector temp. : 310°C * Flow rate : 1.0ml/min * Column : Ultra-2 (50m×0.32mm×0.17μm) * Oven temp. program 130°C, 1min → 5°C/min → 185°C, 27min → 10°C/min → 280°C, 15min
Group III	Group IV
* Detector : NPD * Inlet temp. : 250°C, * Detector temp. : 280°C * Flow rate : 1.2ml/min * Column : Ultra-1 (50m×0.32mm×0.17μm) * Oven temp. program 120°C, 1min → 5°C/min → 150°C, 10min → 5°C/min → 190°C, 15min → 10°C/min → 300°C, 2min	* Detector : ECD * Inlet temp. : 270°C, * Detector temp. : 290°C * Flow rate : 0.8ml/min * Column : SPB 608 (60m×0.25mm×0.25μm) * Oven temp. program 230°C, 16min → 5°C/min → 245°C, 8min → 5°C/min → 270°C, 5min → 10°C/min → 290°C, 17min

즉, ECD는 ultra-2와 SPB-608 column으로 NPD는 ultra-1과 ultra-2 column으로 구분하였다. 잔류농약 분석에 있어서의 group별 최적분석을 Table 2에 나타내었다.

### 2.3. 시료의 추출·정제방법

시료의 추출방법은 pesticide analytical manual을 변형하여 최적화하였으며, 처리과정은 Fig. 1에 나타내었다. 인삼농축액 20g을 취하여 70% 아세톤 100ml을 사용하여 homogenizer를 이용하여 10분간 200rpm으로 추출하였다. 추출액은 여과보조제로서 celite를 사용하여 흡입 여과하여 고형 잔류물을 제거하였다. 여액을 분액여두로 옮겨서 dichloromethan과 petroleum ether 각 100ml씩을 넣어 10분간 shaking하였다. 유기층과 수층을 분리하여 수층은 다시 dichloromethan과 petroleum ether 각 100ml씩을 넣어 10분간 shaking하여 유기층을 분리하여 앞의 유기층과 합하여 다음 실험을 진행하였다. 유기층을 포화 NaCl 용액 100ml로 세척하고 무수황산나트륨을 통하여 여과한 후 농축하여 acetone 10ml로 용해시켜 시험용액으로 하였다. 불순물을 제거하고자 시험용액을 130°C에서 황산화시킨 florisil 관에 통과시켜 정제하였다. Hexane : methylene chloride (1:1) 30ml, ether : hexane (9:1) 30ml, acetone : methylene

chloride (1:9) 30ml로 용출시켜 이들 용매를 증발·농축 후 acetone 2ml를 정확히 가하여 녹인 다음 이를 GC로 분석하였다.

### 2.4. 회수율 실험과 검출한계 측정

추출효율을 측정하기 위해 인삼농축액에 각 group별 표준용액 1ml씩을 각각 첨가한 후 2시간 방치하였다. 4개의 group별 시료를 시료의 추출방법에 따라 추출한 후, GC로 측정하여 회수율을 계산하였다. 회수율 실험 (recovery test)은 각각 3회 반복하여 실험하였다.

그리고, 기기의 검출한계 (LOD, limit of detection)를 측정하기 위해 Table 2의 최적 조건에서 아세톤으로 공시험 (blank test)을 한 후 유기용매 바탕선을 기준으로 peak 높이가 noise peak 높이보다 3배가 될 때까지 아세톤으로 혼합 작업용액을 희석시켜 기기에 대한 검출한계치를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 표준품의 분리

아세톤에 녹인 각 잔류농약 group별로 GC로 분리한 크로마토그램은 Fig. 2~5와 같다. 4가지 group의 표준품을 분석하는 시간은 각각 1시간 이내로 소요되었다. Group I의 농약 중 cyfluthrin 4번째 peak와

cypermethrin 1번째 peak가 분리되지 않고 fluvalinate 2번째 peak와 fenvalerate 1번째 peak가 겹쳤다. Group II에서는 benfuracarb peak와 pyrazophos peak, group III에서는 acephate peak와 mevinphos 1번째 peak, group IV에서는 vinclozolin peak와 acetochlor peak가 겹쳐 분리되지 않는 것으로 나타났다.

3.2. 회수율 실험 (Recovery test)

각 그룹별 잔류농약 표준용액 (working solution) 1ml을 각각 첨가하여 시료의 전처리 (Fig. 1) 순서에 따라 처리한 후 각 그룹별 컬럼과 검출기를 이용하여 GC분석을 하였다 (Fig. 2~5). 첨가한 각 그룹별 농도는 1~10µg/ml였으며, 3회 반복하여 회수율을 측정하였다 (Table 3~6).

Group I의 회수율은 80.3~102.4% 범위이고 표준편차는 0.5~5.7%로 계산되었으며 그 결과는 Table 3에 나타내었다. Captafol의 회수율은 80.3%로 상대적 낮았고, 표준편차는 bifenoxy, propanil이 각각 4.5, 5.7로 높게 나왔다. Group II의 회수율은 70.7~115.2%의 범위이고 표준편차는 0.3~3.1%였으며, 그 중 azinphos-methyl, methidathion, pyrazophos, triazofos의 회수율은 각각 115.2, 109.8, 106.4, 108.6%로 가장 높은 수준으로 나타났으며, bitertanol, disulfoton, fenobucarb의 표준편차는 2.8, 3.1, 2.7%로 가장 높게 나왔다 (Table 4).

Group III의 전체 회수율은 77.5~99.8%의 범위로 매우 높게 나타났다. 표준편차도 0.3~2.8%의 수준으로 양호한 결과가 나왔으며, mevinphos가 2.8%로 상대적으로 높았다 (Table 5). Group IV의 회수율과 표준편차를 Table 6에 나타내었다. 전체 회수율은 75.3~98.7%의 범위였고, 표준편차는 0.3~2.8%의 수준이었다. 그중 heptachlor과 chlorfenapyr의 회수율은 55.7, 75.3%로 상대적으로 낮았으며, heptachlor의 표준편차가 2.8%로 높게 나타났다.

최근 발표되어진 동시다성분 분석법에 관한 연구들과 본 연구에서 개발된 동시다성분 분석법에서 얻은 회수율을 비교하면, diazinon (98.2<sup>14)</sup>, 93.1<sup>16)</sup>, 94.0<sup>17)</sup>, 10.0<sup>18)</sup> : 82.0), malathion (100.0<sup>14)</sup>, 87.0<sup>17)</sup>, 54.0<sup>18)</sup> : 98.2), parathion-ethyl (90.4<sup>14)</sup>, 76.6<sup>16)</sup> : 94.7)은 분석 방법에 따른 차이를 보였다. 그리고, chinomethionat (96.1<sup>14)</sup> : 99.9), parathion-methyl (92.3<sup>14)</sup> : 95.6), pirimifos-methyl (93.2<sup>14)</sup> : 90.4), cypermethrin (94.7<sup>13)</sup> : 88.4), permethrin (93.8<sup>13)</sup> : 88.7), dieldrin (88.0<sup>17)</sup> : 93.2), α-endosulfan (96.0<sup>17)</sup> : 89.1), β-endosulfan (95.0<sup>17)</sup> : 88.7), fenvalerate (94.1<sup>13)</sup> : 88.8)는 회수율의 차이가 크지 않았으며, mevinphos (99.4<sup>16)</sup> : 82.7), dichloran (100.3<sup>16)</sup> : 80.0), dicofol (105.0<sup>17)</sup> : 92.6), phenthoate (92.2<sup>14)</sup> : 77.9), aldrin (101.0<sup>17)</sup> : 85.0), tetradifon (48.0<sup>17)</sup> : 96.1)은 회수율 차이가 크게 나타났다.

잔류농약 표준용액의 농도는 1~10µg/ml범위였으며, 인삼농축액에 표준용액 (Group I~IV)을 첨가하여 실험한 회수율은 70.7~115.2%이었다. 이때 표준편차는 0.3~5.7%였다 (Group I~IV). 개발된 분석방법의 회수율을 기존의 동시다성분 분석법들과 비교할 때 전체적으로 높은 회수율을 나타내었으며, 다성분 잔류농약을 짧은 시간에 분석하고자 할 때 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 기기에 대한 검출한계 (Limit of Detection)

각 그룹의 표준품별 최저검출한계는 Table 3~6에 나타내었다. GC-ECD를 사용한 group I와 IV의 최저검출한계는 0.001~0.074µg/ml의 범위였으며, GC-NPD를 사용한 group II과 III의 검출한계는 0.001~0.099µg/ml이었다.

Group II의 bitertanol과 group III의 fenamiphos의 검출한계가 0.001µg/ml로 가장 낮은 값이 나왔으며, group I의 permethrin, group II의 chinomethionat, group III의 methiocarb, group IV의 isoprothioran의 최저검출한계가 0.074, 0.041, 0.099, 0.031µg/ml로 상대적으로 높게 나왔다. 기기에 대한 전체적인 검출한계는 0.001~0.099µg/ml (Group I~IV)였다. 이들 검출한계는 우리나라의 현행법 (식품위생법, 축산물처리공법 등)에서 규정하고 있는 각 성분별 허용기준보다 낮은 수치였다.

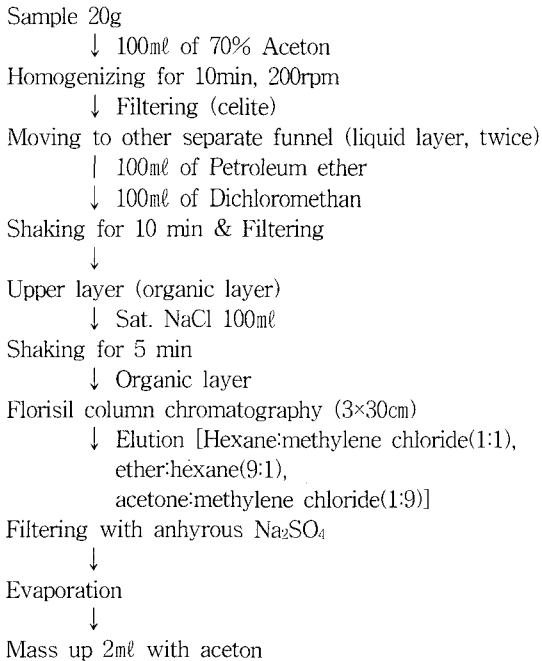


Fig. 1. Pretreatment procedure of residual pesticides in the ginseng extract.

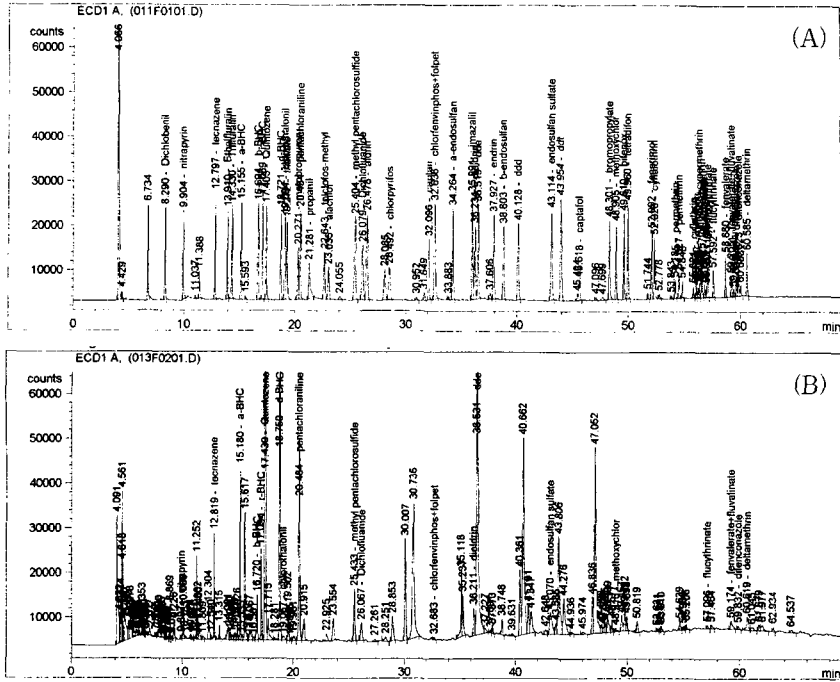


Fig. 2. GC analysis of residual pesticides (Group I).  
 A : standard, B : recovery test of spiked sample (ginseng extract)

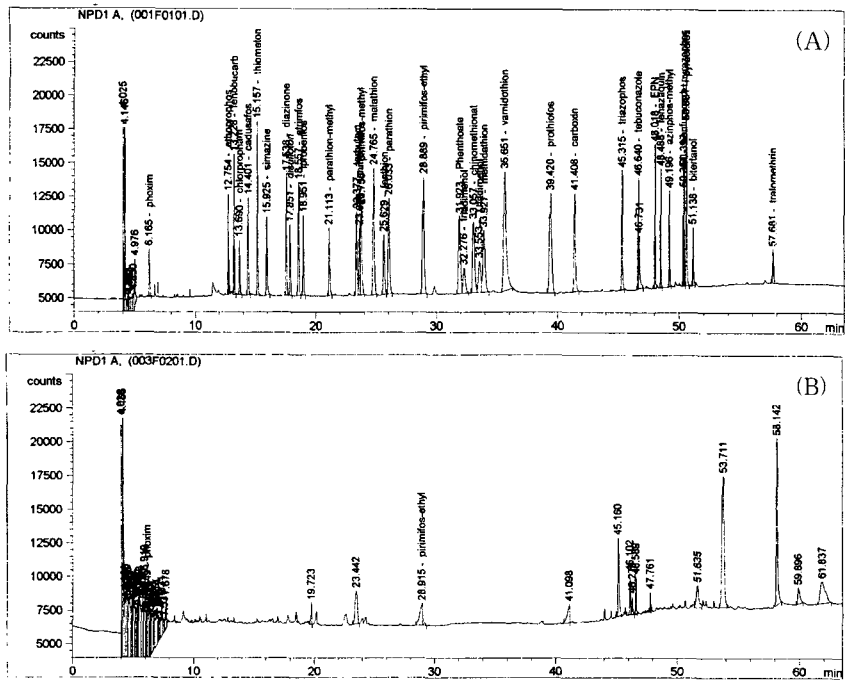


Fig. 3. GC analysis of residual pesticides (Group II).  
 A : standard, B : recovery test of spiked sample (ginseng extract)

인삼농수액에서 GC를 이용한 잔류농약 및 시스테인 분석법의 개발

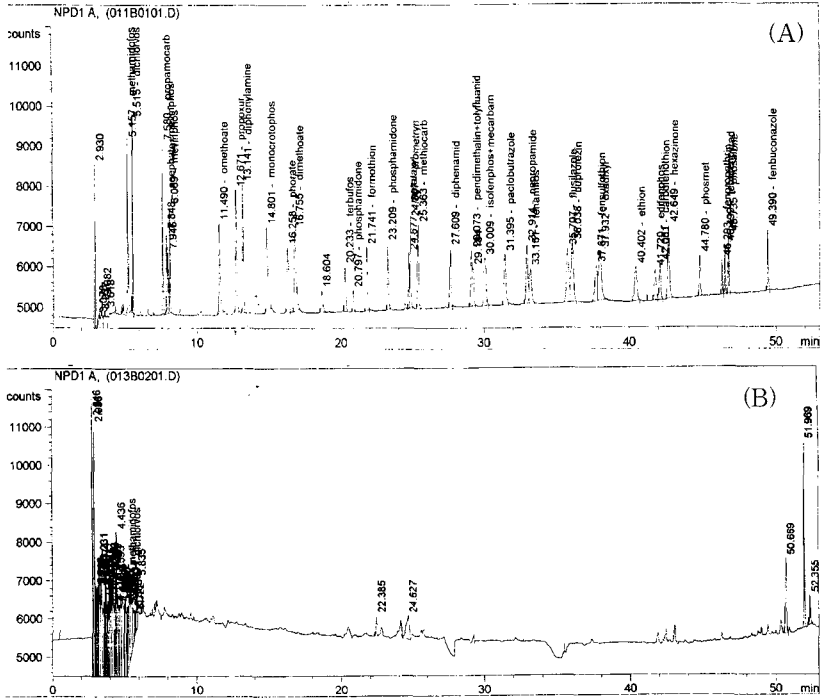


Fig. 4. GC analysis of residual pesticides (Group III).  
 A : standard, B : recovery test of spiked sample (ginseng extract)

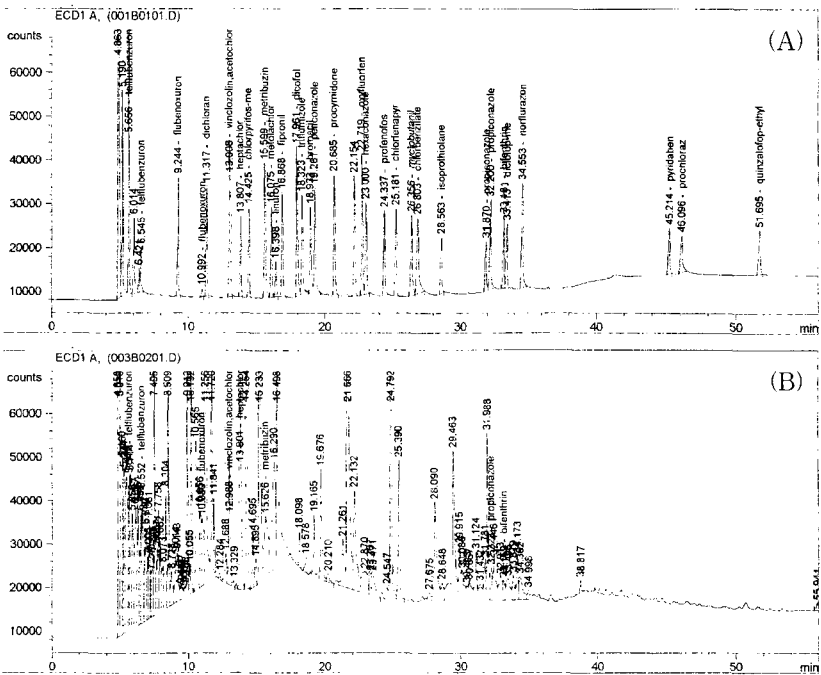


Fig. 5. GC analysis of residual pesticides (Group IV).  
 A : standard, B : recovery test of spiked sample (ginseng extract)

Table 3. Recovery and limit of detection (LOD) of residual pesticides (Group I, n = 3)

Pesticides	Recovery±SD(%)	LOD(µg/ml)
1. Alachlor	92.2±1.8	.046
2. Aldrin	85.0±3.7	0.005
3. α-BHC	91.4±1.9	0.004
4. β-BHC	91.6±3.0	0.006
5. γ-BHC	86.2±1.7	0.004
6. δ-BHC	92.5±2.6	0.016
7. BifenoX	102.4±4.5	0.035
8. Bromopropylate	93.3±2.9	0.018
9. Captafol	80.3±1.5	0.010
10. Captan	95.1±1.7	0.017
11. Chlorfenvinphos	92.6±4.1	0.011
12. Chlorothalonil	89.3±0.9	0.006
13. Chlorpyrifos	88.3±1.5	0.024
14. Cyfluthrin	85.8±0.8	0.052
15. Cyhalothrin	91.6±3.1	0.043
16. Cypermethrin	88.4±1.7	0.064
17. DDD	93.6±3.8	0.007
18. DDE	86.4±3.6	0.005
19. DDT	93.3±1.7	0.005
20. Deltamethrin	81.0±1.9	0.021
21. Dichlofluanid	97.9±0.7	0.063
22. Diclobenil	82.9±0.7	0.012
23. Dieldrin	93.2±1.2	0.005
24. Difenconazole	94.0±3.9	0.016
25. Endosulfan sulfate	92.6±3.0	0.007
26. α-endosulfan	89.1±1.1	0.006
27. β-endosulfan	93.3±2.5	0.057
28. Endrin	88.7±0.6	0.006
29. Ethalfuralin	87.8±3.8	0.015
30. Fenarimol	89.2±3.4	0.009
31. Fenvalerate	88.8±1.9	0.012
32. Flucythrinate	89.2±2.1	0.060
33. Fluvalinate	89.7±2.1	0.012
34. Folpet	88.9±1.5	0.040
35. Imazalil	85.6±0.9	0.028
36. Methoxychlor	95.1±2.3	0.053
37. Methylpentachlorosulfide	97.3±2.9	0.008
38. Metobromuron	92.0±3.7	0.020
39. Nitrapyrin	85.7±1.1	0.005
40. Pentachloroaniline	86.7±2.4	0.022
41. Permethrin	88.7±2.1	0.074
42. Propanil	96.8±5.7	0.011
43. Quintozene	84.4±2.9	0.005
44. Tecnazone	84.3±1.2	0.005
45. Tetradifon	96.1±1.4	0.025
46. Toclofos-methyl	89.7±1.7	0.035
47. Triadimefon	84.6±0.5	0.033
48. Tri-allate	88.3±0.8	0.008
49. Trifluralin	83.5±2.9	0.010

Table 4. Recovery and limit of detection (LOD) of residual pesticides (Group II, n = 3)

Pesticides	Recovery±SD(%)	LOD(µg/ml)
1. Azinphos-methyl	115.2±0.5	0.015
2. Benfuracarb	88.6±1.5	0.017
3. Bitertanol	82.1±2.8	0.001
4. Cadusafos	87.9±1.2	0.005
5. Carboxin	80.3±2.1	0.006
6. Chinomethionat	99.9±0.9	0.041
7. Chlorpropham	86.5±1.1	0.018
8. Diazinon	82.0±1.2	0.012
9. Disulfon	81.0±3.1	0.002
10. EPN	89.0±0.3	0.006
11. Ethoprophos	82.5±1.5	0.006
12. Etrimfos	83.9±1.1	0.007
13. Fenazaquin	77.9±1.8	0.011
14. Fenitrothion	97.0±0.9	0.020
15. Fenobucarb	77.1±2.7	0.011
16. Fenthion	78.2±0.8	0.022
17. Iprobenfos	79.5±0.7	0.004
18. Malathion	98.2±0.8	0.019
19. Methidathion	109.8±1.4	0.019
20. Parathion-ethyl	94.7±0.8	0.022
21. Parathion-methyl	95.6±0.6	0.020
22. Phenthoate	92.2±0.3	0.020
23. Phoxim	89.6±2.0	0.010
24. Pirimifos-ethyl	88.7±0.3	0.019
25. Pirimifos-methyl	90.4±0.8	0.013
26. Prothiofos	92.6±1.2	0.010
27. Pyraclofos	85.3±2.2	0.005
28. Pyrazophos	106.4±0.9	0.007
29. Simazine	92.9±0.9	0.008
30. Tebuconazole	79.1±2.2	0.016
31. Terbutryn	80.4±0.4	0.002
32. Thiomethon	70.7±2.9	0.001
33. Tralomethrin	80.3±0.6	0.016
34. Triadimenol	83.3±0.4	0.009
35. Triazofos	108.6±1.7	0.008
36. Vamidothion	87.6±1.4	0.015

동시다성분 분석법은 검출된 각 농약의 허용한  
계치 (최저 10ppb)이하의 감도와 screening에서는  
30%정도이고 정량법에서는 70%이상의 낮은 회수  
율에서도 다성분을 효과적인 분석방법으로 사용되  
고 있다<sup>19)</sup>.

이상에서 개발된 동시분석방법은 154종의 잔류  
농약을 분석하는데 높은 재현성과 정확성을 가졌으  
며, 짧은 시간에 많은 종류의 성분을 동시에 분석  
할 수 있어 다른 많은 농산물의 분석에서도 적용될  
수 있을 것으로 사료된다.



#### 4. 결 론

인삼농축액을 matrix로 하여 가스크로마토그래피 (GC)를 이용하여 154종의 잔류농약의 동시분석 방법을 개발하였다. 간단하고 재현성이 뛰어난 방법을 개발하기 위하여 잔류농약의 구조와 column의 선택성을 고려하여 4가지의 그룹으로 구분하여 액체-액체 추출과 GC를 이용하여 분석하였다.

시료의 추출용매로는 70% 아세톤을 사용하였으며, 추출물의 액체-액체 추출에서는 끓는점이 낮고 극성 및 비극성 성분 모두에 추출성이 좋은 dichloromethane과 petroleum ether를 사용하였다.

Table 5. Recovery and limit of detection (LOD) of residual pesticides (Group III, n = 3)

Pesticides	Recovery±SD(%)	LOD(μg/ml)
1. Acephate	N.D.	-
2. Buprofezin	91.3±0.9	0.033
3. Carbophenothion	98.0±0.9	0.040
4. Dichlorvos	N.D.	-
5. Dimethoate	99.8±0.5	0.040
6. Diphenamid	87.0±0.3	0.067
7. Diphenylamine	79.6±1.4	0.060
8. Edifenphos	94.6±0.3	0.055
9. Ethion	92.9±1.1	0.012
10. Fenamiphos	79.3±1.0	0.001
11. Fenbuconazole	77.5±1.3	0.034
12. Fenpropathrin	93.2±2.3	0.068
13. Fensulfothion	87.3±0.7	0.050
14. Flusilazole	97.9±0.5	0.073
15. Formothion	79.4±0.9	0.010
16. Hexazinone	N.D.	-
17. Isofenphos	92.7±1.0	0.035
18. Mecarbam	86.5±0.7	0.050
19. Metalaxyl	90.4±0.6	0.058
20. Methamidofos	N.D.	-
21. Methiocarb	84.9±1.0	0.099
22. Mevinphos	82.7±2.8	0.047
23. Monocrotophos	N.D.	-
24. Napropamide	97.4±1.9	0.067
25. Omethoate	N.D.	-
26. Oxadixyl	N.D.	-
27. Pacllobutrazole	96.5±0.5	0.046
28. Pendimethalin	98.8±0.3	0.087
29. Phorate	96.3±1.1	0.003
30. Phosalone	96.1±2.1	0.043
31. Phosmet	95.5±1.2	0.026
32. Phosphamidone	N.D.	-
33. Prometryn	90.3±1.2	0.032
34. Propamocarb	N.D.	-
35. Propoxur	99.8±2.4	0.059
36. Tebufenpyrad	83.8±1.9	0.061
37. Terbufos	88.6±1.1	0.030
38. Tolyfluanid	94.6±0.8	0.094

Table 6. Recovery and limit of detection (LOD) of residual pesticides (Group IV, n = 3)

Pesticides	Recovery±SD(%)	LOD(μg/ml)
1. Acetochlor	87.7±0.4	0.004
2. Bifenthrin	79.3±2.3	0.027
3. Bromacil	101.8±0.3	0.001
4. Chlorfenapyr	75.3±0.5	0.007
5. Chlorobenzilate	80.0±1.2	0.002
6. Chlorpyrifos-methyl	93.1±0.4	0.006
7. Dichloran	80.0±1.0	0.004
8. Diclofop-methyl	92.1±1.0	0.009
9. Dicofol	92.6±1.3	0.012
10. Fipronil	88.6±1.8	0.007
11. Flubenoxyuron	89.4±1.0	0.005
12. Heptachlor	55.7±2.8	0.005
13. Hexaconazole	84.1±0.5	0.016
14. Isoprothioran	83.4±1.6	0.031
15. Linuron	92.4±1.8	0.020
16. Metolachlor	92.8±1.7	0.021
17. Metribuzin	80.3±0.6	0.006
18. Myclobutanil	79.7±0.6	0.016
19. Norflurazon	90.9±1.6	0.008
20. Oxadiazon	91.3±1.6	0.007
21. Oxyfluorfen	89.8±2.3	0.007
22. Penconazole	98.7±1.9	0.007
23. Prochloraz	80.0±1.5	0.011
24. Procymidone	89.2±1.9	0.010
25. Profenofos	89.0±2.3	0.009
26. Propiconazole	94.7±1.6	0.023
27. Pyridaben	89.5±1.9	0.017
28. Quinalofop-ethyl	89.5±2.2	0.014
29. Telfubenzuron	81.0±2.5	0.005
30. Triflumizole	89.6±1.4	0.008
31. Vinclozoline	87.7±0.5	0.004

최종 잔류물을 아세톤 2ml로 정용하여 ultra-1, ultra-2, SPB-608 컬럼을 사용하여 GC 분석을 행하였다. 사용된 잔류농약 표준용액의 농도는 1~10μg/ml 범위였으며, 인삼농축액에 잔류농약 표준용액 (Group I ~ IV)을 첨가하여 실험한 회수율은 70.7~115.2%이었다. 이때 표준편차는 0.3~5.7%였다 (Group I ~ IV). 기기에 대한 검출한계는 0.001~0.099μg/ml (Group I ~ IV)였다. 4가지의 그룹에서 회수율, 표준편차, 그리고 검출 한계값들은 높은 재현성과 정확성을 나타내었다.

개발된 분석방법은 다성분의 잔류농약을 동시에 분석할 수 있어 다른 농산물의 분석에서도 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 농림부의 농림기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 대해 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- 1) 이재열, 1996, 인삼과 건강, 한림출판사.
- 2) 조재성 외, 1998, 인삼재배, 선진출판사.
- 3) 박창규 외, 1994, 농약의 생화학과 사용법, 신일상사.
- 4) 잔류농약기준편람, 1994, 일본식품위생협회.
- 5) Pesticide residues in food - toxicological and environmental, 1995, Joint FAO/WHO meeting on pesticide residue.
- 6) 식품공전, 2004, 식품의약품안전청.
- 7) Dejonckheere, W., W. Steurbaut and S. Srieghe, 1996, Monitoring of pesticide residues in fresh vegetables, fruits, and selected food items in Belgium 1991~1993, J. AOAC International, 79, 97-110.
- 8) Kim, W. S., B. H. Lee and H. J. Park, 1996, Study on the development of simultaneous analytical method for the residual organochloride pesticide by gas chromatography, J. Korean Envi. Sci. Soc., 5, 561-567.
- 9) Kim, T. J., S. J. Park and Y. S. Kim, 1985, Studies on the Simultaneous Analysis of Organochlorine Pesticide Residues by Gas-Liquid Chromatography (II). Determination of Pesticides by GLC, J. Korean Chem. Sci., 29(5), 503-509.
- 10) Kim, T. J., W. E. Yun and Y. S. Kim, 1987, A Study on the Separation and Determination of Organochlorine Pesticides by Capillary Column Gas-liquid Chromatography, J. Korean Chem. Sci., 31(5), 425-433.
- 11) Kim, T. J., W. E. Yun and T. S. Rhee, 1991, A Study on the Simultaneous Analysis of Regulated Pesticides Residues from Rice and Soy Bean, J. Korean Chem. Sci., 35(5), 560-568.
- 12) Leoni, V., A. M. Caricchia and S. Chiavarini, 1992, J. AOAC International, 75, 511-518.
- 13) Pang, G. F., Y. Z. Chao and C. L. Fan, 1995, Modification of AOAC multiresidue method for determination of synthetic pyrethroid residues in fruits, vegetable, and grains, Part I: Acetonitrile extraction system and optimization of florisil cleanup and gas chromatography, J. AOAC International., 78, 1481-1488.
- 14) Lee, B. H., W. S. Kim, W. W. Park, S. U. Jeong and H. J. Park, 1997, Study on the development of analytical method (multi-pesticide residue method) for the organophosphate pesticides, J. Korean Envi. Sci. Soc., 6(2), 183-187.
- 15) Lee, B. H., W. S. Kim, W. W. Park, S. U. Jeong and H. J. Park, 1997, Study on the development of analytical method (multi-pesticide residue method) for the organophosphate pesticides, J. Korean Envi. Sci. Soc., 6(2), 183-187.
- 16) Lee, S. M., M. L. Papatthakis, H. M. C. Feng, G. F. Hunter and J. E. Carr, 1991, Multipesticide residue method for fruits and vegetable: California Department of Food and Agriculture, J. Anal. Chem., 339, 376-383.
- 17) Torres, C. M., Y. Pico, M. J. Redondo and J. Manes, 1996, Matrix solid-phase dispersion extraction procedure for multiresidue pesticide analysis in orange, J. Chromat. A, 719, 95-103.
- 18) Torres, C. M., Y. Pico and J. Manes, 1995, Analysis of pesticide residues in fruit and vegetables by matrix solid phase dispersion (MSPD) and different gas chromatography element-selective detectors, Chromatographia, 41, 685-692.
- 19) IUPAC Commission on Pesticide Chemistry, 1986, Pure & Appl. Chrm., 58, 1035.