

## 시판 농산물의 dithiocarbamates 분석

김희연 · 최희주<sup>1</sup> · 엄지윤 · 서은채 · 최승희 · 정소영 · 최선희 · 이화정<sup>1</sup> · 최재천<sup>2\*</sup>  
서울지방식품의약품안전청, <sup>1</sup>식품의약품안전청, <sup>2</sup>경인지방식품의약품안전청

### Determination of Dithiocarbamates in Agricultural Products Circulated in Korea

Hee-Yun Kim, Hee-Ju Choi<sup>1</sup>, Ji-Yoon Eom, Eun-Chae Seo, Sung-Hee Choi, So-Young Cheong,  
Sun-Hee Choi, Hwa-Jeong Lee<sup>1</sup>, and Jae-Chun Choi<sup>2\*</sup>

Seoul Regional Korea Food and Drug Administration

<sup>1</sup>Korea Food and Drug Administration

<sup>2</sup>Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration

**Abstract** To revise the dithiocarbamates residue analysis method and survey the residues in agricultural products that were treated with these fungicides in Korea, we purchased 20 types of foodstuffs (rice, potato, cabbage, apple etc.) from markets in five major cities. 236 samples of the purchased foodstuffs were then analyzed for the presence of dithiocarbamates by HPLC/UV and HPLC/APCI-MS. The R<sup>2</sup>, LOD and LOQ in the range of 0.5-107.3 mg/L were as follows: DCC:  $y=174.34x+18.315$ , R<sup>2</sup>=0.9999, 0.01 mg/L, and 0.04 mg/L; EBDC:  $y=227.38x-14.715$ , R<sup>2</sup>=1.0000, 0.01 mg/L and 0.02 mg/L; PBDC:  $y=38.46x-21.412$ , R<sup>2</sup>=0.9999, 0.04 mg/L, and 0.1 mg/L; ETU:  $y=52.752x-4.4819$ , R<sup>2</sup>=0.9-998, 0.02 mg/L and 0.03 mg/L; PTU:  $y=128.28x+4.4624$ , R<sup>2</sup>=0.9998, 0.02 mg/L, and 0.04 mg/L. The levels of DDC, EBDC, PBDC, ETU and PTU in 20 agricultural products fortified to 10.0-107.3 mg/L ranged from 61.7-117.5%, 65.3-110.1%, 61.5-109.6%, 69.3-116.3% and 70.2-97.2%, respectively. Overall, dithiocarbamates were detected in 100 samples and the detection ratio was 42.4%. Among these, only 3 samples (1.3%) of *Lycii fructus* had residue levels that were above the action limits, while the remaining samples (233 samples) contained levels of dithiocarbamates below the detection limit or below the Korea MRLs (Maximum Residue Limits).

**Key words:** Dithiocarbamates, DDC, EBDC, PBDC, ETU, PTU

## 서 론

Dithiocarbamate계 농약(DTCs)은 가장 중요한 유기유황(organo-sulfur)계 살균제로서 농업 분야에서뿐만 아니라 고무산업에서도 가황 촉진제 및 항산화제로서도 널리 사용되는 화합물이다(1). 이들 농약은 화학구조에 따라 thiram, ferbam 및 ziram과 같은 dialkyl-dithiocarbamate(DDC), maneb, mancozeb, metiram, zineb 및 nabam과 같은 ethylene-bis-dithiocarbamate(EBDC) 그리고 propineb과 같은 propylene-bis-dithiocarbamate(PBDC) 등의 3가지 그룹으로 구분되며 분해 대사산물로서 ethylenethiourea(ETU)와 propylenethiourea(PTU)가 존재하는데, 그 중 EBDC계는 1943년 Gold-Worthy에 의해 살균력이 발견된 이래 가장 널리 사용되는 농약으로 알려져 있다. 이 가운데 우리나라에서 현재 사용 중인 농약으로는 thiram, mancozeb, metiram, propineb 4종이 있다. Dithiocarbamate계 농약은 크게 비파괴분석법과, 유도체화를 포함

한 파괴분석법으로 나눌 수 있다(1). 전자는 전기영동이나 크로마토그래피법에 주로 의존되며, 후자는 dithiocarbamate계 분자의 CS<sub>2</sub>를 유리시켜, CS<sub>2</sub>를 직접, 또는 간접적으로 다른 물질로 유도체를 만들어 검출하는 방식으로써 크로마토그래피를 택하든지 또는 분광광도 검출물질로 변환하여 흡광도를 읽어 분석하는 방법이다. 전자의 분석법으로는 capillary electrophoresis(CE), gas chromatography(GC), high performance liquid chromatography(HPLC) 또는 liquid chromatography mass spectrometer(LC/MS)에 의한 디치오카바메이트계 농약의 분석법(2-7)이 있고, 후자의 방법으로는 Keppel법의 변경된 방법에 따라 100°C 이상에서 분해시켜 정량적으로 발생하는 CS<sub>2</sub> 가스를 포집하여 분광광도계 또는 GC로 정성 및 정량하는 방법(8,9)이나 메틸화(methylation) 또는 부틸화(butylation)에 따른 GC, GC/MS 또는 HPLC 분석법(10,11)이 있다.

Dithiocarbamate계 농약의 국내연구로는 2003년 식품의약품안전청에서 실시한 식품성 원료식품의 잔류농약 조사연구(12)가 있다. 2003년 식품의약품안전청에서 수행한 연구는 dithiocarbamate계 농약 약 8종 가운데 국내에서 사용이 등록된 mancozeb, metiram, thiram 및 propineb를 사용할 수 있는 쌀, 감자, 대두, 사과, 배 및 포도 등 20종 농산물에 대해 GC와 HPLC 시험법을 이용하여 잔류량을 분석한 것이었다. 국외 연구사례를 살펴보면 HPLC, GC 등을 사용하여 과일 푸레와 토마토 제품, 각종 농산물 중의 잔류량에 대한 연구가 이루어진 바 있다(13).

\*Corresponding author: Jae-Chun Choi, Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration, Incheon 402-835, Korea  
Tel: 82-32-450-3365  
Fax: 82-32-442-4622  
E-mail: chjatu@kfda.go.kr  
Received March 2, 2009; revised September 14, 2009;  
accepted October 19, 2009

본 연구에서는 DDC, EBDC 및 PBDC 그리고 ETU 및 PTU의 HPLC/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometer (APCI-MS) 분석법을 확립하고 확립된 잔류시험방법에 의한 잔류 실태를 조사하고자 국내에서 재배된 농작물 중 dithiocarbamate계 농약의 사용이 허가된 사과, 배, 포도, 밀감, 감, 복숭아, 메론, 수박, 오이, 고추, 양파, 배추, 인삼 및 구기자 등 20개 작물에 대하여 서울, 대전, 광주, 대구 및 부산 5개 지역의 대단위 시장에서 총 236점의 시료를 채취하여 dithiocarbamate계 농약의 잔류량을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

농산물의 소비자 구매시점에서 조사대상 20개 농산물에 대하여 서울, 대전, 광주, 대구 및 부산 전국 5개 대도시 지역의 최종 유통단계인 대단위 시장에서 구입하여 생체시료 그대로를 신속히 운반하여 바로 전처리과정을 수행하였다. 조사대상 농산물의 채취된 시료 총수는 236건이었다.

### 표준품 및 시약

L-Cysteine-HCl, EDTA, tetrabutylammonium hydrogen sulfate 및 methyl iodide는 Sigma사(St. Louis, MO, USA)의 특급시약을 사용하였고, HCl, NaOH, NaCl 및 Sodium sulfate는 Wako Chemicals사(Osaka, Japan)의 농약잔류분석용을 사용하였다. 또한 Ethanol은 J.T.Baker Chemicals사(Phillipsburg, NJ, USA)의 HPLC용을 사용하였다. Dithiocarbamate계 농약 표준품은 ferbam(84.5%), thiram(99.0%), metiram(70.0%), maneb(69.0%), mancozeb(72.5%), zineb(71.5%), ziram(97.0%), nabam(64.0%), propineb(70.0%), ethylenethiourea(99.5%) 및 propylenethiourea(98.5%)를 Dr. Ehrenstorfer GmbH사(Augsburg, Germany)로부터 구입하여 사용하였다.

### 표준용액의 제조

Dithiocarbamate계 농약 중 DDC, EBDC 및 PBDC는 각각의 표준품을 시료 전처리 및 회수를 시험에 따른 유도체화를 행한 후(ETU와 PTU는 유도체화 없이) 100-1073.1 mg/L 농도가 되게 메탄올에 녹여 표준원액으로 사용하고 이를 다시 0.5-107.3 mg/L 가 되게 메탄올로 희석하여 표준용액으로 사용하였다. 이 표준용액은 매 3일마다 새로이 조제하여 사용하였다.

### DDC, EBDC 및 PBDC 용 시료의 전처리

잘게 썰거나 절단한 시료 20 g을 삼각플라스크에 정밀히 달아 0.5 g의 L-cysteine-HCl을 첨가하고 여기에 다시 0.25 M EDTA가 함유된 0.45 M NaOH 수용액 80 mL을 첨가하여 마개를 한 후 20 분간 진탕 교반하였다. 진탕이 완료된 플라스크는 여과보조제(Hyflo supercel)가 깔려있는 glass fiber filter에서 여과하고 용기 및 잔사를 다시 10 mL의 물로 세척하여 여과한 후 앞의 여액과 합하였다. 여기에 5 mL의 0.41 M tetrabutylammonium hydrogen sulfate 수용액과 10 g의 NaCl을 첨가한 후 2 M 염산으로 pH를 6.5-8.5로 조정하였다. 여기에 디클로로메탄:헥산(1:1) 혼합용매에 0.05 M methyl iodide가 용해되어 있는 용액 30 mL를 첨가하여 5 분간 진탕하고 두개의 층으로 나뉘면 methyl iodide가 함유된 유기용매층을 분리하여 취하고 다시 물층에 위의 methyl iodide 용액 10 mL를 첨가하여 5분간 진탕한 후 유기용매층을 취하여 앞의 것과 합하였다. 여기에 무수황산나트륨을 첨가하여 탈수시키고 30분 동안 실온에서 방치하였다. 여기에 20%의 1,2-propanediol

이 함유된 디클로로메탄 용액 5 mL를 가하고 35°C의 감압농축기에서 농축하였다. 농축 잔류물은 methanol로 희석하여 5.0 mL가 되게 한 후 이를 시험용액으로 하여 HPLC/UVD 및 HPLC/APCI-MS에서 분석하였다. 회수를 시험을 위해서는 쌀, 배추, 고추 등 20개 시료에 최종 농도가 10.28-107.3 mg/L가 되도록 즉시 조제한 표준용액을 첨가한 후 위와 같이 되풀이하여 시험하고 HPLC/UVD에서 분석하여 표준용액과 비교, 회수율을 산출하였다.

### ETU 및 PTU의 전처리

잘게 썰거나 절단한 시료 20 g을 삼각플라스크에 정밀히 달아 ammonia 용액(약 pH 9.5) 80 mL을 첨가하고 여기에 다시 L-cysteine-HCl 0.5 g을 첨가하여 마개를 한 후 20분간 진탕 교반하였다. 진탕이 완료된 플라스크는 여과보조제(Hyflo supercel)가 깔려있는 glass fiber filter에서 여과하고 용기 및 잔사를 다시 10 mL의 물로 세척하여 여과한 후 앞의 여액과 합하였다. 이 용액 중 45 mL을 분액여두에 분취한 후 XTR 1포(14.5 g)와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydrous 40 g을 가한다음 20분 정치 후 acetonitrile:ethylacetate (3:1) 200 mL을 가하여 10분간 shaking하고 전체를 whatman 5A (110 mm) 여지로 여과 한 후 여액을 35°C의 감압농축기에서 농축하였다. 농축 잔류물은 methanol로 희석하여 2.5 mL가 되게 한 후 이를 시험용액으로 하여 HPLC/ultra-violet detector(HPLC/

**Table 1. Conditions of HPLC/UVD**

Apparatus	Agilent HPLC 1100 sytem
LC detector	Agilent HPLC 1100/UVD, 275 nm (DDC, EBDC & PBDC), 240 nm (ETU & PTU)
Column	EC 250/4.6 Ncleodur C8 Gravity (5 µm)
Mobile phase	A: Acetonitrile, B: Water
Oven temp.	35°C
Gradient	5% (A:0-5 min) 5-25% (A:5-10 min) 25-75% (A:10-20 min) 75-90% (20-35 min) 90% (35-50 min) 90%-5% (50-55 min) 5-5% (55-60 min)
Injection vol.	20 µL
Flow rate	0.8 mL/min

**Table 2. Conditions of HPLC/APCI-MS**

Apparatus	Thermo Surveyor Modular HPLC/MS System			
LC detector	Thermo Surveyor HPLC/UVD, 275 nm (DDC, EBDC & PBDC), 240 nm (ETU & PTU)			
Column	EC 250/2 Ncleodur 100-C8 Gravity (5 µm)			
Mobile phase	A: MeOH, B: Water			
Oven temp.	35°C			
Gradient	5% (A: 0-5 min) 5-25% (A: 5-10 min) 25-75% (A: 10-20 min) 75-90% (A: 20-35 min) 90% (A: 35-50 min) 90-5% (A: 50-55 min) 5-5% (A: 55-60 min)			
Injection vol.	20 µL			
Flow rate	0.2 mL/min			
	Ionization mode	APCI	Probe temp. (°C)	350
Surveyor MSQ detector	Corona (kV)	17	Detector (V)	1247
	RF Lens	0.3	Ion energy (V)	0.3
	LM Res	12.7	HM Res.	12.5

**Table 3. Parameters of HPLC/APCI-MS**

Compound Name	M.W	[M+H] <sup>+</sup> (theory)	m/z	CV
DDC	135	136	151.5	P40
EBDC	240	241	240.5	P40
PBDC	254	255	254.5	P40
ETU	102.16	103	103	P40
PTU	116.19	117	117	P40

UVD) 및 HPLC/APCI-MS에서 분석하였다. 회수를 시험을 위해서는 쌀, 배추, 고추 등 20개 시료에 10.0 mg/L 농도로 즉시 조제한 표준용액을 첨가한 후 위와 같이 되풀이하여 시험하고 HPLC/UVD에서 분석하여 표준용액과 비교, 회수율을 산출하였다.

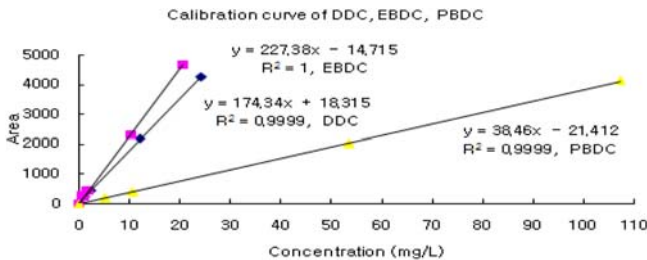
**분석조건**

시료의 분석에 사용한 HPLC/UVD와 HPLC/APCI-MS의 분석 조건은 Table 1-3과 같았다.

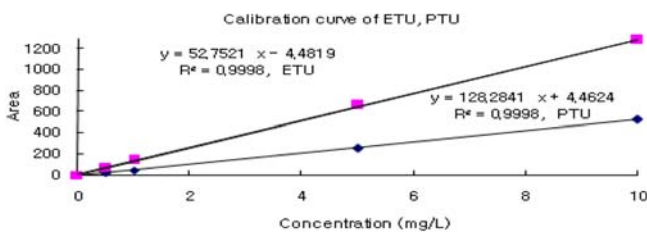
**결과 및 고찰**

**직선성, 검출한계 및 정량한계**

HPLC/UVD에서 얻은 DDC(thiram, ferbam, and ziram), EBDC (maneb, mancozeb, metiram, zineb, and nabam), PBDC(propineb), ETU 및 PTU의 표준검정곡선, 직선성, 검출한계 및 정량한계는 Fig. 1, 2 그리고 Table 4와 같았다. 0.5-107.3 mg/L 범위에서의 직선성은 DDC:  $y=174.34x+18.315$ ,  $R^2=0.9999$ ; EBDC:  $y=227.38x-$



**Fig. 1. Calibration curves of DDC, EBDC, and PBDC.**



**Fig. 2. Calibration curves of ETU and PTU.**

**Table 4. Linearity, LOD, and LOQ of dithiocarbamates**

Compound name	C.C	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
DDC	0.9999	0.01	0.04
EBDC	0.9999	0.01	0.02
PBDC	1.0000	0.04	0.10
ETU	0.9998	0.02	0.03
PTU	0.9998	0.02	0.04

14.715,  $R^2=1.0000$ ; PBDC:  $y=38.46x-21.412$ ,  $R^2=0.9999$ ; ETU:  $y=52.752x-4.4819$ ,  $R^2=0.9998$ ; PTU:  $y=128.28x+4.4624$ ,  $R^2=0.9998$ 로 고도의 상관성이 있으므로, 이 범위내의 농도에서 정량 분석이 가능한 것으로 평가되었으며, 검출한계와 정량한계의 경우도 DDC: 0.01 mg/L 및 0.04 mg/L, EBDC: 0.01 mg/L 및 0.02 mg/L, PBDC: 0.04 mg/L 및 0.1 mg/L, ETU: 0.02 mg/L 및 0.03 mg/L, PTU: 0.02 mg/L 및 0.04 mg/L로 만족할만한 수준이었다.

Limit of detection (LOD)= $As-Ab=3 \times Sb$

Limit of quantification (LOQ)= $As-Ab=10 \times Sb$

(As: the mean of area of sample signal, Ab: the mean of area of blank signal, Sb: standard deviation)

**회수율**

분석대상인 쌀, 감자, 사과, 배추 등 20개 농산물에 대해 회수율 시험을 실시한 결과 Table 5에서 보는 바와 같이 DDC(thiram, ferbam and ziram), EBDC(maneb, mancozeb, metiram, zineb and nabam), PBDC(propineb), ETU 및 PTU는 각각 61.7-117.5%, 65.3-110.1%, 61.5-109.6%, 69.3-116.3% 및 70.2-97.2% 범위의 만족할만한 수준의 회수율을 보여주었다.

**Dithiocarbamate 분석결과**

DDC(thiram, ferbam, and ziram), EBDC(maneb, mancozeb, metiram, zineb, and nabam), PBDC(propineb), ETU 및 PTU의 HPLC/UVD 및 HPLC/APCI-MS에 의한 정성 및 정량법을 확립하였다. 총 236건 중의 잔류량을 조사하여 얻은 결과를 Table 6에 나타내었고, 검출시료의 HPLC/UVD와 HPLC/APCI-MS 크로마토그램과 mass fragments를 Fig. 3-7에 나타내었다. 총 236건의 시료 가운데 100건의 시료에서 dithiocarbamate계 농약이 검출되어 총 42.4%의 검출율을 보였다. 분석대상 시료 검출건수는 복숭아가 10건 중 3건(30%), 고추가 14건 중 7건(50%), 양파가 12건 중 4건(33.3%), 포도가 12건 중 8건(66.7%), 토마토가 17건 중

**Table 5. Recoveries (%) of dithiocarbamates**

Commodities	DDC	EBDC	PBDC	ETU	PTU
Peach	85.2	100.1	99.7	79.6	97.2
Fresh pepper	84.4	69.6	83.8	80.2	96.5
Onion	74.8	102.6	104.0	81.8	88.6
Grape	78.1	75.9	62.9	99.2	76.5
Tomato	101.8	65.3	86.0	92.2	83.8
Photato	86.7	77.8	63.0	88.0	77.0
Lycii Fructus	92.8	110.1	102.8	116.3	78.4
Water melon	98.1	82.5	61.5	69.3	81.5
Cabbage	80.4	76.2	88.0	99.8	90.1
Carrot	96.3	85.2	77.9	95.4	70.2
Cucumber	96.1	87.3	80.7	105.1	72.5
Chinese cabbage	88.2	80.1	109.6	94.5	90.3
Apple	98.0	75.2	98.8	83.2	74.9
Mandarin	87.2	84.0	63.7	86.7	87.6
Melon	83.7	82.7	86.5	112.1	87.8
Pear	99.7	81.4	77.7	105.1	88.7
Rice	117.5	96.0	76.6	104.2	96.1
Persimmon	62.2	74.3	79.1	107.0	90.1
Ginseng	67.4	68.8	83.4	98.5	71.7
Soybean	61.7	75.3	72.1	106.9	88.2

Table 6. Level of dithiocarbamate residues in foodstuffs (mg/kg)

Commodities	DDC	EBDC	PBDC	ETU	PTU
<b>Peach (MRL)</b>	<b>0.5</b>	<b>3.0</b>	<b>3.0</b>	-	-
6	0.07	0.06	0.49	ND <sup>a)</sup>	ND
7	ND	0.10	0.44	ND	ND
8	ND	0.13	ND	ND	ND
Det. No./Total No. 30%, 3/10	<b>1/10</b>	<b>3/10</b>	<b>2/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>
<b>Fresh pepper (MRL)</b>	<b>5.0</b>	-	<b>5.0</b>	-	-
1	ND	ND	0.32	ND	ND
7	ND	ND	1.20	ND	ND
8	ND	0.09	ND	ND	ND
9	ND	0.07	ND	ND	ND
10	ND	0.28	ND	ND	ND
11	ND	0.04	0.37	ND	ND
12	ND	0.14	ND	ND	ND
Det. No./Total No. 50%, 7/14	<b>0/14</b>	<b>5/14</b>	<b>3/14</b>	<b>0/14</b>	<b>0/14</b>
<b>Onion (MRL)</b>		<b>0.5</b>	<b>0.3</b>		
6	ND	0.08	0.15	ND	ND
7	ND	0.10	0.16	ND	ND
8	ND	0.09	0.16	ND	ND
9	ND	0.12	0.30	ND	ND
Det. No./Total No. 33.3%, 4/12	<b>0/12</b>	<b>4/12</b>	<b>4/12</b>	<b>0/12</b>	<b>0/12</b>
<b>Grape (MRL)</b>	<b>2.0</b>	<b>5.0</b>	<b>3.0</b>	-	-
1	ND	ND	0.43	ND	ND
2	ND	ND	0.40	ND	ND
4	ND	0.12	ND	ND	ND
5	ND	0.08	ND	ND	ND
6	ND	0.10	ND	ND	ND
7	ND	0.05	0.41	ND	ND
8	ND	0.07	0.74	ND	ND
12	ND	0.05	ND	ND	ND
Det. No./Total No. 66.7%, 8/12	<b>0/12</b>	<b>6/12</b>	<b>4/12</b>	<b>0/12</b>	<b>0/12</b>
<b>Tomato (MRL)</b>	<b>1.0</b>	<b>3.0</b>	<b>3.0</b>	-	-
2	ND	0.08	ND	ND	ND
5	ND	ND	0.31	ND	ND
6	ND	ND	0.29	ND	ND
7	ND	ND	0.28	ND	ND
8	ND	ND	0.26	ND	ND
9	ND	0.06	ND	ND	ND
12	ND	0.04	0.37	ND	ND
Det. No./Total No. 41.2%, 7/17	<b>0/17</b>	<b>3/17</b>	<b>5/17</b>	<b>0/17</b>	<b>0/17</b>

7건(41.2%), 감자가 14건 중 4건(28.6%), 구기자가 10건 중 9건(90%), 수박이 10건 중 6건(60%), 양배추가 11건 중 8건(72.7%), 배추가 10건 중 7건(70%), 당근이 12건 중 6건(50%), 오이가 13

Table 6. Continued

Commodities	DDC	EBDC	PBDC	ETU	PTU
<b>Photato (MRL)</b>	-	<b>0.3</b>	<b>0.2</b>	-	-
7	ND	0.07	0.15	ND	ND
8	ND	0.13	0.16	ND	ND
9	ND	0.13	0.13	ND	ND
10	ND	0.13	0.14	ND	ND
Det. No./Total No. 28.6%, 4/14	<b>0/14</b>	<b>4/14</b>	<b>4/14</b>	<b>0/14</b>	<b>0/14</b>
<b>Lycii Fructus (MRL)</b>	-	-	<b>5.0</b>	-	-
1	ND	1.49	3.40	ND	ND
2	ND	3.31	1.73	ND	ND
3	ND	2.68	42.82	ND	ND
4	ND	8.52	43.31	ND	ND
5	ND	0.07	1.02	ND	ND
6	ND	1.65	34.05	ND	ND
7	ND	0.08	1.21	ND	ND
8	ND	0.73	4.66	ND	ND
9	ND	ND	0.43	ND	ND
Det. No./Total No. 90%, 9/10	<b>0/10</b>	<b>8/10</b>	<b>9/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>
<b>Water melon (MRL)</b>	<b>0.5</b>	<b>0.5</b>	<b>0.3</b>	-	-
1	ND	0.10	0.12	ND	ND
2	ND	0.09	0.15	ND	ND
7	ND	0.44	ND	ND	ND
8	ND	0.19	ND	ND	ND
9	ND	0.19	ND	ND	ND
10	ND	0.08	ND	ND	ND
Det. No./Total No. 60%, 6/10	<b>0/10</b>	<b>6/10</b>	<b>2/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>
<b>Cabbage (MRL)</b>	-	-	-	-	-
1	ND	ND	0.14	ND	ND
2	ND	ND	0.13	ND	ND
3	ND	ND	0.22	ND	ND
4	ND	ND	0.15	ND	ND
5	ND	ND	0.30	ND	ND
6	ND	ND	0.29	ND	ND
7	ND	0.13	ND	ND	ND
8	ND	0.07	0.21	ND	ND
Det. No./Total No. 72.7%, 8/11	<b>0/11</b>	<b>2/11</b>	<b>7/11</b>	<b>0/11</b>	<b>0/11</b>
<b>Chinese cabbage (MRL)</b>	-	-	-	-	-
2	ND	ND	0.18	ND	ND
3	ND	ND	0.11	ND	ND
4	ND	ND	0.19	ND	ND
5	ND	0.12	ND	ND	ND
6	ND	0.06	ND	ND	ND
7	ND	0.06	ND	ND	ND
8	0.05	0.13	0.25	ND	ND
Det. No./Total No. 70%, 7/10	<b>1/10</b>	<b>4/10</b>	<b>4/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>

Table 6. Continued

Commodities	DDC	EBDC	PBDC	ETU	PTU
<b>Carrot (MRL)</b>	-	-	<b>0.2</b>	-	-
2	ND	ND	0.14	ND	ND
5	ND	ND	0.14	ND	ND
6	ND	0.11	0.16	ND	ND
7	ND	0.07	0.15	ND	ND
8	ND	0.08	0.12	ND	ND
9	ND	0.16	0.15	ND	ND
Det. No./Total No. 50%, 6/12	<b>0/12</b>	<b>4/12</b>	<b>6/12</b>	<b>0/12</b>	<b>0/12</b>
<b>Cucumber (MRL)</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>0.5</b>	-	-
1	ND	ND	0.11	ND	ND
3	ND	ND	0.41	ND	ND
4	ND	ND	0.34	ND	ND
5	ND	ND	0.14	ND	ND
6	ND	ND	0.38	ND	ND
7	ND	ND	0.44	ND	ND
8	ND	0.05	ND	ND	ND
9	ND	0.07	ND	ND	ND
Det. No./Total No. 61.5%, 8/13	<b>0/13</b>	<b>2/13</b>	<b>6/13</b>	<b>0/13</b>	<b>0/13</b>
<b>Rice (MRL)</b>	-	-	-	-	-
1	0.05	ND	ND	ND	ND
2	ND	ND	0.44	ND	ND
3	ND	ND	0.46	ND	ND
4	ND	ND	0.41	ND	ND
6	ND	ND	0.33	ND	ND
11	ND	0.03	ND	ND	ND
Det. No./Total No. 46.2%, 6/13	<b>1/13</b>	<b>1/13</b>	<b>4/13</b>	<b>0/13</b>	<b>0/13</b>
<b>Apple (MRL)</b>	-	<b>2.0</b>	<b>1.0</b>	-	-
Det. No./Total No. 0%, 0/10	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>
<b>Mandarin (MRL)</b>	-	<b>5.0</b>	<b>2.0</b>	-	-
1	ND	ND	1.63	ND	ND
2	ND	ND	1.68	ND	ND
4	ND	0.12	1.04	ND	ND
5	ND	0.13	1.85	ND	ND
6	ND	0.10	1.43	ND	ND
7	ND	ND	1.68	ND	ND
9	ND	0.05	ND	ND	ND
11	0.07	ND	ND	ND	ND
Det. No./Total No. 72.7%, 8/11	<b>1/11</b>	<b>4/11</b>	<b>6/11</b>	<b>0/11</b>	<b>0/11</b>
<b>Persimmon (MRL)</b>	<b>0.5</b>	<b>0.5</b>	<b>0.5</b>	-	-
10	ND	ND	0.16	ND	ND
Det. No./Total No. 10%, 1/10	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>	<b>1/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>

건 중 8건(61.5%), 쌀이 13건 중 6건(46.2%), 감귤이 11건 중 8건(72.7%), 배론이 16건 중 5건(31.3%), 감이 10건 중 1건(10%), 인삼이 11건 중 1건(9.1%), 대두가 10건 중 2건(20%)이었으나 사

Table 6. Continued

Commodities	DDC	EBDC	PBDC	ETU	PTU
<b>Melon (MRL)</b>	<b>1.0</b>	-	<b>1.0</b>	-	-
7	ND	0.06	0.18	ND	ND
8	ND	0.14	0.18	ND	ND
9	ND	0.13	0.14	ND	ND
10	ND	0.13	0.15	ND	ND
11	ND	0.15	0.27	ND	ND
Det. No./Total No. 31.3%, 5/16	<b>0/16</b>	<b>5/16</b>	<b>5/16</b>	<b>0/16</b>	<b>0/16</b>
<b>Pear (MRL)</b>	<b>0.5</b>	<b>0.5</b>	-	-	-
Det. No./Total No. 0%, 0/10	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>
<b>Ginseng (MRL)</b>	-	<b>0.3</b>	-	-	-
5	ND	0.16	ND	ND	ND
Det. No./Total No. 9.1%, 1/11	<b>0/11</b>	<b>1/11</b>	<b>0/11</b>	<b>0/11</b>	<b>0/11</b>
<b>Soybean (MRL)</b>	-	-	-	-	-
9	0.29	0.16	ND	ND	ND
10	ND	0.86	ND	ND	ND
Det. No./Total No. 20%, 2/10	<b>1/10</b>	<b>2/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>	<b>0/10</b>

ND<sup>9)</sup>: Not detected

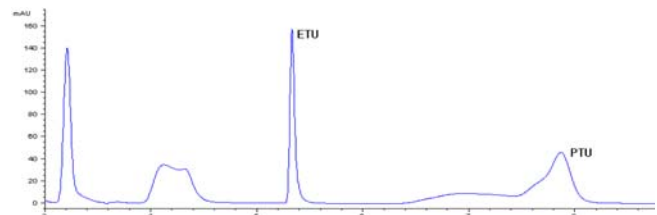


Fig. 3. Standard chromatogram of ETU and PTU by HPLC/UVD.

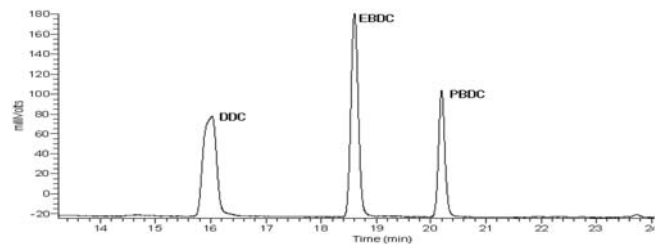


Fig. 4. Standard chromatogram of DDC, EBDC, and PBDC by HPLC/UVD.

과와 배 각 10건에서는 불검출이었다. 검출된 dithiocarbamate계 농약이 잔류허용기준을 초과하여 검출된 경우는 건 구기자에서 3건으로 나타났다. 3건 모두 잔류허용기준(5.0 ppm)을 초과한 점을 감안하면 현행 생물 구기자를 대상으로한 dithiocarbamate계 농약성분의 잔류허용기준을 건물에 대하여 설정하여야 할 필요가 있는 것으로 사료되었다. 기타 다른 농산물의 경우는 dithiocarbamate계 농약의 잔류치가 높은 검출율에 비해 비교적 안전한 수준으로 인체에 크게 위협이 되지 않는 수준인 것으로 판단되었다.

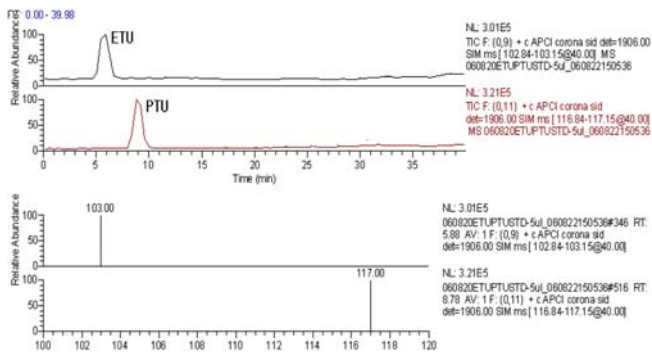


Fig. 5. Standard mass chromatogram and mass fragment of ETU and PTU by HPLC/APCI-MS.

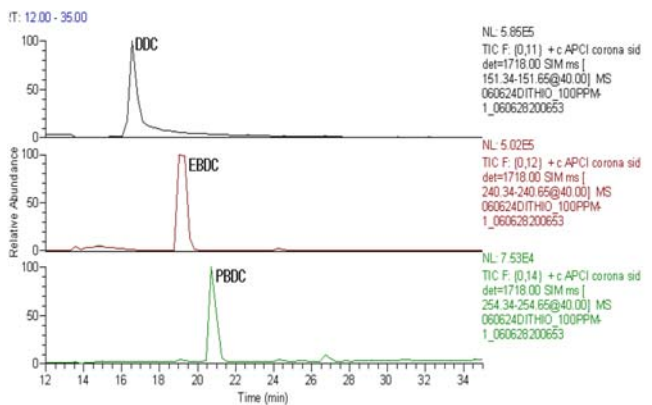


Fig. 6. Standard mass chromatogram and mass fragment of DDC, EBDC, and PBDC by HPLC/APCI-MS.

## 요 약

HPLC/APCI-MS에 의한 dithiocarbamate계 분석법을 확립하고 아울러 국내에서 dithiocarbamate계 농약이 사용되는 쌀, 배추, 사과 등 20종 농산물에 대해 잔류실태를 조사한 본 연구의 결과는 다음과 같았다. Dithiocarbamate계 농약 검출건수는 복숭아가 10건 중 3건(30%), 고추가 14건 중 7건(50%), 양파가 12건 중 4건(33.3%), 포도가 12건 중 8건(66.7%), 토마토가 17건 중 7건(41.2%), 감자가 14건 중 4건(28.6%), 구기자가 10건 중 9건(90%), 수박이 10건 중 6건(60%), 양배추가 11건 중 8건(72.7%), 배추가 10건 중 7건(70%), 당근이 12건 중 6건(50%), 오이가 13건 중 8건(61.5%), 쌀이 13건 중 6건(46.2%), 감귤이 11건 중 8건(72.7%), 메론이 16건 중 5건(31.3%), 감이 10건 중 1건(10%), 인삼이 11건 중 1건(9.1%), 대두가 10건 중 2건(20%)으로 100건의 시료에

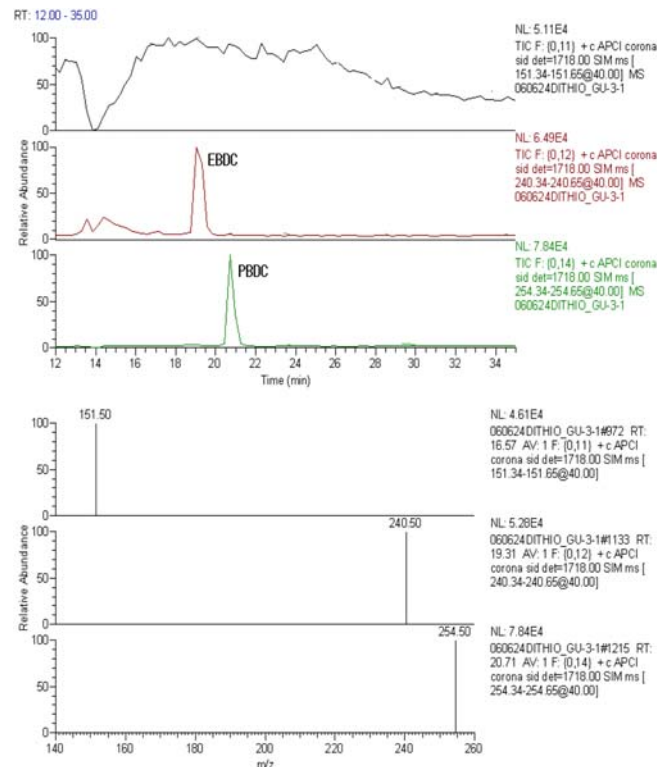


Fig. 7. Mass chromatogram and mass fragment of EBDC and PBDC detected in *Lycii Fructus* sample by HPLC/APCI-MS.

서 42.4%의 검출율을 보였으나 사과와 배 각 10건의 시료에서는 검출되지 않았다. 이 중 기준치를 초과한 농산물은 건 구기자 3건이었으나 기준규격을 설정하여 관리되고 있다.

## 문 헌

- Malik AK, Faubel W. Methods of analysis of dithiocarbamate pesticides: A review. *Pestic. Sci.* 55: 965-970 (1999)
- Lo CC, Hsiao YM. Comparison of micellar electrokinetic capillary chromatographic method with high-performance liquid chromatographic method for the determination of imidazolidine-2-thione (Ethylenethiourea) in formulated products. *J. Agr. Food Chem.* 45: 3118-3122 (1997)
- Debarh I, Mooret N. A simple method for the determination of ethylenethiourea in biological samples. *J. Anal. Toxicol.* 26: 216-221 (2002)
- Sottani C, Bettinelli M, Fiorentino ML, Minoia C. Analytical method for the quantitative determination of urinary ethylenethiourea by liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Sp.* 17: 2253-2259 (2003)
- Kontou S, Tsipi D, Oreopoulou V, Tzia C. Determination of ETU in tomatoes and tomato products by HPLC-PDA. Evaluation of cleanup procedures. *J. Agr. Food Chem.* 49: 1090-1097 (2001)
- Startin JR, Hird SJ, Sykes MD. Determination of ethylenethiourea (ETU) and propylenethiourea (PTU) in foods by high performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation-medium-resolution mass spectrometry. *Food Addit. Contam.* 22: 245-250 (2005)
- Blasco C, Font G, Pico Y. Determination of dithiocarbamates and metabolites in plants by liquid chromatography: Mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1028: 267-276 (2004)
- Caldas ED, Conceição MH, Miranda MCC, Luiz César K.R. de Souza LC, Lima JF. Determination of dithiocarbamate fungicide residues in food by a spectrophotometric method using a vertical

- disulfide reaction system. *J. Agr. Food Chem.* 49: 4521-4525 (2001)
9. Royer A, Ménand M, Grimault A, Communal PY. Development of automated headspace gas chromatography determination of dithiocarbamate in plant matrixes. *J. Agr. Food Chem.* 49: 2152-2158 (2001)
  10. Kawamoto T, Yano M, Makihata N. Development of a high-sensitivity quantitative analytical method for determining polycarbamate by gas chromatography-mass spectrometry incorporating temperature-programmable inlet on-column injection. *J. Chromatogr. A* 1074: 155-161 (2005)
  11. Petsch M, Seipelt J, Mayer-Helm BX. A novel pre-column derivatization reaction for the determination of dithiocarbamates in plasma by high-performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta* 516: 119-124 (2004)
  12. Hwang IG, Hong MK, Choi DM, Lee KB, Oh GS, Suh JH, Lee EJ, Choi KG, Seo CO, Lee KJ, Lee JS, Kim MC. Improvement of residue analysis method and monitoring for dithiocarbamates in foodstuffs. *The Annual Report of KFDA, Korea* 7: 394-402 (2003)
  13. Bolzoni L, Sannino A, Bandini M. Determination of ethylenethiourea and propylenethiourea in tomato products and in fruit purees. *Food Chem.* 47: 299-302 (1993)