

## 사료용 볏짚 중 잔류농약 분석

길근환\* · 김진배 · 김찬섭 · 손경애 · 권혜영 · 박재음 · 이규승<sup>1</sup>

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, <sup>1</sup>충남대학교 농화학과

(Received on October 19, 2012. Revised on October 30, 2012. Accepted on November 19, 2012)

## Analysis of Pesticide Residues in Rice Straw for Livestock Feed

Geun-Hwan Gil\*, Jin-Bae Kim, Chan-Sub Kim, Jea-Eup Park and Kyu-Seung Lee<sup>1</sup>

Department of Agro-Food Safety, National Academy of Agricultural Science,  
Rural Development Administratio, Suwon 441-707, Korea

<sup>1</sup>Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Korea

**Abstract** This study was conducted for the establishment of the analytical method of pesticide residues in rice straw for 9 pesticides; etofenprox, tricyclazole, diazinon, edifenphos, propiconazole, carbaryl, carbofuran, 3-hydroxy carbofuran and 3-keto carbofuran and for the monitoring of these pesticides in rice straw for livestock feed in Korea. These pesticides were classified into 4 groups according to analytical instrument condition. Group 1 (HPLC-UVD1) included tricyclazole and etofenprox while group 2 (HPLC-UVD2) included propiconazole and edifenphos. Group 3 (HPLC-FLD) included carbaryl, carbofuran, 3-hydroxy carbofuran and 3-keto carbofuran. Group 4 (GC-NPD) included Diazinon. The dried rice straw samples were extracted with acetone and purified by liquid-liquid partition and solid phase extraction (SPE): Combination of Florisil SPE and amino-propyl SPE was used for group 1 and group 2, amino-propyl SPE for group 3, and Florisil SPE was for group 4. Recovery was in the ranged 70~110% and the limits of quantitation (LOQ) were lower than the half of maximum residue limits. Therefore this method was proved to be efficient for monitoring of these pesticides residue in rice straw. A total of 18 rice straw samples from 6 provinces in Korea in 2010 were analyzed using established method and, only 3-keto carbofuran was detected in one sample at concentration of 0.04 mg/kg.

**Key word** Rice straw, Pesticide residue, Analytical method, Monitoring

## 서론

수입조사료의 가격상승으로 축산농가에서는 조사료의 이용이 계속해서 증가하는 추세이다. 2010년 농식품부에 따르면 조사료 중 볏짚은 2000년에 1,801천톤이 사료로 이용되었는데 2010년에는 2,090천톤이 사료로 이용되어 매년 2,000천톤 안팎의 볏짚이 사료용으로 이용되고 있다. 조사료의 종류 별 이용비율로 계산하면 볏짚이 차지하는 비율이 40~50%에 해당하여 조사료로 이용되는 작물 중 가장 큰 비중을 차지한다. 이렇게 볏짚이 조사료로 이용되는 비율이

높음에도 불구하고 볏짚 중 잔류농약에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

농약이 잔류된 볏짚을 가축이 지속적으로 섭취할 경우 유(乳) 및 고기 중에 농약이 축적되어 인간이 잔류농약을 섭취하게 될 가능성이 있다. 그러므로 우리나라에서는 식품위생법에 의해 축산물 중 농약잔류허용기준을 고시하고 있으며 사료관리법에 의해 사료 중 농약잔류허용기준을 고시하고 있다. 또한 볏짚조사료의 안전성 확보를 위해 농림수산식품부에서는 2010년 3월에 사료관리법의 유해사료의 범위와 기준에 「볏짚의 잔류농약 허용기준」을 신설하여 etofenprox, tricyclazole, diazinon, edifenphos, propiconazole, carbaryl, carbofuran 등 7종의 농약에 대하여 볏짚의 잔류농약 허용기준을 설정하여 운영하고 있다.

잔류농약 조사를 위해서는 우선적으로 효율적인 분석법

\*Corresponding author

Tel: +82-31-290-0589, Fax: +82-31-290-0508

E-mail: ghgil@korea.kr

이 필요한데, 현재 우리나라의 사료 중 잔류농약 분석법은 사료공정서에 등재되어 있는 배합사료 및 섬유질 사료의 잔류허용기준 대상 농약 27개 농약의 다성분 분석법이 있으나 벚짚의 잔류허용기준이 설정된 7종의 농약 중 edifenphos, diazinon, carbaryl 만이 포함되어 있을 뿐이다. 또한 사람이 식품으로 섭취하는 농산물 중 잔류농약 분석법 및 모니터링 결과는 많이 발표되고 있으나 국내산 벚짚 및 사료의 분석 및 모니터링 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 생산되는 벚짚의 잔류농약 모니터링을 위하여 벚짚 중 농약잔류허용기준이 설정된 etofenprox, tricyclazole, diazinon, edifenphos, propiconazole, carbaryl, carbofuran 등 7종의 농약과 carbofuran의 대사물질인 3-hydroxy carbofuran 및 3-keto carbofuran의 벚짚 중 잔류분석 방법을 확립하고 국내 6개 도에서 18점의 벚짚 시료를 채취하여 분석하였다.

## 재료 및 방법

### 시료채취 및 분석대상 약제

전국 6개 주요 벼 경작지에서 2010년 10월 말부터 11월 초까지 수확이 끝난 벚짚 18점을 채취하여 7일간 음건하고 2 cm 정도의 크기로 세절한 후 마쇄하여 분석시료로 사용하였다. 분석대상농약은 벚짚 중 잔류허용기준이 설정된

etofenprox, tricyclazole, edifenphos, propiconazole, diazinon, carbaryl, carbofuran 7종 및 carbofuran의 대사물질 3-hydroxy carbofuran, 3-keto carbofuran을 포함하여 9종으로 선정하였다. 9종의 농약을 분석 가능한 기기조건에 따라 4개의 group으로 나누어 분석했는데, HPLC-UVD로 분석이 가능한 농약 중 tricyclazole과 etofenprox를 group 1으로 하고 propiconazole과 edifenphos를 group 2, HPLC-FLD로 분석이 되는 carbaryl, carbofuran, 3-hydroxy carbofuran, 3-keto carbofuran을 group 3으로 하였으며, GC-NPD로 분석이 되는 diazinon을 group 4로 하여 분석하였다.

### 시약 및 기구

잔류농약분석을 위한 표준물질 중에서 etofenprox, tricyclazole, edifenphos, propiconazole, diazinon, carbaryl, carbofuran은 Dr. Ehrenstorfer사의 제품을 사용했고 3-hydroxy carbofuran, 3-keto carbofuran은 Chem service 사의 제품을 사용하였다. 분석대상 농약의 물리화학적 특성은 Table 2와 같다. 추출 및 정제과정에 사용한 용매는 잔류농약 분석을 사용하였으며, 기타 시약은 analytical grade 이상을 사용하였다. SPE-NH<sub>2</sub> cartridge(1 g, 6 mL)와 SPE-Florisil cartridge(1 g, 6 mL)는 Varian사로부터 구입하여 사용하였다. 시료 전처리를 위한 균질기(homogenizer)는 Nissei AM-7(NIHON SEIKI KAISHA LTD, Japan)을 사용하였다.

### 시료의 추출

4개 그룹 모두 동일한 방법으로 벚짚 중 잔류농약을 추출하였다. 마쇄된 건조 벚짚 5 g을 정밀히 달아 균질기컵에 넣고 여기에 물 25 mL를 넣어 30분간 방치하였다. 여기에 acetone 70 mL를 넣은 후 균질기로 12,000 rpm에서 5분간 균질화 하였다. 이를 여과지가 깔려있는 부호너깔때기로 감압여과하여 500 mL 농축플라스크에 받았다. 검체가 남아 있는 균질기컵에 다시 acetone 70 mL를 넣은 후 5분간 균질화 하여 이를 다시 감압여과 하여 상기 여액과 합친 후 40°C 이하에서 acetone이 모두 날아갈 때까지 농축하였다. 농축 한 시료를 1 L 분액깔때기로 옮기고 dichloromethane 60 mL, 염화나트륨(NaCl) 1 g을 가한 후 5분간 격렬하게 진탕하였다. 층이 완전히 분리될 때까지 정치한 후 아래층의 dichloromethane을 무수황산나트륨을 통과시켜 농축플라스크에 받았다. 다시 남아있는 수용액 층에 dichloromethane 60 mL를 가한 후 5분간 격렬하게 진탕하여 dichloromethane을 상기의 농축플라스크에 받았다. 이액을 40°C 이하에서 감압농축 하여 건조시킨 후 잔류물을 dichloromethane 4 mL에 용해하였다.

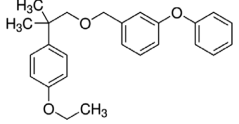
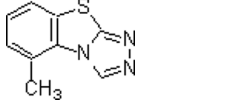
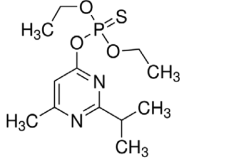
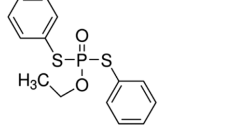
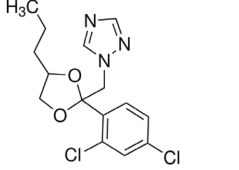
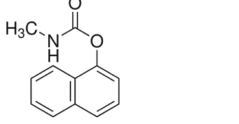
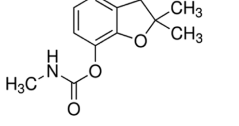
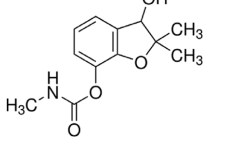
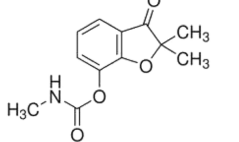
### Group 1의 정제

SPE-NH<sub>2</sub> cartridge(1 g, 6 mL) 아래에 SPE-Florisil cartridge

**Table 1.** Sampling site of rice straw for the analysis of pesticide residues

Sample No.	Province	Location
1	Gyeonggi do(5)	Janghowon, Icheon
2		Janghowon, Icheon
3		Yangseong myeon, Anseong
4		Bibong myeon, Hwaseong
5		Mado myeon, Hwaseong
6	Gyeongsangbuk do(3)	Oeseo myeon, Sangju
7		Jukjeon dong, Sangju
8		Daehang myeon, Gimcheon
9	Gyeongsangnam do(3)	Buk myeon, Changwon
10		Daesan myeon, Changwon
11		Munsan eup, Jinju
12	Jeollabuk do(4)	Gongdeok myeon, Gimje
13		Yongji myeon, Gimje
14		Songhak dong, Iksan
15		Osan myeon, Iksan
16	Jeollanam do(2)	Bonghwang myeon, Naju
17		Sangpo myeon, Naju
18	Chungcheongnam do(1)	Oga myeon, Yesan

**Table 2.** Physico-chemical properties of etofenprox, tricyclazole, diazinon, edifenfos, propiconazole, carbaryl, carbofuran, 3-hydroxy carbofuran and 3-keto carbofuran

Pesticide	Class	Molecular weight	K <sub>ow</sub> logP	Solubility in water	Structure
Etofenprox	Pyrethroid	376.488	6.9 (20°C)	22.5 µg/L (25°C)	
Tricyclazole	Triazolobenzothiazole	189.2	1.42 (20°C)	0.596 g/L (20°C)	
Diazinon	Organophosphate	304.35	3.30	60 mg/L (20°C)	
Edifenfos	Phosphorothiolate	310.37	3.83 (20°C)	56 mg/L (20°C)	
Propiconazole	Triazole	342.2	3.72 (25°C)	100 mg/L (20°C)	
Carbaryl	Carbamate	201.2	1.85	120 mg/L (20°C)	
Carbofuran	Carbamate	221.3	1.52 (20°C)	320 mg/L (20°C)	
3-Hydroxy carbofuran	Carbamate	237.25	-	-	
3-Keto carbofuran	Carbamate	235.24	-	-	

(1 g, 6 mL)를 연속으로 연결하여 정제하는데 두 개의 카트리지가 연결되어 있으므로 카트리지가 건조하지 않도록 유의하며 수행하였다. 연결한 카트리지에 미리 dichloromethane 5 mL를 중력 하에서 용출시켜 버렸다. 이어서 dichloromethane 4 mL에 녹인 액을 SPE-NH<sub>2</sub> cartridge(1 g, 6 mL) 상단에 넣고 중력 하에서 용출시켜 SPE-Florisil cartridge(1 g, 6 mL)를 통과한 액을 시험관에 받았다. 다시 카트리지가 용

매에 젖어 있는 상태에서 1% methanol 함유 dichloromethane 8 mL를 용출하여 동일 시험관에 합쳤다(분획1, etofenprox). 용출이 끝나면 위쪽의 SPE-NH<sub>2</sub> cartridge(1 g, 6 mL)를 제거하고 남아있는 SPE-Florisil cartridge(1 g, 6 mL)에 4% methanol 함유 dichloromethane 1 mL를 용출시켜 버리고 4% methanol 함유 dichloromethane 6 mL를 용출시켜 시험관에 받았다(분획2, tricyclazole). 분획1과 분획2의 용출액은

40이하의 항온수조 중에서 질소기류로 용매를 날려 보낸 후 acetonitrile 1 mL에 녹여 일정량으로 한 후 멤브레인 필터(PTFE 0.45  $\mu\text{m}$ )로 여과하여 분획1은 etofenprox, 분획2는 tricyclazole의 시험용액으로 하였다.

### Group 2의 정제

Group 1과 마찬가지로 SPE-NH<sub>2</sub> cartridge(1 g, 6 mL) 아래에 SPE-Florisil cartridge(1 g, 6 mL)를 연속으로 연결하여 정제하였다. 연결한 카트리지에 미리 dichloromethane 5 mL를 중력 하에서 용출시켜 버렸다. 이어서 dichloromethane 4 mL에 녹인 액을 SPE-NH<sub>2</sub> cartridge(1 g, 6 mL) 상단에 넣고 중력 하에서 용출시켜 SPE-Florisil cartridge(1 g, 6 mL)를 통과한 액을 시험관에 받았다. 다시 카트리지가 용매에 젖어 있는 상태에서 dichloromethane 7 mL를 용출하여 동일 시험관에 합쳤다. 용출이 끝나면 SPE-NH<sub>2</sub> cartridge(1 g, 6 mL)를 제거하고 남아있는 SPE-Florisil cartridge(1 g, 6 mL)에 1% methanol 함유 dichloromethane 9 mL를 용출시켜 동일 시험관에 합쳤다. 용출액은 40°C 이하의 항온수조 중에서 질소기류로 용매를 날려 보낸 후 acetonitrile 1 mL에 녹여 일정량으로 한 후 멤브레인 필터(PTFE 0.45  $\mu\text{m}$ )로 여과하여 시험용액으로 하였다.

### Group 3의 정제

미리 SPE-NH<sub>2</sub> cartridge(1 g, 6 mL)에 dichloromethane 5 mL를 중력 하에서 용출시켜 버렸다. 이어서 1% methanol 함유 dichloromethane 4 mL에 녹인 액을 SPE-NH<sub>2</sub> cartridge(1 g, 6 mL) 상단에 넣고 중력 하에서 용출시켜 시험관에 받았다. 카트리지가 용매에 젖어 있는 상태에서 1% methanol 함유 dichloromethane 9 mL를 용출하여 동일 시험관에 합하였다. 용출액은 40°C 이하의 항온수조 중에서 질소기류로 용매를 날려 보낸 후 acetonitrile 1 mL에 녹여 일정량으로 한 후 멤브레인 필터(PTFE 0.45  $\mu\text{m}$ )로 여과하여 시험용액으로 하였다.

### Group 4의 정제

SPE-Florisil cartridge(1 g, 6 mL)에 n-hexane 5 mL를 중력 하에서 용출시켜 버렸다. 이어서 n-hexane 5 mL에 녹인 액을 SPE-Florisil cartridge(1 g, 6 mL) 상단에 넣고 중력 하에서 용출시켜 버렸다. 카트리지가 용매에 젖어 있는 상태에서 20% acetone 함유 n-hexane 5 mL를 용출하여 시험관에 받았다. 용출액은 40°C 이하의 항온수조 중에서 질소기류로 용매를 날려 보낸 후 n-hexane 1 mL에 녹여 시험용액으로 하였다.

### 기기분석

Group 1의 etofenprox 및 tricyclazole과 Group 2의

**Table 3.** HPLC-UVD condition for the analysis of etofenprox and tricyclazole in rice straw

Parameter	Condition
Column	Eclipse XDB-C <sub>18</sub> (4.6 × 250 mm, 5 $\mu\text{m}$ )
Injection volume	10 $\mu\text{L}$
Flow Rate	1.0 mL/min
Detector	UV detector (Etofenprox 210 nm, Tricyclazole 214 nm)
Mobile phase	Etofenprox: Acetonitril/water(90/10, v/v) Tricyclazole: Acetonitril/water(25/75, v/v)
Retention time	Etofenprox 8.4 min, Tricyclazole 9.3 min

**Table 4.** HPLC-UVD condition for the analysis of propiconazole and edifenphos in rice straw

Parameter	Condition
Column	Eclipse XDB-C <sub>18</sub> (4.6 × 250 mm, 5 $\mu\text{m}$ )
Injection volume	10 $\mu\text{L}$
Flow rate	1.0 mL/min
Detector	UV detector (210 nm)
Mobile phase	Acetonitril/water(50/50, v/v)
Retention time	Propiconazole 20.4 min, Edifenphos 22.2min

**Table 5.** HPLC-FLD condition for the analysis of carbaryl, carbofuran, 3-hydroxy carbofuran, 3-keto carbofuran in rice straw

Parameter	Condition
Column	Eclipse XDB-C <sub>18</sub> (4.6×250 mm, 5 $\mu\text{m}$ )
Injection volume	10 $\mu\text{L}$
Flow Rate	1.0 mL/min
Detector	Fluorescence detector(Ex. 455 nm, Em. 340 nm)
Mobile phase	Acetonitril/water(50/50, v/v)
Post column reactor	Reactor temperature : 100°C Reactor volume : 0.5 mL Flow rate: NaOH 0.4 mL/min, OPA 0.4 mL/min
Retention time	Carbaryl 6.2 min, Carbofuran 5.7 min, 3-Hydroxy carbofuran 3.5 min, 3-Keto carbofuran 4.5 min

propiconazole 및 edifenphos는 HPLC-UVD로 분석하였다. Group 3의 carbaryl, carbofuran, 3-hydroxy carbofuran, 3-keto carbofuran은 Post-column derivatization system으로 유도체화 한 후 HPLC-FLD로 분석하였고 Group 4의 diazinon은 GLC-NPD로 분석하였다. 그룹별 분석조건은 Table 3, Table 4, Table 5, Table 6와 같았다.

**Table 6.** GC-NPD condition for the analysis of diazinon in rice straw

Parameter	Condition
Instrument	
Column	DB-17(0.25 mm i.d. × 30 m, 0.25 μm)
Injection volume	1 μL(splitless)
Detector	NPD
Temperature	Injector: 270°C
	Column oven: 80°C(2min) → 20°C/min → 280°C(18min)
	Detector: 280°C
Flow rate	N <sub>2</sub> 1.3 mL/min, H <sub>2</sub> 3 mL/min, Air 60 mL/min
Retention time	10.3 min

**분석법 검증**

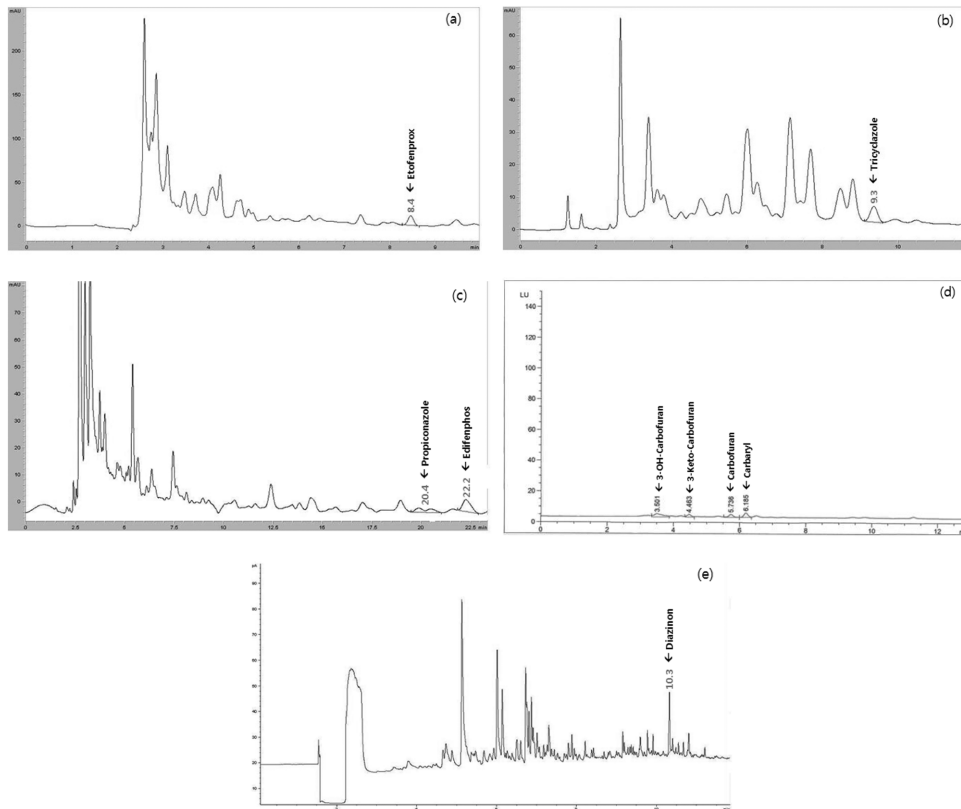
본 연구에서 확립된 분석법을 검증하기 위하여 농약이 처리되지 않은 시료에 etofenprox는 0.2, 2.0, 20 mg/kg, tricyclazole은 0.1, 1.0 10 mg/kg, propiconazole과 edifenphos는 0.2, 2.0, 20 mg/kg, carbofuran, 3-keto carbofuran, carbofuran, carbaryl은 0.04, 0.4, 2.0 mg/kg, diazinon은 0.05, 1.0, 10 mg/kg으로 각각 3수준의 농약을 첨가하고 회

수율 시험을 3반복으로 실시하였다. 분석결과에 따라 회수율과 상대표준편차(RSD, relative standard deviation)를 구하였고 EU의 가이드라인(SANCO/10684/2009 document)에 따라 잔류분석법 기준이 만족(회수율: 70~120%, RSD: 20% 이하)되는 가장 낮은 첨가농도를 정량한계(LOQ, limit of quantitation)로 하였다.

**결과 및 고찰**

**회수율 및 정량한계**

회수율 결과는 Table 7과 같았는데 3-keto-carbofuran이 0.04 mg/kg에서 72.4%로 가장 낮았고, edifenphos가 0.2 mg/kg에서 110.4%로 가장 높게 나타났다. 상대표준편차는 1.4~5.6% 수준이었다. 국제식품규격위원회(CAC, Codex Alimentarius Commission)의 회수율 및 분석오차 허용범위는 처리수준이 0.01 mg/kg 초과 0.1 mg/kg 이하일 경우 회수율 허용범위는 70~120%이며 상대표준편차는 20% 이하이고, 처리수준이 0.1 mg/kg 초과 1.0 mg/kg 이하일 경우 회수율 허용범위는 70~110%이며 상대표준편차는 15% 이하이고, 처리수준이 1.0 mg/kg을 초과할 경우 회수율 허용범위는 70~110%이며 상대표준편차는 10% 이하이다.(CAC,



**Fig. 1.** Chromatograms of recovery test for the LOQ levels (a) etofenprox(HPLC-UVD, 0.2 mg/kg), (b) tricyclazole(HPLC-UVD, 0.1 mg/kg), (c) propiconazole and edifenphos(HPLC-UVD, 0.2 mg/kg), (d) 3-hydroxy carbofuran, 3-keto carbofuran, carbofuran and carbaryl(HPLC-FLD, 0.04 mg/kg), (e) diazinon(GC-NPD, 0.05 mg/kg).

Table 7. Recoveries and LOQs of the analytical method

Pesticide	spiked level (mg/kg)	Recovery(%)				RSD (%)	LOQ (mg/kg)	MRLs (mg/kg)
		A	B	C	Ave. ± SD			
Etofenprox	0.2	100.4	93.9	94.8	96.4 ± 3.5	3.7		
	2.0	99.8	90.3	95.1	95.0 ± 4.8	5.0	0.2	20
	20	92.0	88.3	88.8	89.7 ± 2.0	2.2		
Tricyclazole	0.1	77.3	74.3	82.4	78.0 ± 4.1	5.3		
	1.0	84.2	77.0	80.5	80.6 ± 3.6	4.5	0.1	15
	10	78.5	79.9	81.0	79.8 ± 1.3	1.6		
Propiconazole	0.2	106.8	107.6	96.9	103.8 ± 6.0	5.7		
	2.0	84.6	86.9	84.8	85.4 ± 1.3	1.5	0.2	18
	20	85.4	78.8	79.3	81.2 ± 3.7	4.5		
Edifenphos	0.2	112.0	112.2	107.2	110.4 ± 2.8	2.6		
	2.0	80.1	82.3	80.8	81.1 ± 1.1	1.4	0.2	10
	20	87.2	79.6	82.7	83.1 ± 3.8	4.6		
Carbofuran	0.04	81.7	84.6	85.5	83.9 ± 2.0	2.4		
	0.4	82.6	86.6	85.0	84.7 ± 2.0	2.4	0.04	1
	2.0	90.1	87.0	92.0	89.7 ± 2.5	2.8		
3-Hydroxy carbofuran	0.04	106.3	111.4	104.8	107.5 ± 3.5	3.2		
	0.4	81.5	86.0	85.8	84.5 ± 2.5	3.0	0.04	-
	2.0	91.9	83.2	86.5	87.2 ± 4.4	5.0		
3-Keto carbofuran	0.04	71.8	73.8	71.8	72.4 ± 1.1	1.6		
	0.4	75.9	75.6	79.8	77.1 ± 2.4	3.0	0.04	-
	2.0	96.5	93.2	98.7	96.2 ± 2.8	2.9		
Carbaryl	0.04	90.8	97.1	90.2	91.7 ± 2.1	4.1		
	0.4	85.6	88.5	88.0	87.4 ± 1.6	1.8	0.04	60
	2.0	89.0	89.1	90.1	89.3 ± 0.5	0.7		
Diazinon	0.05	89.7	100.0	93.1	94.3 ± 5.2	5.6		
	1	90.7	92.4	88.7	90.6 ± 1.9	2.0	0.05	10
	10	82.7	88.6	87.3	86.2 ± 3.1	3.6		

2003) 그러므로 본 연구의 분석법은 모든 농약이 모든 수준에서 회수율과 상대표준편차 값이 국제식품규격위원회의 기준을 만족하였다. 분석법의 정량한계(LOQ)는 EU의 가이드라인(SANCO/10684/2009 document)에 따라 잔류분석법 기준이 만족(회수율: 70~120%, RSD: 20%이하)되는 가장 낮은 첨가농도로 선정하여 etofenprox 0.2 mg/kg, tricyclazole 0.1 mg/kg, edifenphos 0.2 mg/kg, propiconazole 0.2 mg/kg, carbaryl 0.04 mg/kg, carbofuran 0.04 mg/kg, 3-hydroxy carbofuran 0.04 mg/kg, 3-keto carbofuran 0.04 mg/kg, diazinon 0.05 mg/kg으로 선정하였는데 이는 국제식품규격위원 및 국내에서 권장하는 기준인 잔류허용기준의 1/2 또는 0.05 mg/kg 이하의 정량한계에도 부합하였다. 각각의 정량한계 수준에서의 회수를 시험에 따른 농산물 별 크로마토그램은 Fig. 1과 같았고 모든 시료에서 분석에 방해가 되는

피크는 관찰되지 않았다.

#### 시료분석 결과

6개 지방에서 채취한 18점의 벧짚을 분석한 결과는 Table 8와 같았다. etofenprox, tricyclazole, diazinon, edifenphos, propiconazole, carbaryl, carbofuran, 3-hydroxy carbofuran 등 8성분은 모든 시료에서 정량한계 미만이었다. 3-keto carbofuran은 시료번호 12번에서 0.04 mg/kg 검출되었으며 식 (1)의 방법으로 carbofuran으로 환산하면 0.03 mg/kg으로 벧짚 중 carbofuran의 잔류허용량인 1.0 mg/kg에 미미한 수준이었다.

$$\text{Carbofuran dml} = \frac{\text{3-Keto carbofuran}}{\text{잔류량(mg/kg)}} \times \frac{221.3(\text{Carbofuran의 분자량})}{253.2(\text{Carbofuran의 분자량})} \quad (1)$$

**Table 8.** Amount of the pesticide residues(mg/kg) in rice straw

Sample number	Etofenprox	Tricyclazole	Propiconazole	Edifenphos	Diazinon
1	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
2	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
3	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
4	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
5	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
6	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
7	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
8	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
9	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
10	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
11	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
12	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
13	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
14	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
15	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
16	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
17	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
18	< 0.2	< 0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.05
MRLs	20	15	18	10	10

**Table 8.** Continued

Sample number	Carbaryl	Carbofuran	3-hydroxy carbofuran	3-keto carbofuran
1	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
2	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
3	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
4	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
5	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
6	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
7	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
8	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
9	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
10	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
11	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
12	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
13	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
14	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
15	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
16	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
17	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
18	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
MRLs	60	1	-	-

분석시료 중 유일하게 검출된 3-keto carbofuran은 carbofuran의 대사물질로 carbofuran이 식물체로 흡수되면 3-

hydroxy carbofuran과 3-keto carbofuran으로 바뀐 후 phenol 형태로 가수분해된다. 3-ketocarbofuran은 가수분해

에 불안정하며 식물체에서 빠르게 분해된다(Roberts et al., 1999).

Lee and Kyung, 1989는 논토양과 벼를 대상으로 carbofuran과 대사물질들을 분석한 결과 토양의 주요 대사물질은 3-keto carbofuran phenol이었고, 벼 중 주 대사물질은 3-hydroxy carbofuran이었다고 보고하였다.

Johnson and Lavy, 1995는 벼재배 논에 carbofuran을 살포하고 28일 후 토양과 논물을 분석하였는데 carbofuran은 토양과 물에서 모두 검출되지 않았고 3-ketocarbofuran은 토양 분석 시료 6%에서 검출되었고 물에서는 검출되지 않았으며 3-hydroxy carbofuran은 토양은 7%, 물에서는 2% 정도가 검출한계 수준에서 검출되었다.

국내 벼짚 중 잔류농약 모니터링은 Lee 등(1993)이 전국에서 21지점의 벼짚을 수집하여 GLC를 이용한 다중분석법으로 BPMC, butachlor, carbaryl, carbofuran, chlorpyrifos, diazinon, fenitrothion, IBP, phenthoate, pirimiphos-methyl 등 10종의 농약에 대하여 조사하여 보고한 결과가 있다. Fenitrothion이 8점에서 0.01~0.05 mg/kg 수준으로 검출되었고, phenthoate가 2점에서 0.4 mg/kg과 0.17 mg/kg, IBP가 15점에서 0.01~0.2 mg/kg 수준으로 검출되었다. Butachlor, carbaryl, carbofuran, chlorpyrifos, diazinon, pirimiphos-methyl은 모든 시료에서 검출한계 미만으로 검출되어 본 연구에서 분석한 carbaryl, carbofuran, diazinon의 분석결과와 동일하였다.

## 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 연구과제 “벼짚 조사료에 대한 농약잔류허용기준 설정연구”(과제번호: PJ0075872010, PJ0075872011)의 지원에 의하여 이루어진 것임.

## Literature Cited

- Codex Alimentarius Commission (CAC) (2003) *Guidelines on good laboratory practice in residue analysis*, CAC/GL 40-1993, Rev.1-2003, Rome, Italy.
- Johnson, W. G. and T. L. Lavy (1995) Persistence of carbofuran and molinate in flooded rice culture, *J. Environ. Qual.*: 24(3):487~493.
- Lee, J. K. and K. S. Kyung (1989) Uptake of the fresh and aged residues of carbofuran by rice plants from soil, *Korean J. Environ. Agric.* 8(2):103~118.
- Lee, J. K., S. Y. Cheon, K. S. Kyung, K. S. Oh and Y. B. Ihm (1993) Pesticide residues in rice straw for livestock feed, *Korean J. Environ. Agric.* 12(3):239~246.
- Roberts, T. R, D. H. Hutson, P. W. Lee, P. H. Nicholls and J. R. Plimmer (1999) *Metabolic pathways of agrochemicals - part two insecticides and fungicides*, p.28, Royal Society of Chemistry, UK.
- SANCO/10684/2009 document, *Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed*.



## 사료용 벼짚 중 잔류농약 분석

길근환\* · 김진배 · 김찬섭 · 손경애 · 권혜영 · 박재음 · 이규승<sup>1</sup>

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, <sup>1</sup>충남대학교 농화학과

**요 약** 본 연구에서는 사료용 벼짚 중 잔류허용기준(MRL, Maximum Residues limits)이 설정된 etofenprox, tricyclazole, diazinon, edifenphos, propiconazole, carbaryl, carbofuran 7종과 carbofuran의 대사물질 3-hydroxy carbofuran, 3-keto carbofuran 2종을 포함하여 9성분의 벼짚 중 잔류 모니터링을 위한 분석법을 개발하고 국내 18개 지점의 벼짚을 분석하였다. 9종의 농약을 분석 가능한 기조건에 따라 4개의 그룹으로 나누어 분석하였는데, HPLC-UVD로 분석이 가능한 농약 중 tricyclazole과 etofenprox를 첫 번째 그룹으로하고, propiconazole과 edifenphos를 두 번째 그룹으로 하였다. HPLC-FLD로 분석이 되는 carbaryl, carbofuran, 3-hydroxy carbofuran, 3-keto carbofuran을 세 번째 그룹으로 하였으며, GC-NPD로 분석이 되는 diazinon을 네 번째 그룹으로 하여 분석하였다. 시료 추출과정은 건조된 벼짚을 acetone으로 추출하고 dichloromethane으로 분배하는 방법으로 실시하였으며 정제과정은 첫 번째 그룹과 두 번째 그룹은 플로리실과 아미노-프로필 카트리지를 이중으로 연결하여 정제하였다. 세 번째 그룹은 아미노-프로필 카트리지로 정제하였고, 네 번째 그룹은 플로리실 카트리지로 정제하였다. 모든 성분의 정량한계는 잔류허용기준의 1/2수준 이하였고, 정량한계 수준을 포함한 회수율시험 결과 모두 70~110%를 만족하였으므로 벼짚 잔류농약 모니터링을 위한 분석법으로 적합한 것으로 나타났다. 2010년 한국 6지역에서 채취한 벼짚 18점의 잔류농약을 분석한 결과 1점에서 carbofuran의 대사물질인 3-keto carbofuran이 정량한계 수준인 0.04 mg/kg 검출되었으며 그 밖에 etofenprox, tricyclazole, diazinon, edifenphos, propiconazole, carbaryl 등 6성분은 모든 시료에서 정량한계 미만이었다.

**색인어** 벼짚, 잔류농약, 분석법, 모니터링