

Gas chromatograph-mass selective detector를 이용한 식육 중 잔류농약의 동시분석

홍인석¹, 최윤화, 권택부, 이정학

서울특별시 보건환경연구원
(접수 2005. 8. 23. 게재승인 2005. 9. 23)

Simultaneous detection method for pesticide residues in meat by gas chromatograph-mass selective detector

In-Suk Hong¹, Yoon-Hwa Choi, Taek-Boo Kweon, Jung-Hark Lee

Seoul Metropolitan Health & Environment Research Institute, Seoul, 137-130, Korea
(Received 23 August 2005, accepted in revised form 23 September 2005)

Abstract

This study was conducted to investigate the extraction method for the determination of organochlorine, organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticide residues in beef fat by gas chromatography-mass selective detector(GC-MSD). Twenty one pesticide residues in fat were determined using a simple and rapid procedure based on solid-phase extraction (SPE) clean-up cartridges with octadecyl (C₁₈)-bonded porous silica, florisil, 10% deactivated florisil, a tandem C₁₈ and florisil and a tandem C₁₈ and 10% deactivated florisil. Solvent-solvent extraction using acetonitrile was not satisfied to eliminate fat interference for pesticide residue analysis by GC-MSD, and the recoveries of the method in fat ranged from 16.2 to 57.3% except DDT(83.2%). The recoveries of SPE methods using a tandem C₁₈ and Florisil was 59.6~123.8% except fenitrothion(135.2%), the SPE method was verified the satisfactory performance of pre-treatment for pesticide residues analysis in fat by GC-MSD. The efficiency of florisil deactivated with 10% water has been not proved significantly on recoveries of pesticide residues in fat.

Key words : GC-MSD, Pesticide residue analysis, Solid phase extraction

¹Corresponding author

Phone : +82-2-570-3435, Fax : +82-2-570-3043

E-mail : ishong@seoul.go.kr

서 론

유해 농·축산물 차단을 통한 시민들의 안전한 식품에 대한 안전성 확보뿐만 아니라 국제적인 통상에 있어서도 농약 등 잔류물질에 대한 신속하고도 정확한 평가의 필요가 있으며, 이를 위한 신속한 다중검사기법의 연구개발은 그 중요도를 더해가고 있다¹⁻⁴⁾.

축산물에 대한 잔류농약에 대하여 우리나라에서도 1995년부터 유기염소계, 유기인계, 카바메이트계 총 16종에 대한 기준을 설정한 이후로 점진적인 보완을 통하여 2004년 현재 피레스로이드계 농약 등을 포함하여 총 87종의 농약에 대한 기준을 설정하고 있다²⁾.

농약잔류분석에 있어서 mass selective detector (MSD)는 높은 정성능력을 가지고 있어 과거에는 검출농약의 확인용으로만 주로 사용되었으나 가격의 저하와 기기성능의 발달, 분리능이 우수한 컬럼의 개발 등과 아울러 대부분의 농약 종들을 검출할 수 있는 범용성과 높은 정성능력의 장점을 이용하여 신속다중분석용으로 이용하려는 다수의 분석방법들이 국내·외적으로 보고되어지고 있다⁵⁾.

식육에 있어서의 잔류농약의 동시분석법에 대한 연구는 축산물 교역량이 많은 호주와 미국 및 EU 등지에서 주로 보고되고 있으며, 국내에서도 최근의 박 등¹⁾이 연구 보고한 바 있지만 대부분이 GC-ECD와 FPD, NPD를 이용한 분석방법이며 GC-MSD를 이용한 분석보고는 극히 미미한 편이며 국내에서는 아직까지 보고된 바가 없다.

농림부의 식육중잔류물질검사요령에 따르면 유기염소계, 유기인계 그리고 카바메이트계 농약의 분석은 축적함량이 상대적으로 높은 지방에서 추출분석하게 되어있는데³⁾, 지방의 간섭을 줄이고 농약을 선택적으로 추출할 수 있는 전처리 방법이 분석법에 개발에 있어서 가장 중요한 관건으로 되어있

다. 신속한 분석을 위한 스크리닝 분석방법에 있어서 1990년대 이후 소량의 시료와 용매를 이용한 다양한 SPE를 이용한 전처리 방법들이 보고되어지고 있다⁶⁻⁹⁾.

식육중의 잔류농약분석에 있어서 오인으로 인한 생산자의 피해를 최소화하고 정확한 확인을 위해서 GC-MSD 등의 추가확인 분석이 필요하며, 또 신속한 스크리닝분석을 위한 SPE 전처리방법 등의 연구가 필요하나 이에 대한 국내의 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구는 식육 및 지방 중의 잔류농약 분석방법에서 효과가 있는 것으로 연구 보고된 SPE 전처리 방법들과 식품공전상의 액-액 분배법을 비교, 검토하여 GC-MSD를 이용한 식육 중의 잔류농약 동시분석방법을 개발하기 위한 목적으로 수행하였다.

재료 및 방법

공시재료

서울시 소재 도축장에서 갓 도축한 소의 지방을 200g씩 바로 채취하여 냉장보관하며 7일 이내에 분석시료로 사용하였다.

시약 및 기구

농약표준품 : 본 시험을 위하여 aldrin, α -BHC, β -BHC, γ -BHC, endrin, chlordane, fenitrothion, dimethipin, ethion, chinomethionate, chlorfenvinfos, δ -BHC, 4,4-DDT, 4,4-DDD, 4,4-DDE, α -endosulfan, β -endosulfan 등은 Chem Service (USA)로부터 dieldrin, 2,4-DDT, chlorpyrifos, chlorpyrifos-CH₃, propiconazole, triadimefon, deltamethrin, fenvalerate, permethrin은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany)로부터 cypermethrin, heptachlor는 Riedel-de Haen (Germany)로부터 endosulfan-sulfate는 Wako Pure Chemical (Japan)로부터 구입한 것을 각각

사용하였으며 순도는 모두 98% 이상이였다.

시약 및 SPE : 추출과 정제에 사용된 petroleum ether, acetonitrile, ethyl ether, hexane, acetone 등의 유기용매는 잔류농약분석용 (Wako Pure Chemical, Japan)을 사용하였으며, activated florisil (60~100 mesh, J.T. Baker, USA), activated carbon (Aldrich Chemical, USA), cellulose (Sigma, USA)와 NaCl, Na₂SO₄ 등의 기타 시약들은 모두 특급을 사용하였다. SPE는 DSC-18 (6 ml tube, 1000 mg, packard with reversed phase C₁₈ bonded to silica, Supelco, USA), LC-florisil (6 ml tube, 1000 mg, Supelco),

reservoirs (8 ml tube with 20 µm frits, Altech, USA) and SPE cartridges connector (Waters, USA) 등이 사용되었다.

분석기기 : 농약분석을 위하여 GC-Mass Spectrometer (Hewlett Packed 5972A, USA), GC-ECD & NPD (4890 system, Hewlett Packed, USA), 질소농축기 (Organomation Associates, USA), 진공펌프 (Waters, USA)와 SPE vacuum manifold (Supelco, USA)와 Water bath 등을 사용하였으며 잔류농약의 분석 및 정성확인을 위한 분석기기의 조건은 Table 1과 2와 같다.

Table 1. Analytical condition of GC-NPD, ECD for pesticides

Analytical condition	
Instrument	GC-NPD, ECD 4890 (Hewlett Packed, USA)
Column	HP-5 MS column (30 m × 250 µm ID × 0.25 µm, J & W Co., USA)
Oven temp.	60°C (1 min) -15°C/min - 150°C (1 min) -10°C/min-210°C (1 min) - 5°C/min-280°C (15 mins)
Injector temp.	230°C
Detector temp.	290°C
Gas flow	N ₂ (1 ml/min)

실험방법

소의 지방을 Beaker에 담아 50~80°C의 수욕상에서 녹인 지방을 50°C의 수욕상에 정치하며 이 지방을 SPE 전처리법으로 추출하고 정제효율의 비교 및 회수율실험에 사용하였다.

액-액 분배법 : 식품공전의 농약잔류시험법에 따라 Fig 1과 같이 지방시료 3g에 석유에테르를 15 ml 넣어 용해한 뒤 석유에테르 포화 아세토니트릴 30 ml로 2회 추출하고

이를 물 650 ml 와 포화석염수 40 ml로 옮긴 뒤 100 ml의 석유에테르로 다시 2회 추출하였다. 석유에테르 층을 물로 2회 세척한 뒤 무수황산나트륨을 통과시켜 수분을 제거하고, florisil 10g과 활성탄 및 미결정 셀룰로오스분말 (1 : 10) 2g, 무수황산나트륨 8g을 넣은 뒤 헥산으로 활성화시킨 안지름 15 x 300 mm 유리컬럼에 loading시키고 100 ml의 40% 헥산 함유 벤젠과 20% 헥산 함유 에테르로 용출하여 농축하고, 이를 hexane 1 ml로 정확히 녹여 시험용액으로 하였다.

Table 2. Analytical condition of GC-MS for pesticides

	Analytical condition
Instrument	GC-MSD 5972A (Hewlett Packard, USA)
Column	HP-5 MS column (30 m × 250 μm ID × 0.25 μm, J & W Co, USA)
Injector temp.	230°C
Detector temp.	280°C
Oven temp.	60°C (1 min) - 15°C/min - 150°C (1 min) -10°C/min - 210°C (1 min) - 5°C/min - 280°C (15 mins)
Gas flow	He (1 ml/min)
Ion source temp.	180°C
Transfer line temp.	280°C
Ion mode	Positive EI
Multiflier	1518
Injection mode	CT splitless

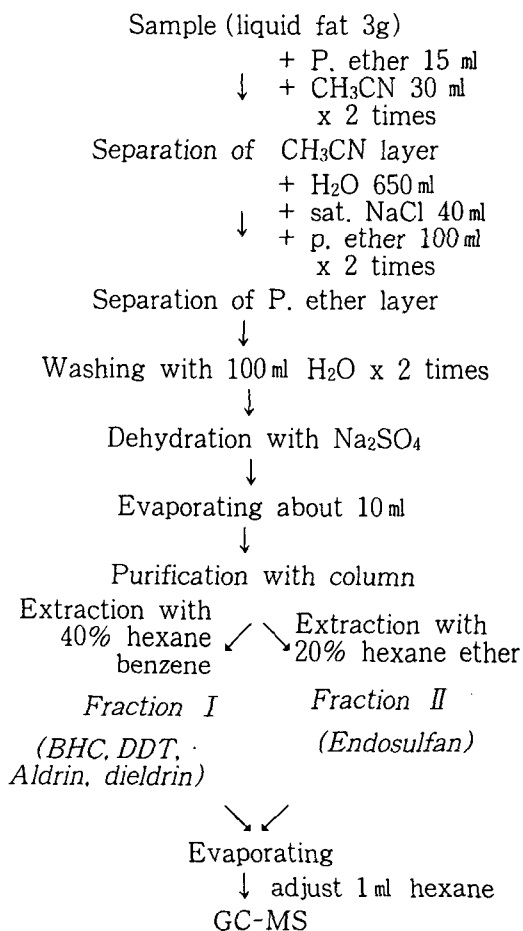


Fig 1. Flow diagram of solvent-solvent extraction method for analysis of pesticides

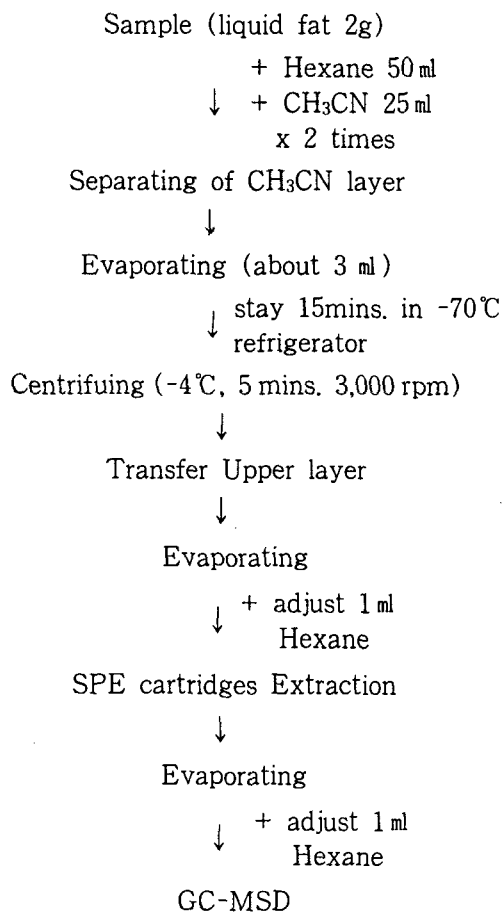


Fig 2. Flow diagram of solid phase extraction method for analysis of pesticides.

SPE를 이용한 전처리법 : SPE를 이용한 정제과정 전에 과량의 지방성분을 제거하기 위하여 국립수의과학검역원에서 사용하는 추출정제방법 (Australia Queensland Ananimal Research Institute Method)을 사용하여 Fig 2와 같이 전처리하였다. 2g의 지방을 50 ml 헥산에 용해시키고, 25 ml의 아세토니트릴로 2회 추출하여 농축하고(약 3ml) -70℃ 냉동고에서 15분간 얼리고 4℃에서 3,000rpm으로 5분간 원심분리로 지방분을 제거하였다. 상층의 아세토니트릴액을 농축한 뒤 헥산 1 ml로 녹이고, 이를 각각의 SPE cartridge에 옮기고, Table 3의 유출용매로 SPE vaccum manifold를 이용하여 음압하에서 2~3 drop/sec의 유속으로 유출한 뒤

농축시키고 헥산 1 ml로 정확히 녹여 GC-MSD로 분석하였다.

액-액 분배법과 SPE 전처리방법에 따른 회수율실험 : 소의 지방에 Aldrin의 21종의 농약을 각각 2~10 µg/g 수준으로 첨가하고 식품공전의 액-액분배법과 C₁₈ 및 florisil을 이용한 수종의 SPE 방법들을 이용하여 전처리한 후 GC-MSD로 분석하여 전처리방법별 농약의 회수율 비교실험을 하였다.

SPE 정제를 위한 충전제 및 용출용매의 조건은 식육 중 농약의 추출·정제시에 우수하다고 연구 보고된 정제방법들을 선정하여 비교하였으며, 본 실험에서 사용된 SPE들의 특성과 추출용매의 조건들은 Table 3과 같다.

Table 3. The SPE cartridges and their operation conditions used in this study

Cartridge types	Component	Capacity	Conditioning	Elaents
C ₁₈	Octadecyl-bonded porous silica	1000mg / 6 ml	6 ml Petroleum ether, 6 ml Acetonitrile	6 ml Acetonitrile
Florisil	Magnesium silicate	1000mg / 6 ml	6 ml Acetonitrile, 6 ml Petroleum ether + ethyl ether(95+5)	12 ml Petroleum ether + ethyl ether (95+5)
10% Deactivated florisil I	Florisil+H ₂ O (9+1)	1000mg / 6 ml	6 ml Acetonitrile, 6 ml Hexane + ethyl ether(50+50)	3 ml Hexane + ethyl ether(50+50)
10% Deactivated florisil II	Florisil+H ₂ O (9+1)	1000mg / 6 ml	6 ml Acetonitrile, 6 ml Hexane + ethyl ether(90+10)	12 ml Hexane + ethyl ether(90+10)
C ₁₈ + Florisil	C ₁₈ + Florisil (Tandem)	each 1000mg / 6 ml	6 ml Petroleum ether, 6 ml Acetonitrile	12 ml Acetonitrile
C ₁₈ + 10% Deactivated florisil	C ₁₈ + 10% Deactivated florisil(Tandem)	each 1000mg / 6 ml	6 ml Petroleum ether, 6 ml Acetonitrile	12 ml Acetonitrile

결과 및 고찰

농약들의 GC-MSD상에서 분석 RT 및 농약별 SIM 분석대상 ion 선정

GC-MSD를 이용하여 농약성분을 분석한 결과 각각의 농약성분의 머무름 시간 (retention time)들과 SIM 분석을 위한 target 이온과 확인을 위해 선정된 fragment 이온들은 Table 4와 같다. BHC와 DDT, endosulfan 들에는 여러 가지 구조 이성질체들이 존재하는데, 현재 식품공전상에서 합계

로 기준 설정된 이성질체들을 대상으로 하였다.

21종의 혼합 표준품에 대한 GC-MSD의 scan mode 상의 분석 chromatogram은 Fig 3과 같은데 단순구조의 화학적으로 안정한 유기염소계 계열이 농도대비 큰 peak 감도로 나타난 반면에 피레스로이드계는 여러 가지의 이성질체로 peak가 나뉘는 특성을 보여 농도에 대비 상대적으로 감도가 낮게 나타났다. 여러 가지 이성질체에 대한 peak 중 다른 peak와의 RT가 겹치지 않고 감도가 양호한 한개의 peak를 선택하여 정량비교에 사용하였다.

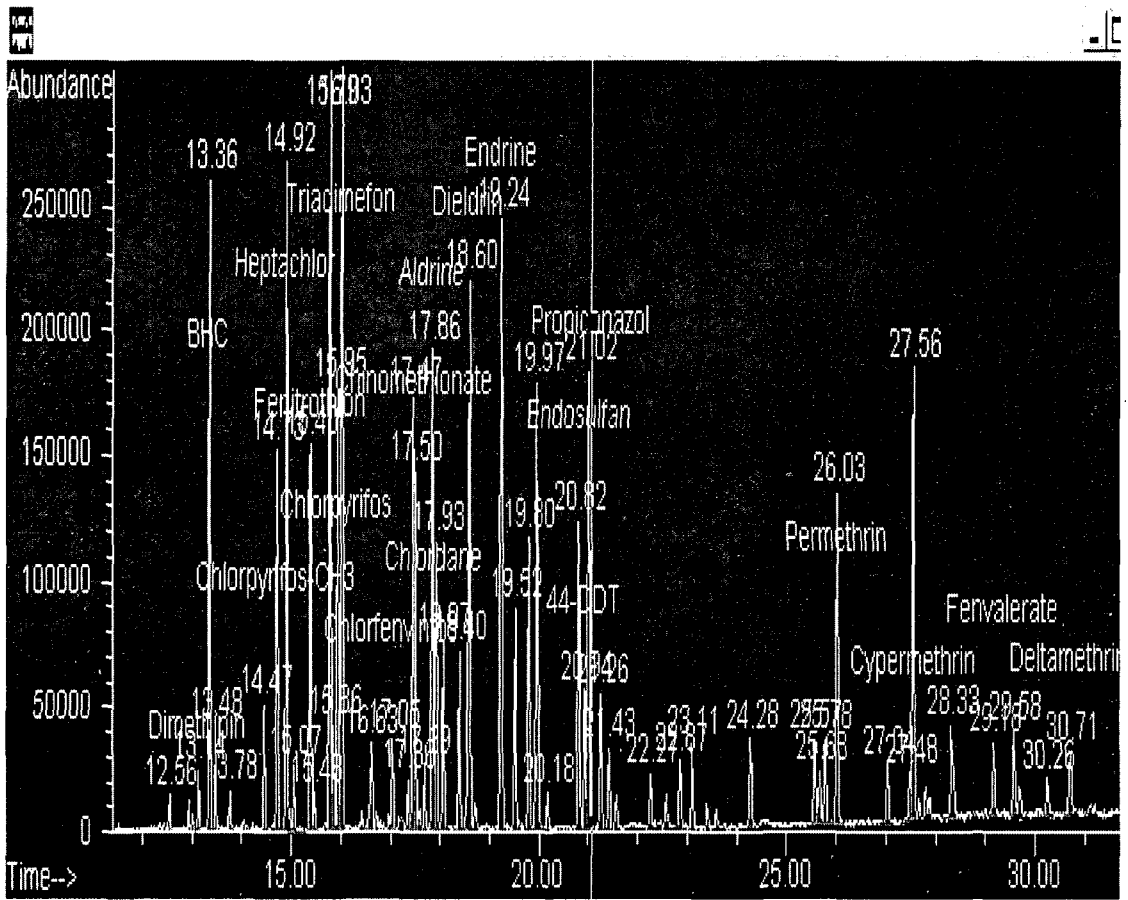


Fig 3. Chromatograms of analytical pesticides on scan mode by GC-MSD

Table 4. Retention time, target and confirm ions monitored of pesticides on GC-MSD

Pesticides	Formular	M.W.	R.T.	Target ion	Confirm ion
α -BHC	C ₆ H ₆ Cl ₆	287.86	12.72	181	219, 111, 145
Dimethipin	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	210.00	13.14	54	59, 118, 76
β -BHC	C ₆ H ₆ Cl ₆	287.86	13.22	183	109, 219, 145
γ -BHC	C ₆ H ₆ Cl ₆	287.86	13.36	183	219, 111, 77
δ -BHC	C ₆ H ₆ Cl ₆	287.86	13.45	219	181, 109, 145
Chlorpyrifos-methyl	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS	320.90	14.76	286	125, 79, 93
Heptachlor	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	369.82	14.92	100	272, 65, 237
Fenitrothion	C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS	277.02	15.40	277	260, 125, 109
Aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	361.88	15.79	66	263, 79, 91
Chlorpyrifos	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	348.93	15.95	197	314, 97, 258
Triadimefon	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	293.09	16.02	57	208, 85, 128
Chlorfenvinphos	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	357.97	17.05	267	81, 109, 323
Chinomethionate	C ₁₀ H ₆ N ₂ OS ₂	233.99	17.47	206	234, 116, 148
α -Endosulfan	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	403.82	17.73	195	241, 207, 160
Chlordane	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	409.80	17.93	373	375, 377, 237
Dieldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	377.87	18.60	79	263, 277, 108
DDT(4,4DDE)	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	315.94	18.82	246	176, 318, 105
Endrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	377.87	19.24	81	263, 67, 53
β -Endosulfan	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	403.82	19.52	197	207, 237, 159
DDT(4,4DDD)	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	315.94	19.69	235	165, 199, 264
DDT(2,4DDT)	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	351.91	19.80	235	165, 199, 354
Ethion	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄	383.99	19.97	231	97, 125, 384
Propiconazole	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	341.07	21.02	173	69, 259, 191
Endosulfan sulfate	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	419.81	20.84	272	229, 239, 387
DDT(4,4DDT)	C ₁₄ H ₆ Cl ₅	351.91	20.94	235	165, 75, 251
Permethrin	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	390.08	26.03	183	163, 127, 91
Cypermethrin	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	415.07	27.56	163	181, 209, 91
Fenvalerate	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃	419.13	29.58	125	167, 225, 181
Deltamethrin	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃	502.97	30.71	253	181, 209, 77

전처리 방법에 따른 회수율 비교

Doong 등⁸⁾은 지방식품중의 유기염소계 농약분석을 위한 SPE cartridge 비교실험에서 Alumina-N과 C₁₈보다 florisil이 petroleum + ethyl ether (95+5)용출시에 가장 우수하

였다고 보고하였으며, Sun 등⁶⁾은 C₁₈과 florisil을 tandem 방식으로 결합한 뒤 acetonitrile로 유출하여 지방중의 GC-FPD, ECD를 이용한 농약 다성분 분석법을 보고하였다. Australia의 퀸스랜드 Ananimal Research Institute 에서는 10% deactivated

florisil을 hexane/ether ether (50 : 50, v/v) 으로 유출하는 방법을 이용하고 있으며, 이 방법은 국내 수의과학검역원에서도 잔류물질분석교육에서 추천하고 있다. 국내에서는 박 등¹⁾이 Sweep co-distillation 장치와 deactivated florisil을 이용한 지방 중 염소계 농약 추출실험에서 추출용매의 조성이 hexane과 ether의 9 : 1비가 가장 우수하였다고 보고하였다. 최근의 실험에서는 C₁₈과 florisil을 직렬방식으로 병행하거나 추출 시

에 한쪽을 첨가하는 방법을 시도하고 있는 경향이^{6,9,10)}다.

본 실험에서는 식육 중 농약의 추출·정제시에 우수하다고 실험 보고된 SPE들을 GC/MSD 분석을 위한 전처리과정에 도입하고자 비교분석하였으며, 지방시료에 각각 2 ~ 15 ppm 수준으로 21종의 농약 표준품을 첨가하고, 식품공전의 액-액 분배법과 SPE 전처리 방법들을 이용하여 회수율을 실험한 결과는 Table 5와 같다.

Table 5. Recoveries of pesticides in beef fat by various extraction methods

Pesticides	Solvent-solvent	Solid- phase extraction (SPE)					
		C ₁₈	Florisil	10% Deactivated florisil I	10% Deactivated florisil II	C ₁₈ + Florisil	C ₁₈ + 10% deactivated florisil
Dimethipin	22.5	105.1	4.0	0.0	0.0	75.0	95.1
BHC	33.3	81.7	85.7	86.7	89.6	91.6	93.6
Chlorpyrifos-CH ₃	29.6	85.8	84.4	52.3	84.4	92.5	97.8
Heptachlor	57.3	62.3	63.3	64.3	66.2	68.2	68.2
Fenitrothion	28.2	96.7	52.0	104.0	112.3	123.8	135.2
Aldrin	50.8	69.9	77.3	73.6	78.5	71.1	73.6
Chlorpyrifos	42.3	88.2	99.8	79.9	109.8	114.8	121.5
Triadimefon	31.3	81.7	0.0	0.0	0.0	115.2	120.3
Chlorfenvinfos	26.9	112.6	0.0	0.0	0.0	114.1	117.0
Chinomethionate	16.2	74.6	67.8	58.8	63.3	75.7	81.4
Chlordane	21.7	54.3	32.2	56.4	59.9	59.6	61.1
Dieldrin	23.8	61.3	63.7	61.3	66.1	67.3	69.7
Endrin	29.7	67.0	57.4	59.1	60.9	72.2	74.8
Endosulfan	22.0	72.8	7.3	14.6	9.4	77.0	80.1
Ethion	23.9	94.2	101.3	99.6	106.7	113.8	119.1
DDT	83.2	78.6	81.2	55.8	60.9	83.7	83.7
Propiconazole	20.3	78.5	0.0	0.0	0.0	121.8	120.2
Permethrin	45.8	77.9	71.8	71.8	85.5	91.6	96.2
Cypermethrin	54.2	154.6	75.1	99.7	106.9	108.3	89.6
Fenvalerate	26.7	59.9	40.6	87.3	71.1	106.6	112.7
Deltamethrin	33.5	109.6	50.8	103.3	103.7	87.0	93.9

식품공전의 액-액 분배법을 이용한 실험의 회수율은 DDT는 83.2%로 가장 높게 나타났으며 그 밖의 농약성분은 16.2~57.3%로서 매우 저조한 값을 나타내었는데, 이는 액-액 분배법으로는 지방을 충분히 제거할 수 없었기 때문에 지방성분의 간섭에 의해 회수율이 낮게 나타난 것으로 사료된다.

GC를 이용한 동시 다성분분석을 위해서는 미세한 직경을 가진 30 m의 긴 capillary column을 주로 이용하게 되는데 지방이 많은 시료를 공전법상의 액-액 분배법을 응용할 경우에는 지방오염으로 인한 baseline의 noise가 증가되어 적합하지 못한 것으로 판단되었다.

따라서 지방 중의 잔류농약분석시 지방의 영향을 배제하기 위해서는 시료의 양을 0.5g 이하로 줄이거나 아니면 추출용매와 지방의 혼합액을 -70°C 이하로 15분 정도 냉동시킨 뒤 원심분리로 지방을 제거하는 것이 필요하였다.

Florisil (SPE)를 이용한 회수율 실험결과 endosulfan을 제외한 유기염소계농약의 경우에는 32.2~85.7%의 회수율을 보였으나 dimethipin, triadimefon, chlorfenvinfos, propiconazole에서는 회수율이 매우 저조하였다. 반면에 C₁₈의 경우는 cypermethrin (154.6%)을 제외하면 모든 농약에서 54.3~112.6%의 양호한 회수율을 나타내어 C₁₈이 florisil 보다 우수한 것으로 나타났다. 그러나 SPE 정제에서는 florisil과 C₁₈의 고정상만의 특성이 아닌 추출용매의 종류와 양에 대한 차이도 크게 영향을 미칠 수 있으므로 차후 용매특성에 대한 회수율 시험의 추가 연구가 필요하다고 사료된다.

Florisil에 농약에 대한 흡착활성도를 줄이기 위하여 수분을 10% 첨가한 경우와 활성화된 florisil과의 회수율 비교시험에서 전자의 경우가 다수의 농약에서 보다 높은 회수율을 보였지만 일부 농약들에서는 후자가 높은 회수율을 나타내는 경우도 있어 두 시험 방법간에 회수율의 우수성을 평가하기가 곤란하였는데, 박 등¹⁾은 Sweep co-distillation을

이용한 전처리방법¹¹⁾에서 활성 florisil 에 수분의 흡착으로 강한 결합력을 줄이는 것이 농약의 추출에 도움이 되며, 3~5%의 수분 첨가가 가장 효과적이었다고 보고한 바가 있어 florisil의 비활성화 정도에 대한 비교실험은 추출용매의 조정과 병행하여 보완할 필요가 있다고 생각된다.

Florisil과 C₁₈을 직렬로 연결하고 12 ml acetonitrile로 추출 정제한 회수율 시험에서는 fenitrothion (135.2%)외에 모든 농약에서 59.6~123.8%로서 가장 양호한 회수율을 나타내어 GC-MSD 분석을 위한 전처리 방법으로는 가장 적합한 것으로 나타났다.

결론

현재 축산물 중 규제대상으로 설정되어 있는 농약 중에서 GC로 분석이 가능한 유기인계, 유기염소계 및 피레스로이드계 농약 21종을 대상으로 하여 GC-MSD를 이용한 신속다중분석법을 개발하고자 지방의 제거 효과가 우수하다고 보고된 SPE 전처리방법들과 우리나라의 식품공전상의 방법을 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

식품공전의 acetonitrile을 이용한 액-액 분배법은 지방을 제거하는 효과가 저조하였고, GC-MSD를 이용한 농약의 동시분석시 회수율의 저하와 baseline noise의 상승을 야기하여 DDT(83.2%)를 제외하면 대부분의 농약에서 16.2~57.3%의 저조한 회수율을 나타내었다.

추출액에서 지방을 냉동처리로 제거한 뒤 SPE를 통과시키고 회수율을 시험한 결과 C₁₈은 florisil에 비하여 양호한 회수율을 보였으며, activated florisil과 10% deactivated florisil과의 회수율 비교실험에서는 일부 농약에서 10% deactivated florisil이 우수한 것으로 나타났다. C₁₈과 florisil를 직렬로 결합한 경우에는 fenitrothion (135.2%)을 제외하면 59.6~123.8%로서 전 농약종에 대하여

가장 양호한 회수율을 나타내었다.

따라서 지방시료 중의 잔류농약을 GC-MSD를 이용하여 동시분석하기 위한 SPE 전처리방법으로는 C₁₈과 florisil SPE cartridge를 직렬로 결합하고 12 ml 아세트나이트릴로 용출하는 방법이 가장 적합한 것으로 평가되었다.

참고문헌

1. 박준조, 김정임, 김재관 등. 1996. 식육중 잔류농약추출방법과 잔류량에 관한 연구. *수의공중보건학회지* 20(3) : 231~240.
2. 식품의약품안전청. 2004. 식품공전 : 954~961.
3. 농림부. 2003. 식육중잔류물질검사요령 및 식육중미생물검사요령: 농림부고시 제 2003-27호 : 5~15.
4. Vazquez ml, Langure A, Orantes C, et al. 1999. Incidence of pesticide residues in adipose tissue of beef, pork and poultry from plants located in Northwestern Mexico. *J Muscle Foods* 10(4) : 295~303.
5. Argauer RJ, Lehotay SJ, Brown RT. 1997. Determining lipophilic pyrethroids and chlorinated hydrocarbons in fortified ground beef using ion-trap mass spectrometry. *J Agri Food Chem* 45(10) : 3936~3939.
6. Sun F, Lin FY, Wong S. 2003. The screening of organophosphorus, organochlorine and synthetic pyrethroid pesticides residues in beef fat by tandem solid-phase extraction technique. *J Food Drug Anal* 11(3) : 258~265.
7. Kuivinen J, Bengtsson S. 2002. Solid-phase extraction and cleanup of organophosphorus pesticide residues in bovine muscle with gas chromatographic detection. *J Chromatographic Sci* 40(7) : 392~396.
8. Doong RA, Lee CY. 1999. Determination of organochlorine pesticide residues in foods using solid-phase extraction cleanup cartridges. *Analyst* 124(9) : 1287~1289.
9. Schenck FJ, Calderon L, Podhorniak LV. 1996. Determination of organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in fatty fish by tandem solid-phase extraction cleanup. *J AOAC Int* 79(5) : 1209~1214.
10. Gillespie AM, Walters SM. 1991. Rapid clean-up of fat extracts for organophosphorus pesticide residue determination using C^{*}d¹*d⁸ solid-phase extraction cartridges. *Anal Chimica Acta* 245(2) : 259~265.
11. Armishaw P, Millar RG. 1993. Comparison of gel permeation chromatography, sweep codistillation, and Florisil column adsorption chromatography as sample cleanup techniques for the determination of organochlorine pesticide residues. *J AOAC Int* 76(6) : 1317~1322.