

HPLC/UVD를 이용한 현미와 벼짚 중 MCPA의 잔류분석방법 확립

유기용¹, 강대원¹, 최용화², 한성수^{1*}

Analytical Method for MCPA Residue in Brown Rice and Rice Straw by HPLC/UVD

Ki-Yong Yoo¹, Dae-Won Kang¹, Yong-Hwa Choi² and Seong-Soo Han^{1*}

ABSTRACT This study was carried out to establish the analytical method of MCPA residue in brown rice and rice straw by HPLC/UVD. When MCPA was extracted from sample under the pH 3.6 by adding acetone 200 mL and 1N-HCl 100 mL, the extraction efficiency was high by 87%. And purification efficiency was high by 83% when 5 mL of 1% methanol/acetonitrile was eluated by the florisil Sep-pak cartridge column. From spiking of 0.1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ and 0.25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ of MCPA to control sample, respectively, average recovery rate of MCPA in brown rice was 96.0% and 94.9% and that in rice straw was 92.5% and 88.2%, respectively. Precision of experiment was very high by relative standard deviation of 1.5% to 5.7%. In brown rice and rice straw treated with bentazone+MCPA (11+1.2%) of 30 kg and 60 kg per ha at 30 days after rice transplanting, respectively, maximum residue limit was under 0.05 $\mu\text{g mL}^{-1}$ of the recommended rate of Korean Food and Drug Administration. From the above results, the analytical procedure of MCPA in plants such as hydrolysis, saponification and derivatization were omitted, and retention time was faster and recovery rate was higher than the existed results of HPLC/UVD. Therefore, these results were greatly improved and seemed to be usefully applied for residue analysis of MCPA in plants.

Key words: analytical method; MCPA; brown rice and rice straw; HPLC/UVD.

서 언

Phenoxy acid계 제초제 MCPA[4-Chloro-2-methylphenoxy)

acetic acid]는 BASF에서 개발되어 1945년에 R. E. Slade에 의해 식물생장조절작용이 있음을 보고된 이후, ICI사 Plant Protection Division(현재는 Syngenta

¹ 원광대학교 생명자원과학대학 식품·환경학과, 570-749 전북 익산시 신용동 344-2(Department of Food and Environment Science, College of Life Science and Natural Resources, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea).

² 경북대학교 생태환경대학 생태환경시스템학부, 742-711 경북 상주시 가장동 386(School of Ecological & Environmental System, College of Ecological & Environmental Science, Kyungpook National University, Sangju 742-711, Korea).

* 연락저자(Corresponding author) Phone) +82-63-850-6678, Fax) +82-63-850-6678, E-mail) seshan@wonkwang.ac.kr

(Received October 25, 2010; Examined November 22, 2010; Accepted December 6, 2010)

AG)에서 제초제로 도입되었으며, MCPA는 1년생 및 다년생 광엽잡초의 생육기(post-emergence)처리 제초제로서 작용기작은 잎과 뿌리에 흡수 이행되는 선택성 이행형 호르몬형 제초제로 분열조직에 농축되어 생육억제를 한다(Pesticide Manual 2006). 우리나라에서는 2009년 한국잔디밭 일년생 및 다년생 잡초방제를 위해 잡초생육초기 경엽처리제로 등록되어 사용되고 있고(한국작물보호협회 2009), 또한 논 잡초방제를 위해 이앙 후 30일 처리 제초제로 추후 등록예정이어서 MCPA의 사용면적과 사용량은 증가될 전망이다.

MCPA의 제품분석방법으로는 infrared spectrometry 법(AOAC 1990; CIPAC 1985), HPLC법(CIPAC 1985; AOAC 1990), liquid/liquid chromatography (CIPAC 1985), 유도체의 GLC법(CIPAC 1985), 적정법(CIPAC 1985) 등이 있다. Phenoxy계 제초제의 GLC/ECD에 의한 잔류분석방법으로는 Wolfgang과 Monika(1981)가 식물체 중 정량방법을 기술하였는데, 그 방법은 알칼리 가수분해 후 산 추출, 혼합용매 분획, 겔침투크로마토그래피(GPC), 산/염기 분배, methylation 및 GC/MS 정량으로 이루어져 있고, Gilsbach와 Thier(1982)는 밀가루 중 chlorophenoxy acid와 그들 ester 일부의 검출과 정량방법을 서술하고 있는데, 앞서 기술한 식물체 중 정량방법과 유사하였다. 농약잔류분석법연구회(1995)와 유 등(2000)은 일반적인 추출, 액액분배, 정제 이외의 과정에 추출 후 가수분해와 chloroethyl화제를 첨가한 유도체화의 과정을 거쳐 잔류분석을 행하였다. 이와 같이 phenoxy계 제초제의 GLC/ECD 잔류분석법으로 허용된 절차는 가수분해, 추출 및 esterification 또는 유도체화를 포함하고 있는데, 이 방법들은 시료조제 절차의 복잡성으로 인한 시약의 낭비, 시간과 인력의 소모성 그리고 유기용매 취급으로 인한 위해성이라는 단점을 가지고 있다.

Stevens와 Ground(1979)는 HPLC에 의한 MCPA 분석법을 연구하기 시작하였고, Ground와 Stevens(1980)는 MCPA의 ester와 salt의 HPLC 방법을 AOAC법(1990)에 따라 모든 시료에 내표준용액-saponification 용액을 첨가하여 분석하였으며, Hamann과 Kettrup

(1987)은 물 시료에 spiking한 phenoxy acid계 제초제의 미량분석을 위한 HPLC 분석법으로 액-액추출에 이어 on-line enrichment, 고상농축, 밸브교환 시스템으로 enrichment column에서 용출하였는바, pH 2.0에서 추출율이 높고 분석효율도 높으며 재현성도 있다고 하였다. Hamann 등(1989)은 phenoxy acid계 제초제의 HPLC 분석을 위해 몇 가지 고정상과 이동상을 사용하여 평가하였고, on-line 운영을 위한 enrichment phase column 교환을 통하여 시험한 결과, 고정상 가운데 octadecyl silica와 aminopropyl silica가 적합한 것으로 밝혔고, 정량분석에는 여러 가지 mobile phase가 가능하다고 확인하였으며, 위 두 상에서 on-line mode에 연결될 수 있는 enrichment phase와의 조합 가능성을 찾아냈다. Hoke 등(1986)은 HPLC를 사용하여 물 중 phenoxy acid계 제초제의 정량절차를 기술한 바, 회수율은 다소 낮지만 존재 유무를 파악하고, Meier 등(1989)은 HPLC/UV에 on-line enrichment를 사용하여 토양 중 MCPA의 회수율을 분석한 바, 회수율은 72-89%로 낮은 편이었고, CIPAC(1985)에서 서술한 바에 따르면 시료를 내표준용액에 녹이고 역상컬럼상에서 HPLC로 정량하였을 때 retention time은 16.3분이었다.

최근 분석기기들의 발전으로 비용을 적게, 분석시간을 빠르게 분석하는데 적합하며 높은 감도와 우수한 재현성을 보여주고 있어 분석방법의 새로운 개발이 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 식물체인 현미와 벧짚 중 HPLC/UV에 의한 MCPA의 잔류분석방법을 새롭게 확립하여 기존의 GC/ECD나 HPLC에 의한 방법들의 단점을 보완하고자 하였고, 잔류농약의 안전성 평가를 위한 분석방법으로 활용하는 데 기여하고자 하였다.

재료 및 방법

기기 및 장치

잔류농약 분석에 사용한 HPLC/UV는 Futecs (Korea)사의 제품으로 detector는 UV/VIS detector NS2100D, pump는 dual piston pump NS2004GP,

column oven은 AT3000을 사용하였고, column은 Grom(Germany)사의 ODS-5(10 μ m, 250 \times 4.6mm)를 사용하였다. 또한 시료의 농축에는 Büchi(Switzerland)사의 rotary vacuum evaporator R-114가 사용되었고, vacuum system은 EYELA(Japan)사의 aspirator SB-651을 사용하였다. Mobile phase 여과시 Millipore(USA)사의 감압 여과장치와 Whatman(UK)사의 membrane filter(0.45 μ m \times 47mm)를 사용하였으며, 시료 정제시 Sep-pak cartridge를 사용하기 위하여 Supelco(USA)사의 vacuum manifold를 사용하였다. 이외에 시료 조제는 동아산업(Korea) 현미검용정미기 DA-888을 이용하여 도정하였고, 마쇄는 Jisico(Korea)의 J-NCM cutting mill을 사용하였다.

표준품 및 시약

MCPA 표준품(순도 99.9%)은 동부하이텍(주)으로부터 분양받아 사용하였고(그림 1), 잔류농약 분석에서 사용한 시약 중 acetone과 dichloromethane은 J. T. Baker(USA)사의 residue analysis grade, sodium sulfate anhydrous는 Showa(Japan)사의 10~60 mesh, celite는 Fluka(Japan)사의 Hyflo Super Cel[®]을 사용하였고, 시료의 정제는 Waters(USA)사의 florisil(6mL, 1g), silica(3mL, 1g), C₁₈(1mL, 100mg), NH₂-propyl(6mL, 1g) Sep-pak[®] cartridge column을 사용하였다. HPLC/UVD의 이동상 조제와 정용을 위한 acetonitrile, water, n-Hexane은 J. T. Baker(USA)사의 HPLC grade를 사용하였다.

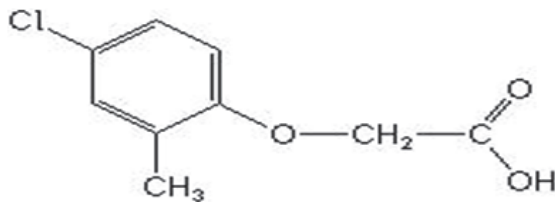


Fig. 1. Chemical structure of MCPA.

벼 재배 및 시료채취

본 실험에서 사용한 식물체 재료는 2008년 5~10월, 전북 익산시 원광대학교 시험구에서 재배한 벼를 사용하였다. 품종은 신동진 이었으며, 30 \times 14cm의 재

식밀도로 5월 19일 어린모 기계이앙하여 일반관행으로 재배하였고, Bentazone+MCPA(11+1.2%) 합제를 이앙 후 30일에 ha당 30kg(기준량)과 60kg(배량)을 각각 처리하였으며, 10월 19일에 수확하였다. 수확한 시료는 풍건 후 벼와 벼짚으로 분리하여 현미시료는 정미기를 이용하여 왕겨를 벗겨낸 후 cutting mill로 마쇄 후 40 mesh 체를 통과시켜 사용하였으며, 벼짚은 2cm 크기로 절단하여 cutting mill로 마쇄 후 40 mesh 체를 통과시켜 사용하였다. 두 시료 모두 mason jar에 담아 -20 $^{\circ}$ C deep freezer에 보관하면서 잔류분석에 사용하였다.

HPLC/UVD 기기 운용조건

MCPA 잔류분석에서 HPLC/UVD의 운용조건은 표 1과 같은 바, 사용되어진 column은 Grom(Germany)사의 250 \times 4.6mm, 5 μ m Grom-sil 120 ODS-5 ST를 사용하였으며, column oven의 온도는 40 $^{\circ}$ C를 유지시켜 주었다. Mobile phase는 acetonitrile과 water를 85 : 15(v/v)의 비율로 혼합하여 여과장치를 통과시킨 후 탈기하여 사용하였으며, flow rate는 분당 0.5mL, injection volume은 20 μ L로 하였다.

Table 1. Operation condition of HPLC/UVD for MCPA residue analysis.

Column	Type	GROM-SIL 120 ODS-5
	Length	25 mm
	Diameter	4.6 mm
	Particle size	5 μ m at 30 $^{\circ}$ C
Mobile phase	Solvent	acetonitrile : water (85 : 15, v/v)
	Flow rate	0.5 mL min ⁻¹
Column oven	Temp.	40 $^{\circ}$ C
Wave length		250 nm
Injection vol.		20 μ L

표준용액 및 표준검량선 작성

MCPA 표준품(purity 99.9%) 100.1mg을 1L의 acetonitrile에 녹여 100 μ g mL⁻¹의 표준용액을 조제하였고, working solution은 이 표준용액을 acetonitrile로 희석하여 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 및 10.0 μ g mL⁻¹로 만들

고 이 중 20 μ L를 HPLC/UVD에 주입하여 얻어진 chromatogram상의 peak height를 기준으로 표준검량선을 작성하였다.

용매별 추출효율

용매별 추출효율을 확인하기 위하여 현미와 벚짚 시료 40g에 MCPA 표준용액을 각각 2 μ g mL⁻¹이 되도록 spiking 후 acetone, acetonitrile, n-Hexane, dichloromethane을 각각 200mL씩 넣은 다음 1N-HCl을 100mL씩 첨가하여 30분간 진탕추출 하였으며, 추출시 pH는 3.6이었다. 이 추출액은 감압여과하여 농축한 다음 acetonitrile 1mL로 정용하여 그 중 20 μ L를 HPLC/UVD에 주입하여 분석하였다.

충진제별 정제효율

충진제별 컬럼은 florisol(6mL, 1g), silica(3mL, 1mg), C₁₈(1mL, 100mg), NH₂-propyl(6mL, 1g) Sep-pak[®] cartridge column을 사용하였고, 각 column은 n-Hexane 10mL로 conditioning을 하였다. 앞서 수행한 실험결과에서 추출효율이 가장 좋았던 acetone 200mL+1N-HCl 100mL로 추출하여 농축한 추출시료를 각 컬럼에 loading 후 n-Hexane 10mL로 세척하여 1% methanol/acetonitrile 5mL로 용출하였고 농축하여 acetonitrile 1mL로 최종 정용하였다. 그 중 20 μ L를 HPLC/UVD에 주입하여 분석하였다.

회수율, 검출한계 및 정밀도

현미, 벚짚시료 40g에 각각 0.1 μ g mL⁻¹, 0.25 μ g mL⁻¹의 농도가 되도록 MCPA 표준용액을 각각 spiking한 후 앞서 서술한 추출 및 정제과정을 수행하여 HPLC 분석으로 얻어진 chromatogram의 peak height를 근거로 표준검량선에 의해 양을 산출한 다음 회수율과 검출한계를 구하였다. 또한, 실험의 정밀도를 평가하기 위해서 회수율 실험과 마찬가지로 현미와 벚짚 시료에 각각 0.1과 0.25 μ g mL⁻¹이 되도록 MCPA 표준용액을 spiking하여 상기와 같은 실험방법을 거쳐 나온 값의 상대표준편차(RSD)를 계산하였고, 그 결과를 바탕으로 정밀도를 나타내었다. 모든 실험은 3반복으로 수행하였다.

현미와 벚짚 중 잔류량 분석

현미와 벚짚 시료 각각 40g씩을 500mL 삼각플라스크에 취하여 회수율 분석과 같은 방법으로 전처리하였으며, acetonitrile 1mL로 최종 정용한 용액 중 20 μ L를 HPLC/UVD에 주입하여 분석하였다.

결과 및 고찰

표준검량선

MCPA 표준품을 acetonitrile로 용해시켜 0.1~2.0 μ g mL⁻¹ 농도로 희석하여 HPLC/UVD에 주입 후 얻어진 chromatogram상의 peak height로 표준검량선을 작성하였다. 그 결과 검량선의 직선 회귀식은 $y=518.16x+506.55$ 이었으며, 검량선 작성을 위한 농도범위에서 결정계수(R²)가 0.9972로 직선형을 보여 농도와 peak height간 높은 정의 상관관계를 나타내었다(그림 2). 표준검량선 작성시 사용한 chromatogram을 그림 3에 나타내었고, 본 기기운용조건에서 MCPA 표준품의 Retention time(Rt)은 6.5분이었다. 이 결과는 모든 시료를 대표준물질 salicylic acid로 녹여 역상컬럼상에서 HPLC로 분석한 Rt 16.3분(CIPAC 1985)에 비하면 2.5배 이상 빠른 시간에 분리됨으로써 분석시간을 크게 단축할 수 있어 시간소모성의 단점을 개선한 좋은 결과이다.

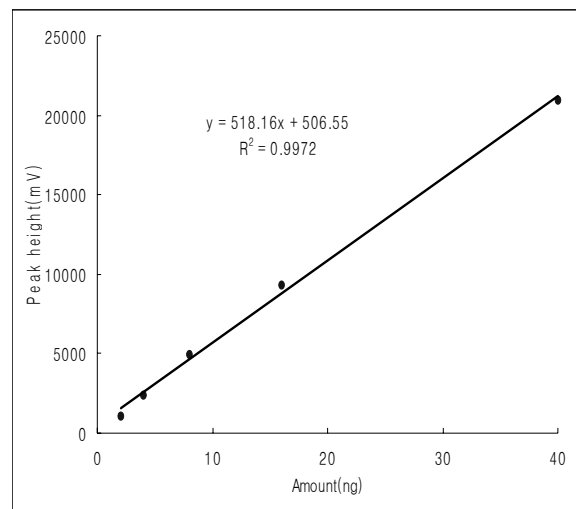


Fig. 2. Standard calibration curve of MCPA.

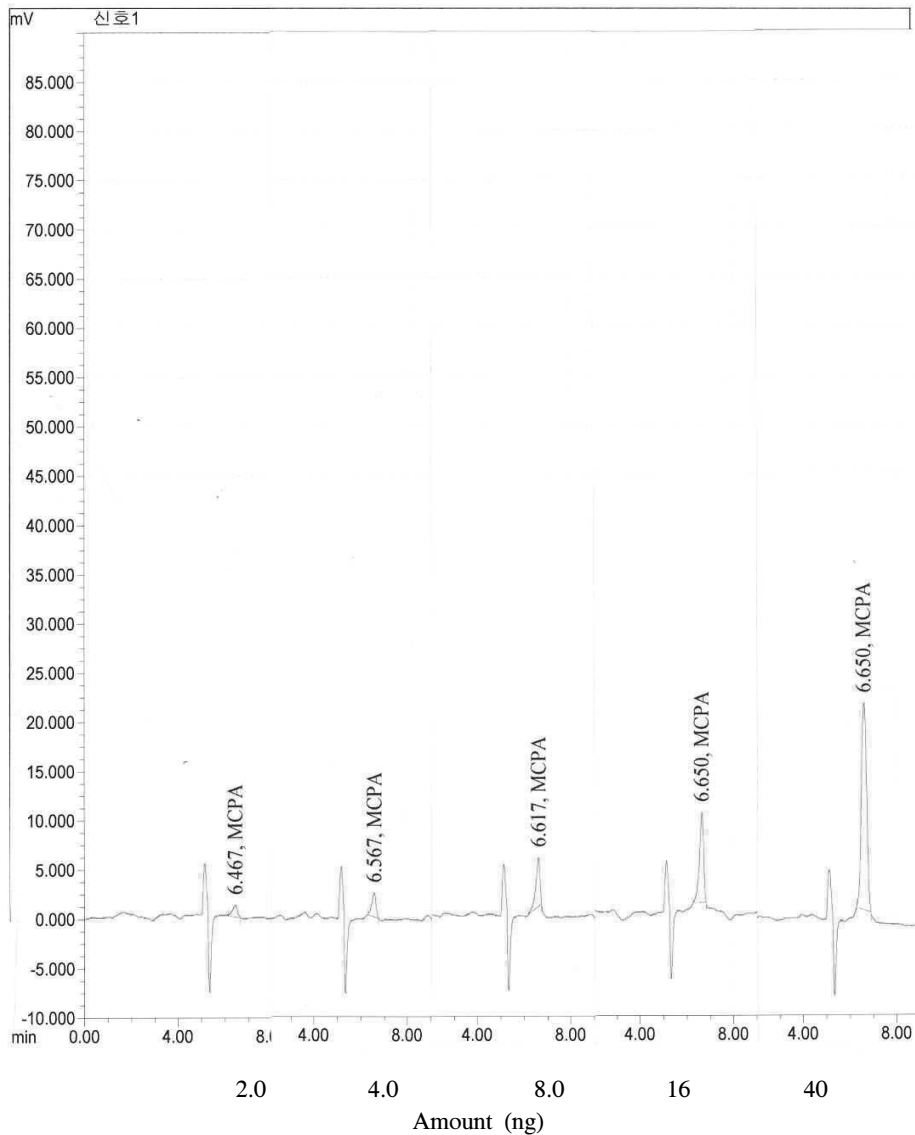


Fig. 3. HPLC/UV-D chromatograms of MCPA standard.

Table 2. Extraction efficiency by the different solvents.

Solvents	Extraction efficiency (%) ¹⁾	
	With 1N-HCl	Without 1N-HCl
Acetone	87	61
Acetonitrile	18	25
n-Hexane	0	0
Dicloromethane	0	0

¹⁾ Results were based on 3 replicates.

용매별 추출효율

현미와 벼짚 시료 20g에 각각 MCPA 표준용액이 2 µg mL⁻¹이 되도록 spiking하여 acetone, acetonitrile, n-Hexane, dichloromethane 각각의 용매 200mL에 1N-HCl 100mL를 각각 첨가한 것과 첨가하지 않고 추출한 용매별 추출효율을 확인한 결과, 1N-HCl을 첨가하고 acetone 추출한 시료에서 87%, acetonitrile 100 mL 18%의 효율을 나타내었고, 1N HCl을 첨가하지 않고 acetone으로만 추출한 시료에서는 61%, acetonitrile로 추출한 시료에서는 25%이었다. n-

Hexane과 dichloromethane에 각각 1N-HCl을 첨가하거나 첨가하지 않고 추출한 시료에서는 추출이 되지 않았다. 이 결과를 바탕으로 MCPA는 acetone 200mL와 1N-HCl 100mL을 첨가하여 추출하였을 때, 즉 산성조건(pH 3.6)에서 acetone으로 추출했을 때 가장 추출이 잘 되는 것으로 나타났다.

충진제별 정제효율

위에서 추출한 방법으로 acetone과 1N-HCl 첨가 후 추출한 추출액을 농축하여 충진제별로 정제한 결과, florisil Sep-pak[®] column에서 83%, silica Sep-pak[®] column에서 12%를 나타내었고, C₁₈ 및 NH₂-propyl Sep-pak[®] column에서는 확인되지 않아 florisil column에서 MCPA에 대한 정제 효율이 가장 높은 것으로 확인되었다(표 3).

Table 3. Cleanup efficiency by packing materials of pre-packed sep-pak column.

Packing materials	Purification efficiency (%) ¹⁾
Florisil	83
Silica	12
C ₁₈	0
NH ₂ -propyl	0

¹⁾ Results were based on 3 replicates.

분석방법의 확립

위와 같은 실험결과들을 바탕으로 현미와 벧짚시료 중 HPLC에 의한 MCPA 잔류분석방법을 확립하여 그림 4에 요약·정리하였다. 즉, 현미 중 MCPA의 분석방법은 acetone 200mL과 1N-HCl 100mL을 가하여 30분간 진탕추출하고, 이 추출액을 celite를 통과시켜 감압여과하였으며, acetone 50mL로 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하여 감압농축하였다. 농축한 수용액은 5% NaCl 50mL을 가하여 분액여두로 옮기고 n-Hexane 100mL와 50mL로 2회 전용한 n-Hexane 추출액을 sodium sulfate anhydrous를 이용하여 탈수여과한 후 감압농축시켰다. 농축한 시료를 다시 n-Hexane 30mL로 용해하여 분액여두로 옮기고 헥산포화아세트나이트릴 30mL씩 2회 분배하여 감압농축하였다. 건고된 시료는 n-Hexane 5mL 용해하여 n-Hexane 10mL로 활성화시킨 florisil cartridge column(6mL, 1g)에 loading하여 n-Hexane 10mL로 세척 후 acetonitrile 5mL로 용출하여 농축 건고하고, acetonitrile 2mL로 최종 정용하여 그 중 20μL를 HPLC/UVD에 주입하여 분석하였다.

벧짚의 경우는 acetone 200mL과 1N-HCl 100mL을 30분간 진탕추출하고, 이 추출액을 celite를 통과시켜 감압 여과한 다음 acetone 50mL로 잔사를 씻어 앞의

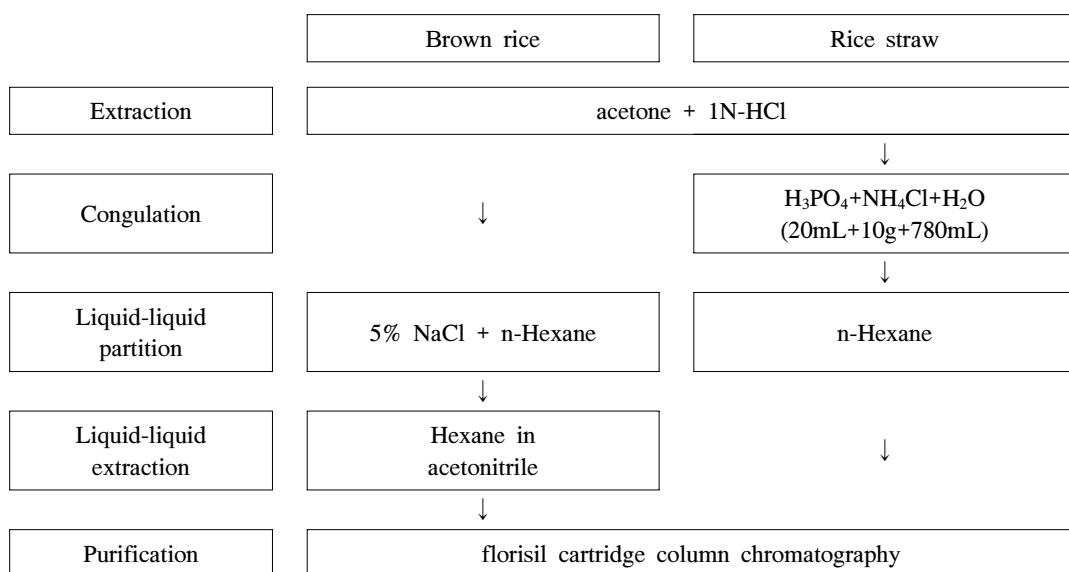


Fig. 4. Scheme of extraction and purification procedures of MCPA in brown rice and rice straw.

Table 4. Recoveries of MCPA in brown rice and rice straw.

Classification	Spiked ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recovery(%)			LOD ¹⁾ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	MDA ²⁾ (ng)
		Replication 1	Replication 2	Replication 3		
Brown rice	0.1	96.0	94.7	97.4	0.005 ³⁾	2.0
	0.25	97.3	95.7	91.8		
Rice straw	0.1	95.3	95.8	86.4	0.005	2.0
	0.25	83.5	92.3	88.7		

¹⁾ Limit of detection.

²⁾ Minimum detectable amount.

³⁾ $2.0 \text{ ng} \times \frac{2 \text{ mL}}{20 \mu\text{L}} \times \frac{1}{40 \text{ g}} = 0.005 \mu\text{g mL}^{-1}$.

여과액과 합하여 감압농축하였다. 농축된 수용액에 acetone 10mL, 응고촉진제 [$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ (20mL+10g+780mL)] 40mL를 가하여 30분간 방치한 후 celite를 이용, 감압여과하고 이를 300mL 분액

여두로 옮겨 n-Hexane 50mL로 2회 분배추출한 후 sodium sulfate anhydrous를 통과시켜 탈수여과하였다. 이후의 분석절차는 현미에서 기술한 절차와 동일하게 수행하였다.

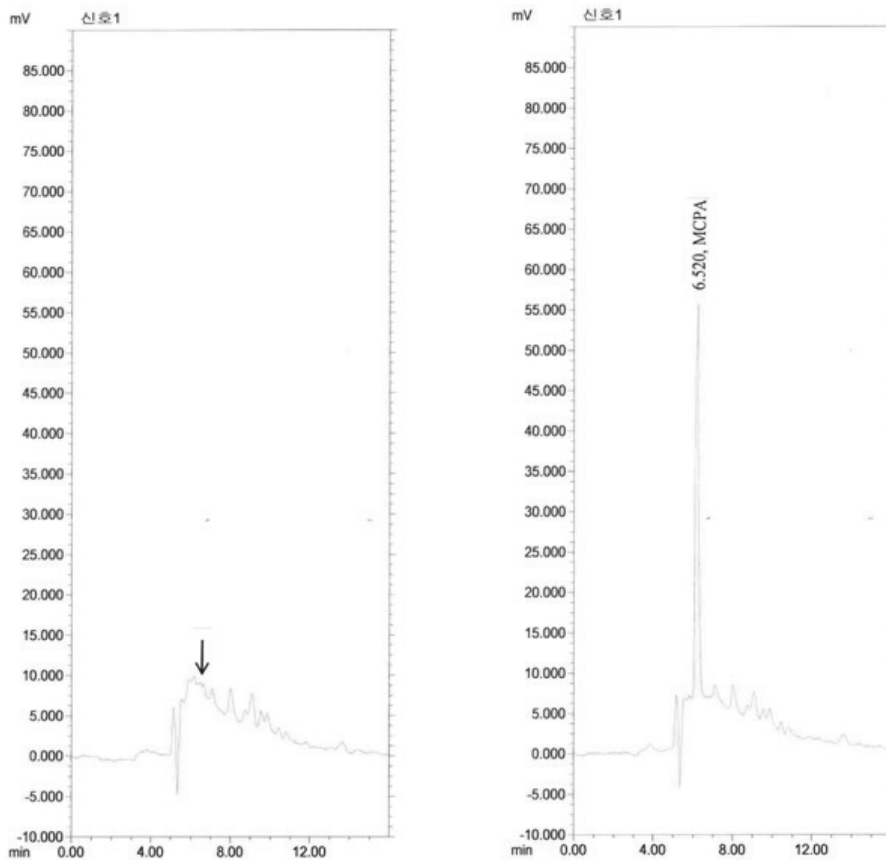


Fig. 5. HPLC/UVD chromatograms of control (left) and spiked MCPA (right) in brown rice.

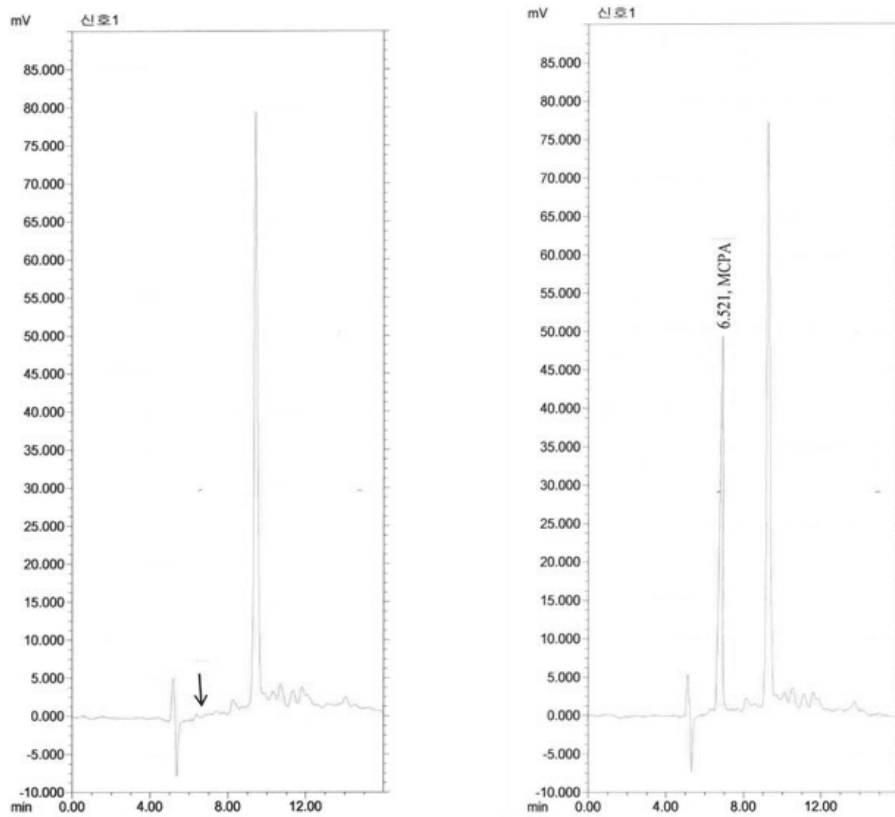


Fig. 6. HPLC/UVD chromatograms of control (left) and spiked MCPA (right) in rice straw.

회수율, 검출한계 및 정밀도

분석법상의 최소검출량(MDA)과 검출한계(LOD)는 각각 2.0ng과 0.005 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 이었으며, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

현미 무처리 시료에 0.1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 과 0.25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 이 되도록 spiking하여 분석한 평균 회수율은 각각 96.0%와 94.9%이었으며, 벼짚의 경우 평균 회수율은 각각 92.5%와 88.2%를 나타냈다. 이 결과는 Maier 등(1989)이 토양 중 MCPA의 잔류량을 분석한 결과인 72~89% 보다 높았다. 현미와 벼짚 두 시료의 무처리와 회수율시험 chromatogram은 그림 5와 6에 나타내었다.

실험의 정밀도를 확인한 결과, 현미 0.1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 과 0.25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 에서는 각각 1.5%와 3.1%, 벼짚 0.1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 과 0.25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 에서는 각각 5.7%와 5.0%로써 두 시료에서 모두 10% 이내의 높은 정밀도를 나타내었다(표 5).

Table 5. Precision of analytical method of MCPA in brown rice and rice straw.

Spiked concentration ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	RSD (%)	
	brown rice	rice straw
0.1	1.5 \pm 0.2 ¹⁾	5.7 \pm 0.4
0.25	3.1 \pm 0.3	5.0 \pm 0.3

¹⁾ mean \pm SD.

현미와 벼짚 중 잔류량 분석

Bentazone+MCPA(11+1.2%) 합제를 기준량(30kg ha⁻¹)과 배량(60kg ha⁻¹)으로 처리하여 재배한 현미와 벼짚 시료의 잔류량을 분석한 결과 현미와 벼짚 두 시료 모두 식품의약품안전청(2009)이 권고한 잔류허용량 0.05 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 미만으로 확인되었다(표 6).

Table 6. Residue amount of MCPA in brown rice and rice straw.

Classification	Treatment	Residue amount of MCPA ($\mu\text{g mL}^{-1}$)				MRL ¹⁾ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
		Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Average	
Brown rice	Untreated	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.05 KFDA ²⁾
	1	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	
	2	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	
Rice straw	Untreated	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	-
	1	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	
	2	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	

¹⁾ Maximum residue limit.

²⁾ Korean Food and Drug Administration.

요 약

HPLC/UVD를 이용한 현미와 벃짚 중 MCPA의 잔류분석방법 확립하고자 용매별 추출효율과 증진제별 정제효율을 검토한 결과, 용매별 추출효율은 시료 20g에 acetone 200mL와 1N-HCl 100mL의 혼합용매(pH 3.6)를 사용하는 것이 87%로 높은 효율을 보였고, 증진제별 정제효율은 florisol(6mL, 1g) Sep-pak[®] cartridge column에서 1% methanol/acetone용출이 83%의 효율을 나타내었다. 이 결과를 토대로 현미와 벃짚 시료 중의 MCPA 잔류분석을 수행하였는데, 평균회수율은 현미의 경우 96.0%와 94.9%이었으며, 벃짚의 경우 92.5%와 88.2%로 높은 회수율이었으며, 실험의 정밀도는 상대표준편차 1.5~5.7%로 매우 높았다. 벃 이양 후 30일에 bentazone+MCPA(11+1.2%) 합제를 ha당 30kg과 60kg을 각각 처리하여 재배한 현미와 벃짚 중 MCPA 잔류량은 모든 처리에서 식품의약품안전청이 권고한 잔류허용량인 $5\mu\text{g mL}^{-1}$ 미만이었다. MCPA의 HPLC 분석조건과 잔류분석절차의 결과는 가수분해, 유도체화, saponification과 같은 복잡한 분석절차를 생략할 수 있고, Rt가 기존 16.5 min.에서 6.5 min.으로 빨라져 인체위해성과 시간소모성의 단점을 개선하였으며, 회수율을 높이고 정밀도가 높은 결과로써 현미와 벃짚 중 HPLC에 의한 MCPA 잔류분석에 유용하게 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 원광대학교의 교비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- 식품의약품안전청. 2009. 식품의 농약잔류허용기준. p. 122.
- 유홍일, 이해근, 전성환. 2000. 농약잔류분석방법. p. 208-209.
- 한국작물보호협회. 2008. 농약사용지침서. p. 879.
- 農藥殘留分析法研究班. 1995. 農藥の 殘留分析法. p. 396-398.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC). 1990. Official Methods of Analysis. 15th Ed. p. 187.
- British Crop Protection Council. 2006. Pesticide manual 14th edition. pp. 653-655.
- Collaborative International Pesticides Analytical Council (CIPAC). 1985. CIPAC Handbook 1C. pp. 2137-2145.
- Giltsbach W. und H. P. Thier. 1982. Beiträge zur rückstandsanalyse von chlorphnoxycarbonsäureherbiciden in weizenmehl. Z. Lebensm Unters

- Forsch 175:327-332.
- Ground, R. B., and T. S. Stevens. 1980. Isomer specific assay of ester and salt formulations of 2-methyl-4-chlorphenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxy-acetic acid by high pressure liquid chromatography : collaborative study. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63(4):873-878.
- Hamann, R., and A. Kettrup. 1987. Determination of phenoxy acid herbicides in water samples. Chemosphere 16:527-536.
- Hamann, R., M. Meier and A. Kettrup. 1989. Determination of phenoxy acid herbicides by high-performance liquid chromatography and on-line enrichment, I. Possibilities of chromatographic separation by means of high-performance liquid chromatography considering especially on-line enrichment of the herbicide compounds. Z. Anal. Chem. 334:231-234.
- Hoke, S. H., E. E. Brueggemann, L. J. Baxter and T. Trybus. 1986. Determination of phenoxy acid herbicides using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. J. of chromatography 357:429-432.
- Meier, M., R. Hamann and A. Kettrup. 1989. Determination of phenoxy acid herbicides by high-performance liquid chromatography and on-line enrichment, II. Determination of phenoxy acid herbicides in soil sample. Z. Anal. Chem. 334:235-237.
- Stevens T. S., and R. B. Ground. 1979. High pressure liquid chromatography of ester and salt formulation of 2-methyl-4-chlorphenoxyacetic acid. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 62(4):738-741.
- Wolfgang S. und T. Monika 1981. Gas-chromatographische bestimmung von rückstanden an pflanzenbehandlungsmitteln nach clean-up über gel-chromatographie und mini-kieselgel-säulen-chromatographie, 4. Gas-chromatographische bestimmung von 11 herbiciden phenoxyalkancarbonsäuren und ihren estern in pflanzenmaterial. Z. Anal Chem. 307:257-264.