

## 잔류농약 다성분 동시분석법에 관한 연구(I): GC-ECD 및 NPD를 병렬 사용한 분석

노경아 · 김진호 · 김현위 · 이윤경 · 박기문  
오투기 중앙 연구소

### Simultaneous Determination of Various Pesticides (I): Analysis by GC with ECD and NPD Dual Detectors

Kyoung-Ah Rho, Jin-Ho Kim, Hyeon-Wee Kim,  
Yoon-Kyoung Lee and Ki-Moon Park  
Ottogi Research Center

#### Abstract

A simultaneous and rapid gas chromatographic determination of organophosphorus, organo-chlorine, carbamate, and pyrethroid pesticides in polished rice was developed. The pesticides were extracted from samples with acetone by automated soxhlet apparatus and this extract was evaporated to dryness. The residue was dissolved in hexane, the solvent was applied to a Sep-Pak florisisil cartridge, was eluted with 50% ethyl acetate in n-hexane, and was injected to dual GC-ECD/NPD system. This simple method affords a high recovery of hydrophilic pesticides, allows rapid analysis, and is cheap to perform. Except for dichlorvos and captan, recoveries of 46 pesticides were over 60%.

Key words: pesticide, GC, ECD, NPD

#### 서 론

농약은 병충해를 방제하여 농산물의 증산에 큰 공헌을 하였지만 농약에 오염된 농작물이나 어패류 또는 이들을 섭취한 식용동물을 통하여 장기간에 걸쳐 인체에 흡수되면 미량이라도 만성중독을 일으킬수 있기 때문에 식품위생상 그 잔류는 대단히 큰 문제거리이다<sup>(1,2)</sup>. 1988년 농산물 25종에 대해 규제농약의 수가 16종이었던 것에 비해, 가장 최근 개정입안예고<sup>(3)</sup>로 총 규제농약 수는 203종이 되었고 규제대상 농산물의 수도 100여 가지 이상이 되었다. 따라서, 한 번의 조작으로 가능한 많은 수의 농약을 분리 정량할수 있는 잔류농약 다성분 동시분석법의 개발 확립이 절실하고, 국내외 농산물들에 잔류되어 있는 농약성분 및 함량을 알아내어 규제현황에 신속히 대처가능한 품질관리 체계를 마련하는 것이 시급하다. 우리나라의 식품안전<sup>(4)</sup>에서는 112종의 농약에 대해 각 농산물별 허용기

준 및 잔류농약 분석법을 제시하고 있다. 이들 112종의 농약에 대한 분석법은 단일과 다성분 분석법으로 되어 있으며, GC를 이용한 다성분 분석법은 유기인제(organo-phosphorus pesticides, 19종)의 경우 NPD로 검출하고, 유기염소제(organochlorine pesticides, 13종)와 카바메이트제(carbamate pesticides, 3종)는 ECD로 검출하는 것으로 구분되어져 있다. 이러한 방법을 여러 농산물에 적용하여 실험할 경우 추출 분배 정제 등 복잡한 일련의 과정들을 거치기 때문에 많은 시간과 경비가 소모되고 오차 발생요인이 커지는 단점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 미국 환경보호청(Enviromental Protection Agency) 공인 시험법 3541에 근거한 automated soxhlet 추출과정과 Sep-Pak florisisil cartridge를 이용한 정제과정으로<sup>(5,7)</sup> 우리나라 식품공전상의 복잡한 전처리법을 대신하고, GC 컬럼 하나에 전자포획 검출기(ECD)와 질소-인 검출기(NPD)를 병렬로 연결하여<sup>(8,9)</sup> 한 번의 주입으로 유기인제, 유기염소제, 카바메이트제 및 피레트로이드제(pyrethroid) 농약까지 신속하고 정확하게 검출해내는 방법을 모색하였다.

Corresponding author: Kyoung-Ah Rho, Ottogi Research Center, 166-4 Pyeongchon-dong, Dongan-gu, Anyang, Kyeonggi-do 430-070, Korea

## 재료 및 방법

### 실험재료

실험에 사용한 쌀은 충남 홍성군이 원산지로 시중에서 구입하였다. 표준물질로 사용한 48종 농약의 구입원과 순도는 Table 1과 같고 표준용액의 조제는 각 농약 25.0 mg을 단 다음 농약의 용해도에 따라 acetone, methanol, tetrahydrofuran 등에 각각 녹여 25 mL 메스 플라스크에 채웠다. 이 표준 용액을 다시 acetone으로 희석하여 일정한 농도가 되게 하여 사용하였다.

농약의 추출 및 정제 등의 용리용매로써 hexane, acetone, ethyl acetate 등은 J.T.Baker제(U.S.A.)의 잔류농약 분석용을 사용하였고, H<sub>2</sub>O는 3차 증류수를 사용하였다. 정제용 florisil Sep-Pak plus™는 Waters (U.S.A.)사의 제품을 사용하였다.

### 분석기기

GC는 Tremetrics사의 540형(U.S.A.)으로써 on-column injector를 설치 사용하였고, 검출기는 Tremetrics사의 540형 Electron capture detector(ECD)와 902형 Nitrogen phosphorus detector (NPD)를 한 컬럼에 병렬 연결하여 사용하였다. 컬럼은 Pesticide column (20 m × 0.54 mm × 0.6 μm, Alltech co.)을 사용하였다.

시료의 분쇄 및 균질화를 위해 cyclotec 1093 sample mill (Tecator co., U.S.A.)과 knifetec 1095 sample mill (Tecator)을 사용하였고, 시료 농축 장치로는 dry block bath MG-2 (Torica co., Japan)에 질소가스를 연결하여 용매를 purging하였다. 추출장치로는 soxtex system HT 1043 extraction unit(Tecator)이 사용되었고, 정제를 위한 고체상 추출 장치는 vacuum manifolds (Alltech co.)에 연결하여 사용하였다.

### 추출 및 분리

건조된 시료나 쌀과 같은 곡물시료는 시료자체로 분쇄 및 균질화가 가능하므로 1093 mill을 사용하여 분쇄하고, 회수율 실험을 위해 농약 표준품 혼합제를 첨가하였으며, 첨가한 표준품의 함량은 각 그룹별로 Table 2와 같다.

분말상태의 시료 10 g을 soxhlet 장치의 원통여지에 취하고 추출 용매 acetone 50 mL를 추출컵에 담아서 140°C에서 1시간 동안 용매와 원통여지안의 시료를 함께 끓이고, 1시간동안 추출해낸다. 용매를 휘발시키고 추출컵내의 추출물을 시료무게와 동량의 hexane으로 희석하였다.

Table 1. Purity and purchase supplier of 48 pesticides

	Pesticide	Purity (%)	Purchase Supplier
1	Aldicarb	99.00	CHEM SERVICE
2	Aldrin	99.40	CHEM SERVICE EPA
3	alpha-BHC	99.00	농약 연구소
4	Azinphos-methyl	99.10	농약 연구소
5	beta-BHC	99.00	농약 연구소
6	Captan	98.00	CHEM SERVICE
7	Chlorpyrifos	99.00	Ridel-deHaen
8	Chlorpyrifos-methyl	99.00	Ridel-deHaen
9	p,p'-DDT	99.50	EPA
10	Cyfluthrin	92.00	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
11	Cypermethrin	91.00	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
12	Diazinon	97.40	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
13	Dichlofluanid	99.70	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
14	Dichlorvos	97.60	CHEM SERVICE
15	Dieldrin	99.30	EPA
16	Dimethoate	99.00	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
17,18	Endosulfan(alpha+beta=2+1)	99.00	Ridel-deHaen
19	Endrin	99.30	EPA
20	EPN	99.00	CHEM SERVICE
21	Ethiofencarb	97.00	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
22	Ethion	98.00	CHEM SERVICE
23	Etrifos	63.00	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
24	Fenitrothion	80.00	CHEM SERVICE
25	Fenthion	97.20	EPA
26	Fenvalerate	98.00	CHEM SERVICE
27	Flunalinat	98.00	CHEM SERVICE
28	gamma-BHC	99.00	농약 연구소
29	Imazalil	97.00	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
30	Isoprocarb	99.00	CHEM SERVICE
31	lamda-Cyhalothrin	99.10	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
32	Malathion	99.00	CHEM SERVICE
33	Metalaxyl	98.20	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
34	Methidathion	99.00	CHEM SERVICE
35	Metribuzin	99.00	CHEM SERVICE
36	o,p'-DDD	99.00	EPA
37	o,p'-DDT	99.70	EPA
38	Omethoate	97.00	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
39	p,p'-DDE	99.00	EPA
40	p,p'-DDD	98.10	EPA
41	Parathion	99.90	EPA
42	Pendimethalin	98.00	CHEM SERVICE
43	Phenthoate	90.00	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
44	Pirimicarb	99.00	CHEM SERVICE
45	Pirimiphos-methyl	98.00	CHEM SERVICE
46	Procymidone	99.80	Dr. Ehrenstorfer Gmbh
47	Chinomethionat	98.00	CHEM SERVICE
48	Tetradifon	98.00	CHEM SERVICE

Hexane에 녹아있는 추출물은 농약외에도 시료내 색소 및 지방 등이 포함되어질수 있으므로 이들을 정제하기 위하여 florisil로 충전된 Sep-Pak을 5 cc 주사기와 연결후 vacuum manifolds에 장착하고, Sep-Pak을 hexane 10 mL로 세척해준 다음, 시료 0.5 mL를 주입하고 hexane 5 mL로 다시 세척하였다. 용출용매(hexane)

xane : ethyl ether=1:1) 13 mL로 잔류농약 추출물을 시험관에 수집한후, 질소로 용출용매를 제거하고 이를 hexane 0.5 mL에 재용해하여 GC로 분석하였다. GC 분석조건은 Table 3과 같다.

## 결과 및 고찰

“농산물 농약잔류 허용기준”<sup>(4)</sup>에 근거한 48 중 농약

**Table 2. Groups of pesticide standard mixture for quantitative analysis**

Group 1 (n=10)	Rt (min)	Conc (ppm)	Group 3 (n=9)	Rt (min)	Conc (ppm)
alpha-BHC	16.47	0.83	Omethoate	23.89	2.00
Diazinon	19.23	1.67	Pendimethalin	25.75	0.50
Aldrin	21.13	0.83	Procymidone	27.64	0.50
alpha-endosulfan	25.78	0.55	o,p'-DDT	29.35	0.50
p,p'-DDE	27.31	0.83	Aldicarb	15.98	2.00
Endrin	28.50	0.83	Pirimicarb	22.39	1.00
beta-endosulfan	29.83	0.28	Chlorpyrifos	23.89	0.50
p,p'-DDT	31.13	0.83	Malathion	25.14	0.50
Cypermethrin	41.47	0.83	Methidathion	28.74	0.50
Fenvalerate	43.81	0.83			

Group 2 (n=18)	Rt (min)	Conc (ppm)	Group 4 (n=11)	Rt (min)	Conc (ppm)
Dichlorvos	6.56	1.50	Metribuzin	22.88	0.50
gamma-BHC	18.44	0.25	Chinomethionat	26.82	0.50
beta-BHC	20.27	0.50	Captan	27.79	0.50
Dichlofluanid	24.61	0.50	Imazalil	28.99	2.00
Dieldrin	27.22	0.25	Cyhalothrin	36.74	0.50
o,p'-DDD	28.32	0.25	Fluvalinate	43.40	0.50
p,p'-DDD	29.97	0.50	Dimethoate	21.08	0.50
Tetradifon	36.50	0.25	Ethiofencarb	22.70	2.00
Cyfluthrin	40.77	0.50	Metalaxyl	23.88	2.00
Isoprocarb	13.78	1.50	Fenthion	25.17	0.50
Etrinfos	20.22	0.50	Parathion	25.45	0.50
Chlorpyrifos-methyl	22.08	0.50			
Pirimiphos-methyl	23.34	0.50			
Fenitrothion	24.86	0.50			
Phenthoate	27.21	0.50			
Ethion	30.96	0.50			
EPN	35.49	0.50			
Azinphos-methyl	38.42	0.50			

**Table 3. GC conditions**

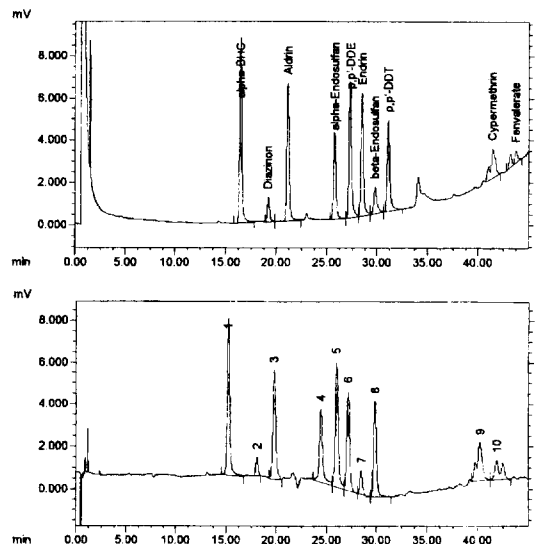
Gas chromatograph: TREMETRICS 540  
 Column: Pesticide (20 m × 0.54 mm × 0.6 μm)  
 Oven: 80°C — (4°C/min) → 260°C  
 Injection: On column capillary syringe, 1 μL  
 Detector temperature: ECD--350°C,  
 NPD--330°C  
 Carrier gas: N<sub>2</sub> -- 6 mL/min  
 Detector gas: H<sub>2</sub> -- 4 mL/min, Air -- 80 mL/min  
 Make-up gas: N<sub>2</sub> -- 26 mL/min

의 표준품을 그룹별로 분류하여 회수율 실험을 한 결과(Table 4, Fig. 1-4), 48종 농약중 aldicarb를 포함한

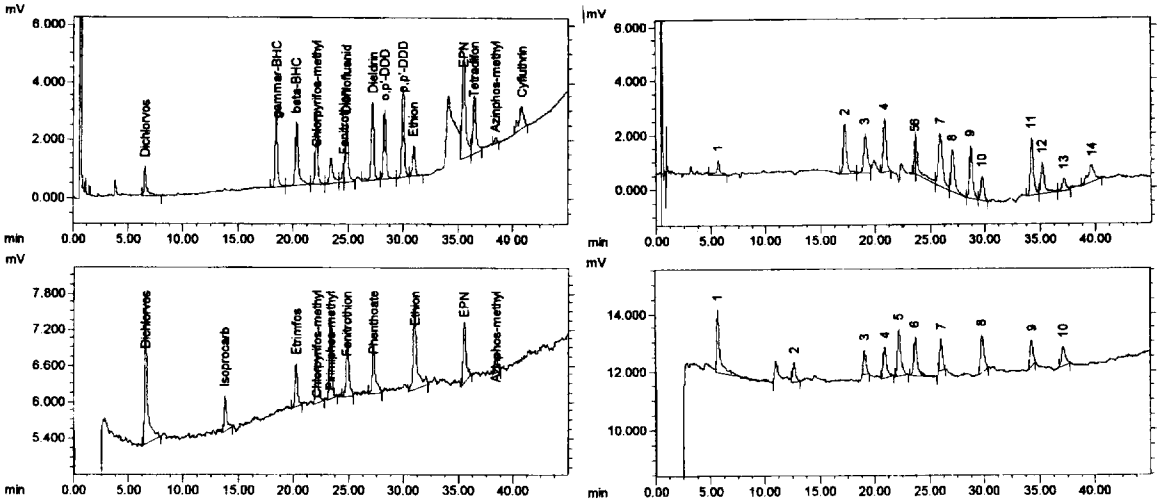
**Table 4. Pesticide recovery from polished rice sample**

Pesticides	Recovery(%) <sup>1)</sup>	Pesticides	Recovery(%) <sup>1)</sup>
1 Ald icarb	90.14 ± 6.17	25 Fenitrothion	86.70 ± 11.50
2 Aldrin	90.42 ± 5.44	26 Fenthion	92.07 ± 6.02
3 alpha-BHC	84.80 ± 2.47	27 Fenvalerate	63.10 ± 4.67
4 alpha-endosulfan	85.27 ± 8.33	28 Flunilinate	82.95 ± 10.62
5 Azinphos-methyl	95.61 ± 8.25	29 gamma-BHC	85.27 ± 8.11
6 beta-BHC	81.73 ± 10.57	30 Imazalil	75.88 ± 1.84
7 beta-endosulfan	74.98 ± 10.73	31 Isoprocarb	101.52 ± 11.40
8 Captan	2.04 ± 2.35	32 Malathion	97.30 ± 7.15
9 Chlorpyrifos	101.50 ± 5.63	33 Metalaxyl	88.16 ± 14.44
10 Chlorpyrifos-methyl	81.32 ± 9.19	34 Methidathion	104.62 ± 9.68
11 p,p'-DDT	92.36 ± 4.77	35 Metribuzin	67.35 ± 6.85
12 Cyfluthrin	80.75 ± 12.70	36 o,p'-DDD	74.56 ± 10.29
13 Cyhalothrin	94.77 ± 4.32	37 o,p'-DDT	87.50 ± 13.17
14 Cypermethrin	79.79 ± 4.59	38 Omethoate	89.41 ± 1.12
15 Diazinon	100.15 ± 8.77	39 p,p'-DDD	73.10 ± 12.38
16 Dichlofluanid	66.70 ± 6.48	40 p,p'-DDE	87.99 ± 3.68
17 Dichlorvos	53.94 ± 1.35	41 Parathion	90.89 ± 14.02
18 Dieldrin	86.95 ± 9.33	42 Pendimethalin	84.14 ± 5.44
19 Dimethoate	93.46 ± 13.02	43 Phenthoate	99.82 ± 9.53
20 Endrin	89.12 ± 3.53	44 Pirimicarb	92.83 ± 9.96
21 EPN	93.22 ± 14.15	45 Pirimiphos-methyl	98.56 ± 6.26
22 Ethiofencarb	85.73 ± 9.59	46 Procymidone	82.71 ± 11.96
23 Ethion	93.93 ± 9.87	47 Chinomethionat	77.35 ± 2.81
24 Etrinfos	102.12 ± 8.11	48 Tetradifon	87.47 ± 6.37

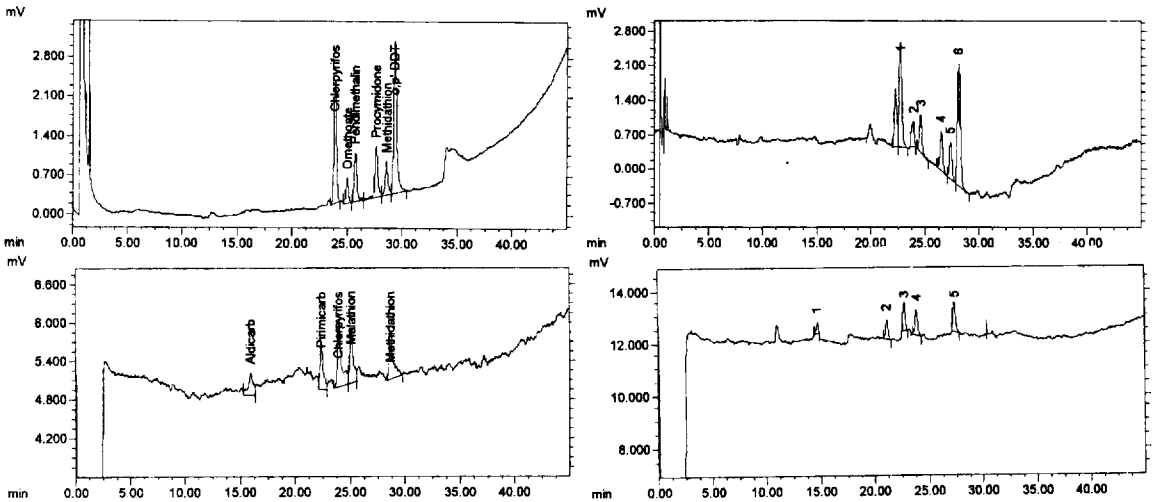
1) Average ± standard deviation of 5 determinations.



**Fig. 1. Group 1 standard pesticide (upper) and fortified rice (lower) chromatogram by ECD. 1: alpha-BHC, 2: Diazinon, 3: Aldrin, 4: alpha-Endosulfan, 5: p,p'-DDE, 6: Endrin, 7: beta-Endosulfan, 8: p,p'-DDT, 9: Cypermethrin, 10: Fenvalerate.**



**Fig. 2. Group 2 standard pesticide (left) and fortified rice (right) chromatogram by ECD (upper)/NPD (lower) :** <ECD> 1: Dichlorvos, 2: gamma-BHC, 3: beta-BHC, 4: Chlorpyrifos-methyl, 5: Fenitrothion, 6: Dichlofluanid, 7: Dieldrin, 8: o,p'-DDD, 9: p,p'-DDD, 10: Ethion, 11: EPN, 12: Tetradifon, 13: Azinphos-methyl, 14: Cyfluthrin, <NPD> 1: Dichlorvos, 2: Isoprocab, 3: Etrimfos, 4: Chlorpyrifos-methyl, 5: Pirimiphos-methyl, 6: Fenitrothion, 7: Phenthoate, 8: Ethion, 9: EPN, 10: Azinphos-methyl.



**Fig. 3. Group 3 standard pesticide (left) and fortified rice (right) chromatogram by ECD (upper)/NPD (lower) :** <ECD> 1: Chlorpyrifos, 2: Omethoate, 3: Pendimethalin, 4: Procymidone, 5: Methidathion, 6: o,p'-DDT <NPD> 1: Aldicarb, 2: Pirimicarb, 3: Chlorpyrifos, 4: Malathion, 5: Methidathion,

43종 농약의 회수율은 70%이상으로 나타났고, 그외 dichlofluanid, fenvalerate, metribuzin, dichlorvos는 각각 66.7, 63.1, 67.4, 53.9%의 회수율을 보였다. 한편, 유기염소계 농약인 captan은 2% 내외의 낮은 회수율을 보였는데, 이는 captan의 N-S결합이 본 연구의 전처리 과정에서 시료내 SH 화합물과 반응하여 쉽게 끊어지므로서 분해 소실된 것이 아닌가 생각된다. 5회 반복된 실험치 간의 표준편차는 1.12~14.44의 범위로

나타나 비교적 양호한 재현성을 나타내었다. 본 실험의 시료인 쌀의 경우 회수율 실험에 사용한 농약 48종은 검출되지 않았다.

따라서, 본 연구의 자동 soxhlet 추출, Sep-Pak florisisil 정제 및 NPD-ECD 병렬 연결 다성분 동시 분석법은 간단한 전처리 과정과 한 번의 주입으로 유기인제, 유기염소계, 카바메이트계 및 피레스로이드계 농약까지 정량검출할 수 있는 신속하고 정확한 방법으

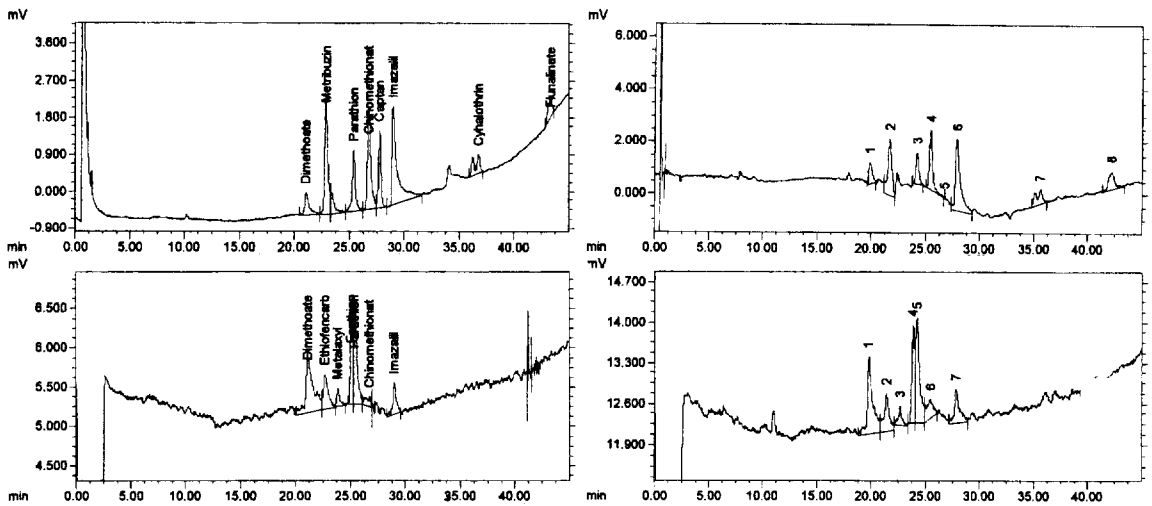


Fig. 4. Group 4 standard pesticide (left) and fortified rice (right) chromatogram by ECD (upper)/NPD (lower) : <ECD> 1: Dimethoate, 2: Metribuzin, 3: Parathion, 4: Chinomethionat, 5: Captan, 6: Imazalil, 7: Cyhalothrin, 8: Fluvalinate, <NPD> 1: Dimethoate, 2: Ethiofencarb, 3: Metalaxyl, 4: Fenthion, 5: Parathion, 6: Chinomethionat, 7: Imazalil.

로 기대된다. 차후 더 많은 종류의 농약에 대한 다성분 동시 분석법의 개발이 요구되며, 질량검출기를 이용한 정성 및 정량법의 동시 분석법의 연구도 필요하다.

## 요 약

유기인제, 유기염소제, 카바메이트제 및 피레쓰로이드계 농약을 한 번의 전처리와 주입으로 동시에 분석할 수 있는 실험법을 연구하였다. 자동 soxhlet 추출 장치로 쌀시료로부터 농약을 추출해내고, 이 추출물의 용매를 증발시킨 후 hexane에 재용해하고 Sep-Pak florisil cartridge를 이용한 고체상 추출법으로 정제하였다. Soxhlet 추출의 용매는 acetone을 사용하였고, 정제시의 용출용매로는 ethyl acetate : n-hexane (1:1) 혼합 용매를 사용하였다. 이와 같은 전처리 과정을 거친 시료액을 GC에 주입하고, 하나의 칼럼에 병렬로 연결된 ECD와 NPD를 통해 검출하였다. ECD를 통해서 유기염소제와 피레쓰로이드계 농약들이 검출되고, NPD를 통해서 유기인제와 카바메이트계 농약이 선택적으로 동시에 검출되어진다. 이 분석법으로 쌀시료에 대해 5회의 회수를 실험을 하였을 때 dichlorvos와 captan을 제외한 46종 농약이 60% 이상의 회수율을 나타내었고, 5회 반복된 실험치 간의 표준편차는 1.12~14.44의 범위로 나타나 비교적 양호한 재현성을 보였다.

## 문 헌

1. 이서래 : 식품의 안정성 연구. 이화여대 출판부, 제2장 (1993)
2. 이미경, 이서래 : 한국 식품중 잔류농약의 종양유발성 평가. 한국식품과학회지, 27(6), 871 (1995)
3. 보건 복지부 공고 제 1996-70호 : 식품 및 식품첨가물 기준규격 개정(안) 입안예고 (1996)
4. 한국식품공업협회 : 식품공전. 남형문화, p.39 p.743 (1995)
5. Miyata M., Kamakura K., Narita M., Hirahara Y., Okamoto K., Hasegawa M., Koiguchi S., Miyoshi T., Yamana T., Tonogai Y.: Studies on systematic determination of organophosphorus, carbamate, organochlorine and pyrethroid pesticides in polished rice by gas chromatography. 食衛誌, 35(3), 276 (1993)
6. Takahashi K., Ishii R., Iijima M., Hoshino Y.: Studies on analysis of organophosphorus, pyrethroid and organonitrogen pesticides in vegetables and fruits. 食衛誌, 36(5), 607 (1995)
7. Itoyama T., Sekiguchi Y., Koiguchi S., Hirayama Y., Ohta M., Kimura M., Miyoshi T., Nnrita M., Hasegawa M., Miyata M., Kamkura K., Maeda K., Yamada T., Tonogai Y.: Simple and rapid systematic determination of various pesticides in brown rice by gas chromatography. 食衛誌, 36(4), 516 (1995)
8. 윤치호 : 병렬 ECD와 NPD를 사용한 GC로부터 다성분 잔류농약 동시분석법. 경기대학교 석사 학위논문 (1996)
9. 김택재, 김영만, 이재성, 어연우, 김은혜 : 다성분 잔류농약 동시분석법에 관한 연구(3차). KAIST 연구보고서 (1989)

(1997년 2월 1일 접수)