

Research Article

Open Access

국내 미등록 유기인계 농약의 수입 농식품에 대한 다성분 잔류분석법

전영환,¹ 황정인,¹ 안지운,¹ 김효영,¹ 도정아,² 오재호,² 황인균,² 임무혁,³ 이종근,⁴ 이영득,⁵ 김장억^{1*}

¹경북대학교 응용생명과학부, ²식품의약품안전평가원, ³식품의약품안전청, ⁴한국보건산업진흥원, ⁵대구대학교 생명환경학부

Multiresidue Analysis Method for Determination of Unregistered Organophosphorus Pesticides in Korea for Imported Agri-Food

Young-Hwan Jeon,¹ Jeong-In Hwang,¹ Ji-Woon Ahn,¹ Hyo-Young Kim,¹ Jung-Ah Do,² Jae-Ho Oh,² In-Gyun Hwang,² Moo-Hyeog Im,³ Joong-Keun Lee,⁴ Young-Deuk Lee⁵ and Jang-Eok Kim^{1*} (¹School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea, ²National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Osong 363-951, Korea, ³Korea Food and Drug Administration, Osong 363-951, Korea, ⁴Korea Health Industry Development Institute, Osong 363-951, Korea, ⁵Division of Life and Environmental Science, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea)

Received: 7 September 2012 / Accepted: 21 September 2012
© 2012 The Korean Society of Environmental Agriculture

Abstract

BACKGROUND: For safety evaluation of imported agri-food in Korea, the multiresidue analysis method was established for unregistered organophosphorus pesticides, aspon, chlorthion, chlorthiophos, crotoxyphos, demeton-O, demeton-S, demeton-S-methyl, dioxathion, heptenophos, iodofenphos, leptophos, methyl-trithion, propetamphos and sulfotep.

METHODS AND RESULTS: The used method for multiresidue analysis in brown rice and orange used as representative samples of imported agri-food was the official method of Korean Food and Drug Administration. The results of validation test of 13 organophosphorus pesticides except crotoxyphos for multiresidue analysis method are compared to the criteria such as specificity, linearity, accuracy, precision and limit of quantification.

CONCLUSION: The used method for multiresidue analysis of unregistered 13 organophosphorus pesticides except crotoxyphos in Korea can surely be used as an official method for routine analysis of imported agri-food.

Key Words: Imported agri-food, Multiresidue analysis, Unregistered organophosphorus pesticides, Validation test

서론

FTA(Free Trade Agreement)를 체결할 시 우리나라는 주로 공산품을 주요 수출품목으로 제시하면서 상대국의 농식품을 수입품목으로 협상하여 왔다. 또한 국내의 농업 여건도 농업 종사자 및 경지면적의 감소로 농업생산성도 상대적으로 줄어들고 있는 현실이다. 이러한 현실 하에서 국내 시장에는 수입 농식품의 양이 계속적으로 증가하고 있는 실정이다 (Park *et al.*, 2004, Jeon *et al.*, 2011).

수입되는 농식품에 대한 우리나라 차원에서의 농약 안전성 검사는 국민들의 건강보호와 삶의 질 향상이란 측면에서 매우 중요한 요소이다. 현재 우리나라는 수입 농식품에 대한 농약 안전성 검사를 식품의약품안전청에서 실시하고 있는데 국내에서 MRL(Maximum Residue Limit)이 설정되어 있는 농약은 국내기준을 적용하고 있고 그렇지 않은 것은 Codex기준을 적용하고 있다. 국내나 Codex에 기준이 설정되지 않은 농약은 zero tolerance 개념을 적용하고 있다.

각 나라마다 농산물의 재배 환경이 다르기 때문에 발생하는 병해충 및 잡초의 종류도 달라져 각 나라마다 등록되어 사용되고 있는 농약의 종류도 다를 수 있다. 따라서 농산물의 교역시 상호 국가간에 사용되는 농약의 종류가 다르기 때문에 여러 가지 문제가 초래되어 미국은 zero tolerance기준,

*교신저자(Corresponding author),
Phone: +82-53-950-5720; Fax: +82-53-953-7233;
E-mail: jekim@knu.ac.kr

일본과 유럽연합은 PLS(Positive List System)법을 제정하여 운영하고 있다(Breen, 2007).

우리나라에서도 수입 농식품의 양이 증가되고 있는 현실에서 국내에 등록되어 있지 않은 농약의 안전성 평가를 실시하여야 하는데 일차적으로 해야 할 것이 국내 미등록 농약의 잔류 분석법의 확립이라 할 수 있다.

본 연구는 국내 미등록 농약에 대한 다성분 잔류분석법의 개발에 관한 연구의 일환으로서 국내에 미등록된 14종류의 유기인계 농약을 대상으로 실시하였다(Tolosa *et al.*, 1999; Tarbah *et al.*, 2001; Cooke *et al.*, 2004; Lehotay *et al.*, 2004; Fenoll *et al.*, 2007; Qu *et al.*, 2010; Pareja *et al.*, Borrás *et al.*, 2011; 2011; Yang *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2011). 유기인계 농약은 독성이 높은 반면에 잔류성이 길지 않기 때문에 개발된지가 상당히 오래된 농약임에도 불구하고 전 세계적으로 널리 사용되고 있는 농약의 화학적인 계열 중의 하나이다.

따라서 본 연구는 국내에 미등록된 14 종류의 유기인계 농약 aspon, chlorthion, chlorthiophos, crotoxyphos, demeton-O, demeton-S, demeton-S-methyl, dioxathion, heptenophos, iodofenphos, leptophos, methyl-trithion, propetamphos

및 sulfotep에 대한 다성분 잔류분석법을 확립하여 국내로 수입되는 농식품의 안전성 평가에 기여하고자 한다.

재료 및 방법

농약 및 시약

유기인계 농약 aspon(91.0%), chlorthion(96.5%), chlorthiophos(96.5%), crotoxyphos(90.2%), demeton-O(90.0%), demeton-S(96.0%), demeton-S-methyl(93.5%), dioxathion(96.0%), heptenophos(92.0%), iodofenphos(98.0%), leptophos(99.0%), methyl-trithion(96.1%), propetamphos(95.0%) 및 sulfotep(94.0%) 등의 표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany)사의 것을 사용하였으며, 이들의 화학구조 및 log P 값은 Table 1과 같다. 정제용 컬럼은 Varian Inc.(U.S.A.)사의 Bond elut-FL(500 mg, 3 mL) cartridge를 사용하였다. 잔류농약의 분석법을 위한 유기용매인 acetone, acetonitrile, *n*-hexane은 Burdick & Jackson(U.S.A.)사로부터 농약잔류분석용을, sodium chloride는 GR급으로 Junsei Chemical Co.(Japan)에서 구입하여 사용하였다.

Table 1. Chemical structures and log P of unregistered organophosphorus pesticides in Korea

Pesticide	Structure	Use	log P	Pesticide	Structure	Use	log P
Aspon		Insecticide	6.0	Dioxathion		Insecticide	5.0
Chlorthion		Insecticide	3.5	Heptenophos		Insecticide	2.3
Chlorthiophos		Insecticide	6.0	Iodofenphos		Insecticide	5.5
Crotoxyphos		Insecticide	3.3	Leptophos		Insecticide	6.3
Demeton-O		Insecticide	3.0	Methyl-trithion		Insecticide	4.8
Demeton-S		Insecticide	2.3	Propetamphos		Insecticide	3.8
Demeton-S-methyl		Insecticide	1.3	Sulfotep		Insecticide	4.0

Table 2. Instrumental conditions of organophosphorus pesticides for multiresidue analysis in brown rice and orange

	GC/FPD	GC/MS
Model	Shimadzu GC-2010 gas chromatograph	Shimadzu GC-2010 gas chromatograph
Detector	FPD	MSD
Column	J&W Scientific DB-17 (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm)	J&W Scientific DM-5MS (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm)
Column temperature	80°C(2 min.) → 10°C/min. → 250°C(21 min.)	100°C(2 min.) → 10°C/min. → 280°C(15 min.)
Injector port	250°C	260°C
Detector block	260°C	280°C(Interface)
Gas flow rate	N ₂ 1 ml/min. Makeup N ₂ 30.0 ml/min.	He 0.9 ml/min.
Injection volume	1 μl (Splitless)	1 μl (Splitless)
Mass range	-	50~500
Ionization	-	EL, 70 eV

수입 농식품

다양한 수입 농식품중 대표 농산물은 지방함량이 2% 이상 함유한 지방성 농산물과 비지방성 농산물로 분류하고, 현미는 지방성 시료의 대표 농산물로 오렌지는 비지방성 시료의 대표 농산물로 선정하였다.

기기분석 조건

Aspon외 13종의 유기인계 농약의 잔류분석을 위하여 GC는 Shimadzu(Japan)사의 GC-2010를 사용하였고, 컬럼은 DB-5[30 m(Length) × 0.25 mm(I.D.) × 0.25 μm(Film thickness)]을 사용하였다. 분석된 농약의 재확인 과정을 위해 사용된 GC/MS는 Shimadzu(Japan)사의 GC-QP2010 plus MS이었다. 기기분석은 Table 2와 같은 조건으로 분석하였다.

표준검량선 작성 및 정량한계

각 농약의 표준용액은 각각의 표준품을 1,000 mg/L가 되도록 acetone에 용해시켜 stock solution으로 사용하여 이를 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L의 농도가 되도록 희석하고 GC/FPD에 주입하여 크로마토그램의 peak의 면적을 기준으로 표준 검량선을 작성하였다. 또한 각 농약의 표준용액 0.05~0.2 mg/L을 1.0 uL씩 GC/FPD에 주입하여 크로마토그램의 signal과 noise의 비를 구하여 LOQ(Limit of Quantification)를 설정하였다.

다성분 잔류분석법

우리나라 식품의약품안전청에 고시되어 있는 다중농약다성분 분석법(제2법)을 이용하였다. 현미와 오렌지 50 g에 acetonitrile 100 mL를 넣은 후 혼합추출분쇄기로 3 분간 균질화하였다. 이를 감압여과 한 후 여액을 sodium chloride 10~15 g이 들어있는 150 mL의 분리병에 담고 마개를 막은 후 1 분간 흔들어서 섞어 주고 약 1 시간 정치하여 acetonitrile

층과 물층을 분리시켰다. 상등액인 acetonitrile층 20 mL를 취하여 감압 농축한 후 잔류물을 20% acetone 함유 n-hexane에 재용해하였다. 정제는 미리 활성화시킨 florisil SPE cartridge (3 mL, 500 mg)의 상단에 앞서 재용해한 시료액을 가하여 시험관에 받고 이어서 20% acetone 함유 n-hexane 5 mL로 용출하여 동일한 시험관에 받았다. 이 용출액을 감압 농축한 후 20% acetone 함유 n-hexane에 재용해하여 GC/FPD로 분석하였다.

회수율 시험

본 연구에서 확립한 농약 다성분잔류분석법의 효율 및 신뢰성을 검증하기 위하여 회수율 시험을 수행하였다. 무처리 시료 50 g에 aspon외 13종의 표준용액을 LOQ 수준 및 10배 수준이 되도록 첨가한 다음 상기 잔류농약분석법에 따라 회수율을 시험하였다.

결과 및 고찰

정량한계(LOQ ; Limit of Quantitation)의 설정

LOQ는 시험에 사용된 시료의 양과 분석조작 중의 희석배율 그리고 분석기기의 검출 능력 등을 감안하여 산출한 수치로, 실험에 사용된 분석방법으로 신뢰성 있게 정량할 수 있는 한계를 의미한다(Lee et al., 2009). 우리나라의 식품공전 잔류농약분석법 실무 해설서에는 0.05 mg/kg 이하 또는 MRL의 1/2 이하까지 정량이 가능하도록 권장하고 있다. 본 실험에 사용된 14종의 농약인 aspon, chlorthion, chlorthiophos, crotoxyphos, demeton-O, demeton-S, demeton-S-methyl, dioxathion, heptenophos, iodofenphos, leptophos, methyltrithion, propetamphos 및 sulfotep의 기기의 정량한계는 S/N비가 10배 이상 되는 0.1~0.5 ng으로 설정하였다. 분석 정량한계는 아래의 식에 따라 crotoxyphos를 제외한 13종

농약 모두 0.04 mg/kg 이하로 설정되었고, 이는 잔류분석법 기준에도 적합하였다. 그러나 crotoxyphos는 분석 정량한계가 0.10 mg/kg으로 산출되어 잔류분석법 기준을 초과하는 것으로 나타났다.

$$\text{LOQ (mg/kg)} = [\text{기기의 정량한계(ng)} \times \text{최종시험용액량 (mL)}] / [\text{GC 주입량 } (\mu\text{L}) \times \text{시료량 (g)}]$$

검량선의 직선성

Aspon, chlorthion, chlorthiophos, crotoxyphos, demeton-O, demeton-S, demeton-S-methyl, dioxathion, heptenophos, iodofenphos, leptophos, methyl-trithion, propetamphos 및 sulfotep의 농도별 표준회석용액을 각 1.0 μL 씩을 GC/FPD에 주입하여 얻은 검량선의 회귀방정식은 Table 3과 같았으며 검량선의 직선성을 의미하는 결정계수(coefficient of

determination, R^2)는 0.9973~0.9999 이었다.

회수율 시험

현미 및 오렌지 무처리 시료에 표준용액을 LOQ 수준과 LOQ 수준의 10배의 농도가 되도록 첨가한 후 앞서 확립된 분석방법으로 회수율을 시험한 결과는 Table 4와 같았으며 LOQ 수준에서는 77.8~117.6%, LOQ 수준의 10배에서는 74.7~108.1%로 나타나 잔류농약 분석 기준인 70~120% 이내의 회수율을 만족하였다. 변이계수(Coefficient of Variation, CV) 역시 전체 시료에서 5.8% 이하로 나타나 잔류분석 기준인 10% 이내를 만족하였다. 또한 GC로 분석된 크로마토그램은 Fig. 1과 같으며 전체 시료에서 간섭피크는 확인되지 않았다. Crotoxyphos는 감도가 낮아 0.04 mg/kg에서는 기기 상에서 검출되지 않았으나 0.4 mg/kg 수준에서는 88.7~108.1%로 나타났다.

Table 3. Parameters of calibration curves for residue analysis of organophosphorus pesticides

Pesticide	Brown rice		Orange	
	Calibration curve	R^2	Calibration curve	R^2
Demeton-O	$y = 973,424 \times - 155,031$	0.9993	$y = 397,498 \times - 75,322$	0.9996
Heptenophos	$y = 4,244,347 \times - 108,909$	0.9996	$y = 2,876,922 \times - 413,868$	0.9974
Demeton-S-methyl	$y = 5,606,770 \times - 272,868$	0.9984	$y = 3,971,760 \times - 425,434$	0.9993
Sulfotep	$y = 16,408,462 \times - 573,526$	0.9989	$y = 15,590,129 \times - 581,770$	0.9994
Demeton-S	$y = 12,002,190 \times - 413,838$	0.9992	$y = 10,267,770 \times - 667,502$	0.9973
Propetamphos	$y = 8,613,781 \times - 304,883$	0.9991	$y = 8,235,063 \times - 286,473$	0.9997
Dioxathion	$y = 2,167,832 \times - 114,208$	0.9987	$y = 2,250,932 \times - 88,457$	0.9998
Aspon	$y = 11,665,536 \times - 421,087$	0.9989	$y = 10,584,912 \times - 439,943$	0.9996
Chlorthion	$y = 6,656,994 \times - 274,210$	0.9998	$y = 6,065,604 \times - 510,015$	0.9976
Crotoxyphos	$y = 501,140 \times + 12,810$	0.9978	$y = 243,570 \times + 8,381$	0.9987
Iodofenphos	$y = 5,556,248 \times - 294,540$	0.9990	$y = 4,358,718 \times - 355,908$	0.9994
Chlorthiophos	$y = 5,541,418 \times - 283,167$	0.9997	$y = 4,958,121 \times - 267,276$	0.9999
Methyl-trithion	$y = 6,014,316 \times - 602,572$	0.9989	$y = 5,179,753 \times - 483,726$	0.9993
Leptophos	$y = 5,700,011 \times - 1,174,657$	0.9998	$y = 4,561,245 \times - 876,433$	0.9999

Table 4. Limit of quantitation and recoveries of organophosphorus pesticides in brown rice and orange

Pesticide	Fortification level	Recovery(%)		LOQ* (mg/kg)
		Brown rice	Orange	
Demeton-O	0.04	92.3 \pm 3.2	93.8 \pm 1.7	0.04
	0.4	86.8 \pm 4.4	98.9 \pm 2.6	
Heptenophos	0.04	83.2 \pm 0.8	110.4 \pm 4.9	0.02
	0.4	98.6 \pm 5.4	104.9 \pm 1.7	
Demeton-S-methyl	0.04	77.8 \pm 1.3	97.1 \pm 3.4	0.02
	0.4	74.7 \pm 2.7	100.1 \pm 2.8	
Sulfotep	0.04	104.0 \pm 3.3	85.3 \pm 3.4	0.02
	0.4	101.2 \pm 4.7	96.0 \pm 2.2	

Demeton-S	0.04	79.9 ± 3.7	91.6 ± 2.2	0.02
	0.4	74.8 ± 2.5	98.8 ± 1.2	
Propetamphos	0.04	102.8 ± 1.3	83.4 ± 3.1	0.02
	0.4	99.3 ± 4.3	95.3 ± 0.8	
Dioxathion	0.04	108.4 ± 1.8	81.6 ± 2.7	0.04
	0.4	101.7 ± 4.0	93.3 ± 1.6	
Aspon	0.04	106.2 ± 5.1	84.8 ± 2.5	0.02
	0.4	104.0 ± 5.2	94.5 ± 2.8	
Chlorthion	0.04	110.4 ± 3.4	96.5 ± 2.2	0.04
	0.4	102.2 ± 5.2	102.7 ± 3.4	
Crotoxyphos	0.04	0 ± 0	0 ± 0	0.10
	0.4	108.1 ± 5.3	88.7 ± 1.6	
Iodofenphos	0.04	110.2 ± 6.3	101.1 ± 3.2	0.04
	0.4	102.3 ± 4.5	98.8 ± 0.9	
Chlorthiophos	0.04	113.2 ± 2.3	93.1 ± 2.8	0.04
	0.4	99.5 ± 4.2	97.0 ± 3.7	
Methyl-trithion	0.04	117.6 ± 3.0	98.9 ± 3.0	0.04
	0.4	101.1 ± 4.6	98.3 ± 2.2	
Leptophos	0.04	101.3 ± 1.7	94.9 ± 2.1	0.04
	0.4	101.4 ± 4.7	92.8 ± 1.8	

* LOQ : Limit of Quantitation

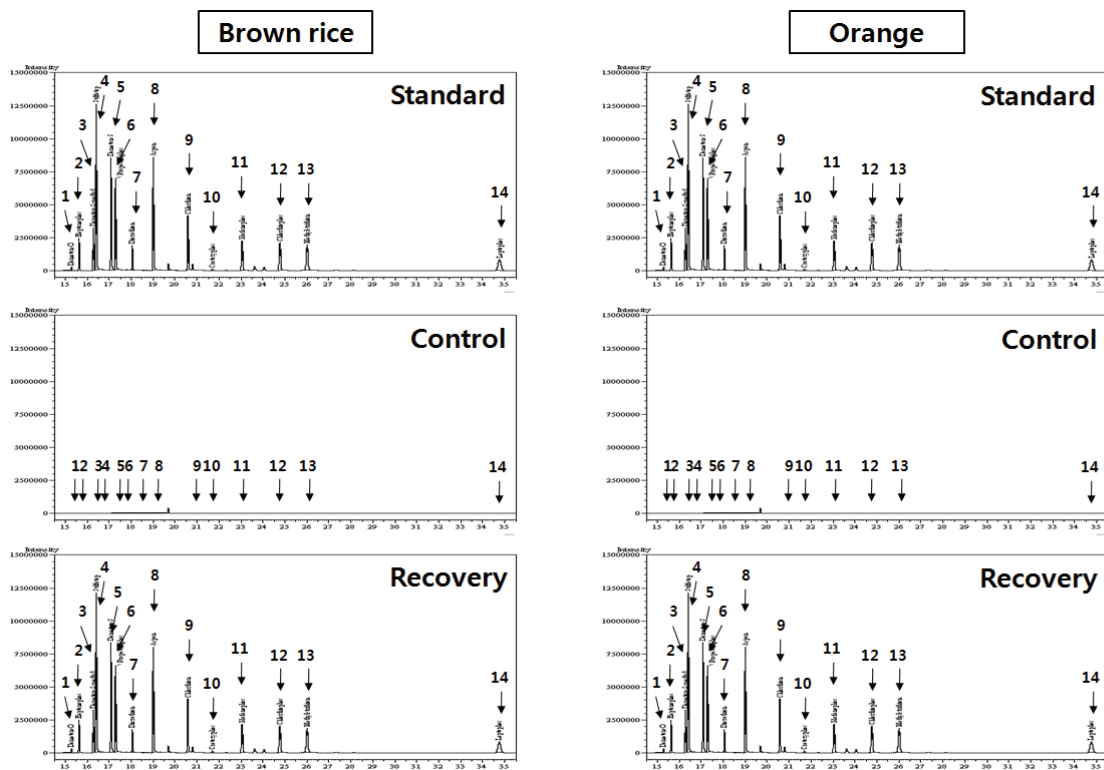


Fig. 1. Chromatograms of recovery tests for organophosphorus pesticides in brown rice and orange fortified at 0.4 mg/kg by GC-FPD(1: Demeton-O, 2: Heptenophos, 3: Demeton-S-methyl, 4: Sulfotep, 5: Demeton-S, 6: Propetamphos, 7: Dioxathion, 8: Aspon, 9: Chlorthion, 10: Crotoxyphos 11: Iodofenphos, 12: Chlorthiophos, 13: Methyl-trithion, 14: Leptophos).

GC/MS를 이용한 정성확인

GC/FPD로 분석된 aspon, chlorthion, chlorthiophos, crotoxyphos, demeton-O, demeton-S, demeton-S-methyl, dioxathion, heptenophos, iodofenphos, leptophos, methyl-trithion, propetamphos 및 sulfotep의 정성적 확인을 위하여 GC/MS 기기분석을 실시하였다. 각 농약 성분들의 total-ion chromatogram(TIC)을 분석하고 각 성분의 EI(Electron ionization) mass spectrum을 얻어 각 구조를 확인하였다. 각 농약의 TIC와 EI mass spectrum은 Fig. 2와 같다. EI mass spectrum으로부터 분석된 fragment ion들의 화학구조

조 반영 정도와 intensity를 고려하여 selected-ion monitoring(SIM) 분석을 위한 최적 fragment ion을 선정하였다. 기기분석 성분들의 머무름 시간 및 GC/MS SIM 분석을 위한 fragment ion의 질량 대 전하비(m/z) 값은 Table 5와 같다. 선정된 fragment ion을 이용하여 SIM mode로 분석한 결과는 Fig. 3과 같다. 전체 시료에서 간섭피크는 확인되지 않았으며, crotoxyphos를 제외한 aspon 외 12종의 농약에 대하여 정성확인 결과 13종의 농약 모두 일치하는 것으로 나타났다. crotoxyphos의 경우 GC/MS의 감도 및 재현성이 양호하지 못하여 정성확인이 불가능하였다.

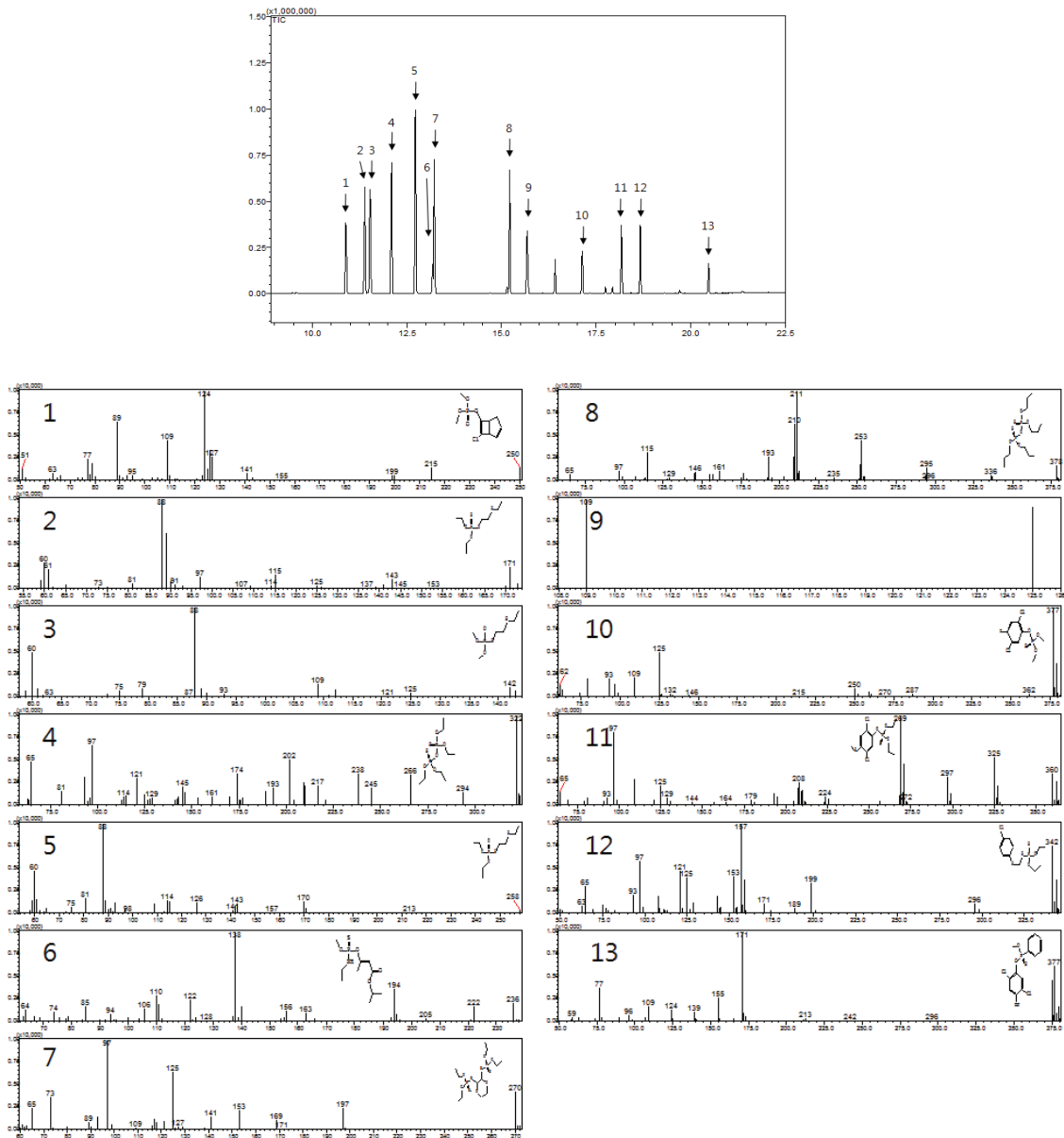


Fig. 2. Total-ion chromatograms and electron ionization mass spectra of organophosphorus pesticides by GC/MS(1: Heptenophos, 2: Demeton-O, 3: Demeton-S-methyl, 4: Sulfotep, 5: Demeton-S, 6: Propetamphos, 7: Dioxathion, 8: Aspon, 9: Chlorthion, 10: Iodofenphos, 11: Chlorthiophos, 12: Methyl-trithion, 13: Leptophos).

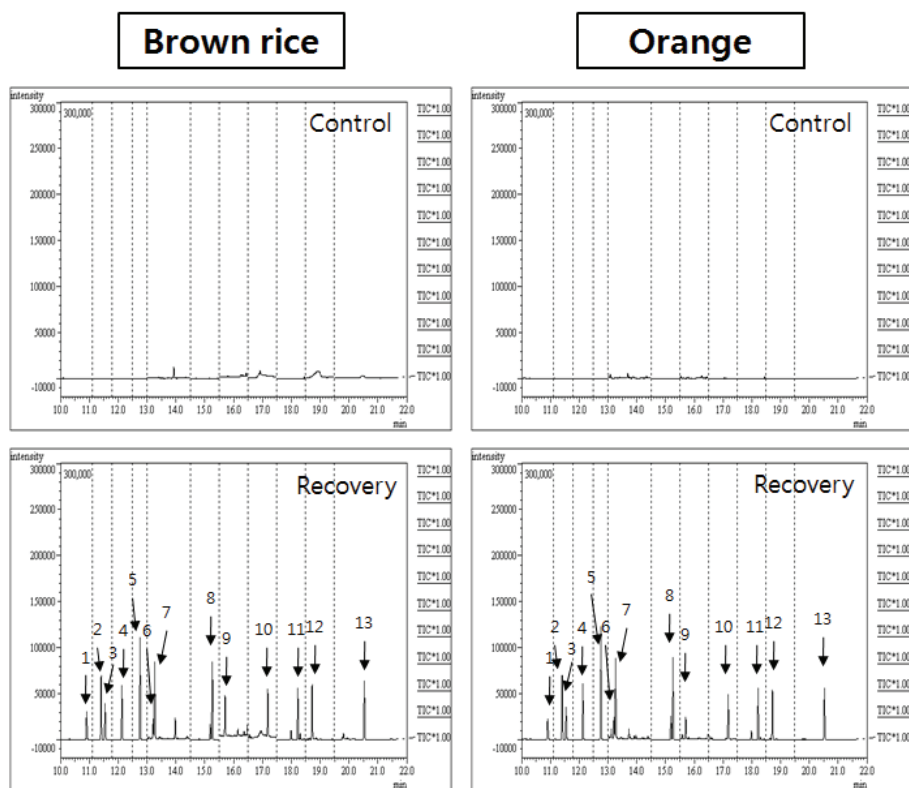


Fig. 3. Selected-ion monitoring chromatograms of organophosphorus pesticides in brown rice and orange fortified at 0.4 mg/kg by GC/MS(1: Heptenophos, 2: Demeton-O, 3: Demeton-S-methyl, 4: Sulfofep, 5: Demeton-S, 6: Propetamphos, 7: Dioxathion, 8: Aspon, 9: Chlorthion, 10: Iodofenophos, 11: Chlorthiophos, 12: Methyl-trithion, 13: Leptophos).

Table 5. Fragment ions of 14 organophosphorus pesticides monitored by GC/MS

Pesticide	Retention time(min)	Molecular Weight	Fragment monitored (<i>m/z</i>)	
			SIM 1	SIM 2
Heptenophos	10.9	250.6	124	89
Demeton-O	11.4	258.3	171	88
Demeton-S-methyl	11.5	230.3	142	88
Sulfofep	12.1	322.3	322	266
Demeton-S	12.7	258.3	170	88
Dioxathion	13.2	456.5	270	125
Propetamphos	13.2	281.3	236	194
Aspon	15.3	378.4	253	211
Chlorthion	15.7	297.7	125	109
Iodofenphos	17.2	413.0	377	125
Methyl-trithion	18.2	314.8	342	157
Chlorthiophos	18.8	361.2	325	269
Leptophos	20.5	412.1	377	171
Crotoxyphos	-	314.3	-	-

시험법의 밸리데이션

현미와 오렌지를 대상으로 crotoxyphos을 제외한 유기인계 농약 13종에 대한 다성분 잔류분석법을 실시한 밸리데이션 결과는 Table 6과 같다. 특이성, 직선성, 정확성, 정밀성 및 정량한계가 식품의약품 안전청에서 설정한 기준(식품의약품안전청 고시 제2012-75호)과 일치하는 것으로 나타났다.

따라서 현미와 오렌지가 수입 농산물의 대표 시료임을 감안할 때, 외국으로부터 수입되는 농산물로부터 crotoxyphos을 제외한 aspon 외 12종 농약의 잔류분석은 본 연구에서 확립된 농약 다성분 잔류분석법을 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 6. Summaries of validation results for multiresidue analytical method of 13 organophosphorus pesticides in brown rice and orange

Requirement for validation (Parameter)	Criterion*	Validation result
Specificity	No interfering peaks on chromatogram	No interfering peaks on chromatogram
Linearity (R^2)	> 0.99	> 0.9973
Accuracy (Recovery, %)	70-120	74.7-117.6
Precision (CV**, %)	< 30	< 5.8
LOQ***	≤ 0.05 mg/kg	≤ 0.04 mg/kg

* The criteria established by KFDA

** CV : Coefficient of Variation

*** LOQ : Limit of Quantitation

요 약

외국으로부터 수입되는 농식품에 대하여 국내에 미등록된 유기인계 농약 aspon, chlorthion, chlorthiophos, crotoxyphos, demeton-O, demeton-S, demeton-S-methyl, dioxathion, heptenophos, iodofenphos, leptophos, methyl-trithion, propetamphos 및 sulfotep 등 14종에 대한 안전성 평가를 위하여 다성분 잔류분석법을 확립하고자 하였다. 잔류분석법은 식품의약품안전청에서 고시한 다중농약다성분 동시분석법-제2법에 잘 적용되었다. 수입 농산물의 대표 시료로 선정된 현미와 오렌지에 대한 유기인계 농약 14종에 대한 잔류분석법의 밸리데이션을 실시한 결과 특이성, 직선성, 정확성, 정밀성 및 정량한계 수준을 만족시키는 것으로 나타났다. 단지 crotoxyphos의 경우는 기기상의 정량한계가 낮아서 저농도에서의 회수율은 좋지 않은 결과를 나타내었다. 따라서 본 연구에서 확립된 다성분 잔류분석법은 수입 농산물 중 crotoxyphos를 제외한 aspon 외 12종의 유기인계 농약에 대해 적용 가능한 것으로 나타났다.

감사의 글

This work was supported in part from a 2011 project of 'Development of Multiple Analysis Method of Residual Pesticides for Imported Food' by National Institute of Food and Drug Safety Evaluation.

참고문헌

- Borras, E., Sanchez, P., Munoz, A., Tortajada-Genaro L.A., 2011. Development of a gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of pesticides in gaseous and particulate phases in the atmosphere, *Analytica. Chimica. Acta.* 699, 57-65.
- Breen, J.L., 2007. International trade implications of pesticide residues in food, *Kor. J. Pesti. Sci.* 58-64.
- Cooke, C.M., Shaw, G., Lester, J.N., Collins, C.D., 2004. Determination of solid-liquid partition coefficients (Kd) for diazinon, propetamphos and cis-permethrin, *Science of The Total Environment* 329(1-3), 197-213.
- Fenoll, J., Hellin, P., Martinez, C.M., Miguel, M., Flores, P., 2007. Multiresidue method for analysis of pesticides in pepper and tomato by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection, *Food Chem.* 105(2), 711-719.
- Jeon, Y.H., Kim, H.Y., Hwang, J.L., Kim, J.H., Do, J.A., Im, M.H., Oh, J.H., Kwon, K.S., Lee, J.K., Lee, Y.D., Kim, J.E., 2011. Application of multiresidue analysis method of unregistered pesticides in Korea for imported food, *Korean J. Environ. Agric.* 30(3), 339-345.
- Lee, E.M., Lee, H.R., Riu, M.J., Park, H.W., Na, Y.R., Song, H.H., Keum, Y.S., Zhu, Y., Kim, J.H., 2009. Establishment of analytical method of prochloraz in cabbage, apple, mandarin, pepper and hulled rice with GC-ECD, *Korean J. Environ. Agri.* 28(4), 427-434.
- Lehotay, S.J., Kok, A., Hiemstra, M., Bodegraven, P., 2005. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection, *J. AOAC Int.* 88(2), 595-614.
- Pareja, L., Fernandez-Alba, A.R., Cesio, V., Heinzen, H., 2011. Analytical methods for pesticide residues in rice, *Trends in Analytical Chemistry* 30(2), 270-291.
- Park, J.H., Kim, T.K., Oh, C.H., Kim, J.H., Lee, Y.D., Kim, J.E., 2004. Analysis of multiple pesticide residues in apples and pears using gas-liquid chromatography, *Korean J. Environ. Agri.* 23(3),

- 148-157.
- Park, S.H., 2008. Safety management system of GM food, *Food Sci. Indust.* 41(2), 5-15.
- Qu, L.J., Zhang, H., Zhu, J.H., Yang, G.S., Aboul-Enein, H.Y., 2010. Rapid determination of organophosphorous pesticides in leeks by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, *Food Chem.* 122(1), 327-332.
- Tarbah, F.A., Mahler, H., Temme, O., Daldrup, T., 2001. An analytical method for the rapid screening of organophosphate pesticides in human biological samples and foodstuffs, *Forensic Science International* 121(1-2), 126-133.
- Tolosa, I., Douy, B., Carvalho, F.P., 1999. Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A.* 864(1), 121-136.
- Tomlin, C.D.S., 2006. The Pesticide Manual (14th), BCPC, Hampshire, UK, pp. 232-233, 800-801, 870-871, 881-882, 1109, 1129.
- Yang, X., Zhang, H., Liu, Y., Wang, J., Zhang, Y.C., Dong, A.J., Zhao, H.T., Sun, C.H., Cui, J., 2011. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC-MS, *Food Chem.* 127(2), 855-865.
- Zhao, Y.G., Shen, H.Y., Shi, J.W., Chen, X.H., Jin, M.C., 2011. Preparation and characterization of amino functionalized nano-composite material and its application for multi-residue analysis of pesticides in cabbage by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1218(33), 5568-5580.