

## 다중농약다성분 분석법을 이용한 농산물 중 Etofenprox 분석

농산물검사팀

김나영 · 이명숙 · 장민수 · 조성자 · 최부철 · 이용철 · 김지혜  
김지민 · 김유나 · 광보람 · 조한빈 · 김무상 · 정 권

## Analysis of Etofenprox in Agricultural Products by Using the Multi-Class Pesticide Multi-Residue Method

*Agricultural Product Inspection Team*

**Na-young Kim, Myung-sook Lee, Min-su Chang, Sung-ja Cho,  
Bu-chuhl Choe, Yong-cheol Lee, Ji-hye Kim, Ji-min Kim, Yu-na Kim,  
Bo-ram Kwak, Han-bin Cho, Moo-sang Kim and Kweon Jung**

### Abstract

In this study, the multi-class pesticide multi-residue method with HPLC-DAD and LC-MSD was used to determine etofenprox residue in agricultural products. The linearity in the concentration ranged from 0.107 to 5.373 mg/kg ( $R^2 > 0.999$ ). The limit of detection and limit of quantitation were 0.031 mg/kg and 0.094 mg/kg, respectively. Recoveries from seven representative agricultural commodities at the spiked levels of 0.537 mg/kg and 5.373 mg/kg were 52.8~91.7% and 77.6~98.2%, respectively. Relative standard deviations at two levels of the recovery tests were both less than 5%. Of the 129 agricultural commodities analyzed, etofenprox residue was detected in 10 samples at a concentration range of 0.102~4.150 mg/kg. These results suggest that the multi-class pesticide multi-residue method is suitable for determining the presence of etofenprox in agricultural products.

**Key words** : pesticide residues, agricultural products, etofenprox

## 서 론

농약은 농산물 생육에 관여하는 약제로서 보호 및 생장에 중요한 역할을 한다. 사용목적에 따라 분류하면 살충제, 살비제, 살선충제, 살균제, 제초제, 보조제, 식물생장조정제 등으로 구분되고, 화학적 성분이나 조성에 따라 분류하면 유기인계, 카바메이트계, 유기염소계, 유기비소계, 피레스로이드계, 페녹시계, 트리아진계, 요소계, 설폰닐유레아계 농약 등이 있다.

그 중 피레스로이드계 살충제인 에토펜프록스는 표 1과 같은 특성을 가지고 있다(4). 주로 접촉독 및 소화중독 작용제로서 곤충의 신경계를 교란시켜 살충효과를 나타내고 벼물바구미, 잎말이나방, 담배게세미나방 등의 방제에 사용된다(1). 에토펜프록스는 살포 후 환경 및 작물에서 독성학적 중요성이 인정되는 대사산물이 없으므로 잔류분의 정의는 모화합물에 한정된다. 국제잔류농약전문위원회(JMPR, Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues)에서 에토펜프록스의 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)은 0.03 mg/kg b.w/day로 제시하고 있고(2), 농산물 중 잔류허용기준은 가지 등 총 45종의 농산물에 대해 0.01~5.0 mg/kg으로 설정되어 있다. CODEX 식품 및 사료 중 잔류허용기준은 사과 등 17종에 대

해 0.01~4 mg/kg 설정되어 있다(3).

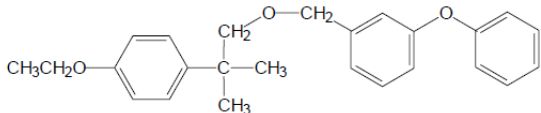
최근 몇 년간 유통 및 경매 농산물에 대한 잔류농약 검사 시 GC-MSD의 라이브러리를 통한 에토펜프록스의 검출이력을 많이 확인할 수 있었다. 농산물의 잔류농약 검사는 식품공전에 고시된 다중농약다성분 분석법과 단성분 분석법을 통해 이뤄지고 있다. 에토펜프록스는 다중농약다성분 분석법 시 GC-MSD에서 정성 검출되나, 정량은 단성분 분석법을 통한 개별 분석법으로 설정되어 있다. 그러나 단성분 분석법의 경우 시료의 추출 및 정제가 복잡하고, 많은 시간이 소요되며, 경제적, 인력적인 문제점이 많이 요구되어 현재 분석 시스템 적용에 어려운 상황이다. 따라서 다중농약다성분 분석법 중 HPLC-DAD를 이용한 에토펜프록스의 정량 및 정성 가능성 검토하고 분석법을 마련하여 부적합한 농산물의 유통을 차단하고 안전한 농산물 섭취 및 효율적인 잔류농약 관리 시스템에 기여하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료

서울강남(송파, 강남, 서초) 지역 대형마트, 백화점 및 도매시장 등에서 반입된 엽채류 105건,

**Table 1.** Physico-chemical properties of etofenprox

ISO common name	Etofenprox
IUPAC name	2-(4-ethoxyphenyl)-2-methylpropyl 3-phenoxybenzyl ether
Chemical Abstracts name	1-([(2-(4-ethoxyphenyl)-2-methylpropoxy)methyl]-3-phenoxy)benzene
Structural formula	
Molecular formula	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>
Molecular weight	376.496 g/mol
Vapour pressure	8.13 × 10 <sup>-7</sup> Pa at 25°C(extrapolated)
Melting point	37.4°C
Decomposition temperature	200°C
Octanol/water partition coefficient	Log P <sub>OW</sub> = 6.9 at 25°C

과채류 10건, 근채류 7건, 엽경채류 3건, 과일류 2건, 서류 2건 등 총 129건을 1월부터 9월까지 수거하여 분석하였다.

## 2. 시약 및 기구

Etofenprox 표준품은 ChemService(미국) 사의 순도 99.5%의 제품을 사용하였다. 전처리 시약은 잔류농약 분석용급을 사용하였고, HPLC 이동상 용매의 경우 J.T.Baker(USA) 제품의 HPLC grade급을 사용하였다. 분석기기는 HPLC-DAD (high performance liquid chromatograph, Agilent Technologies 1200 series, 미국), LC-MSD(liquid chromatograph-mass selective detector, Agilent Technologies 6130, 미국), GC-ECD(gas chromatograph-electron capture detector, Agilent Technologies 7890A, 미국), GC-MSD(gas chromatograph- mass selective detector, Agilent Technologies 5975, 미국)로 분석하였다.

## 3. 실험방법

### 1) 표준용액 조제

에토펜프록스 표준물질 원액은 헥산에 녹여 약 100 mg/kg되게 하였다. 다중농약다성분 분석 시 표준용액의 경우, 아세트니트릴로 단계적으로 희석하였고, 단성분분석 시 표준용액은 표준원액 1 mL을 취하여 질소를 통과하면서 증발건고 시킨 후 시험용액 전처리법 중 유도체화에 따라 실험하고 액-액 분배하여 농축한 후 헥산으로 단계적으로 희석하여 사용하였다.

### 2) 시료 전처리법

#### (1) 다중농약다성분 분석법

4. 식품 중 잔류농약 분석법 4.1 식품일반 4.1.2.2. 다중농약다성분 분석법-제2법(그림 1)을 사용하였다.

#### (2) 단성분 분석법

4. 식품중 잔류농약 분석법 4.1 식품일반 4.1.4 단성분 분석법 4.1.4 47 에토펜프록스(Etofenprox)

분석법(그림 2)을 사용하였다.

## 4. 기기분석 조건

### 1) 다중농약다성분 분석법

식품공전의 식품 중 잔류농약 분석법의 다중농약다성분 분석법 제2법에 따라 전처리한 시료는 HPLC-DAD와 LC-MSD를 사용하여 분석하였다.

### 2) 단성분 분석법

식품공전의 식품 중 잔류농약 분석법의 단성분 분석법에 따라 전처리한 시료는 표 3과 표 4의 조건으로 분석하였다.

## 5. 검출한계 및 정량한계

검출한계와 정량한계는 ICH(international conference on harmonisation of technical requirement for registration of pharmaceutical for human use)에서 제시한 Q2B guideline의 text and Methodology(Q2R1)에 따라 실시하였으며 에토펜프록스 표준용액을 0.0268~5.37 mg/kg으로 단계적으로 희석하여 조제한 후 3회 이상 반복 주입하여 검출한계(limit of detection, LOD)과 정량한계(limit of quantitation, LOQ)를 측정하였다. 측정에 사용된 식은 아래와 같다.

$$\text{검출한계} = 3.3X(\sigma/S)$$

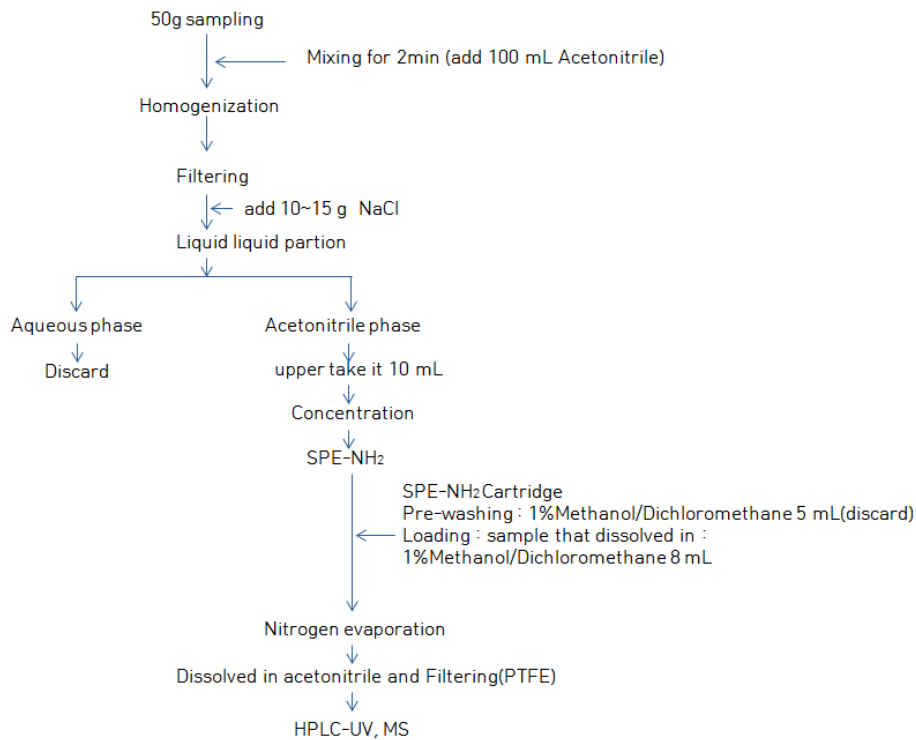
$$\text{정량한계} = 10X(\sigma/S)$$

S : 검량선의 기울기  $\sigma$  : 반응의 표준편차

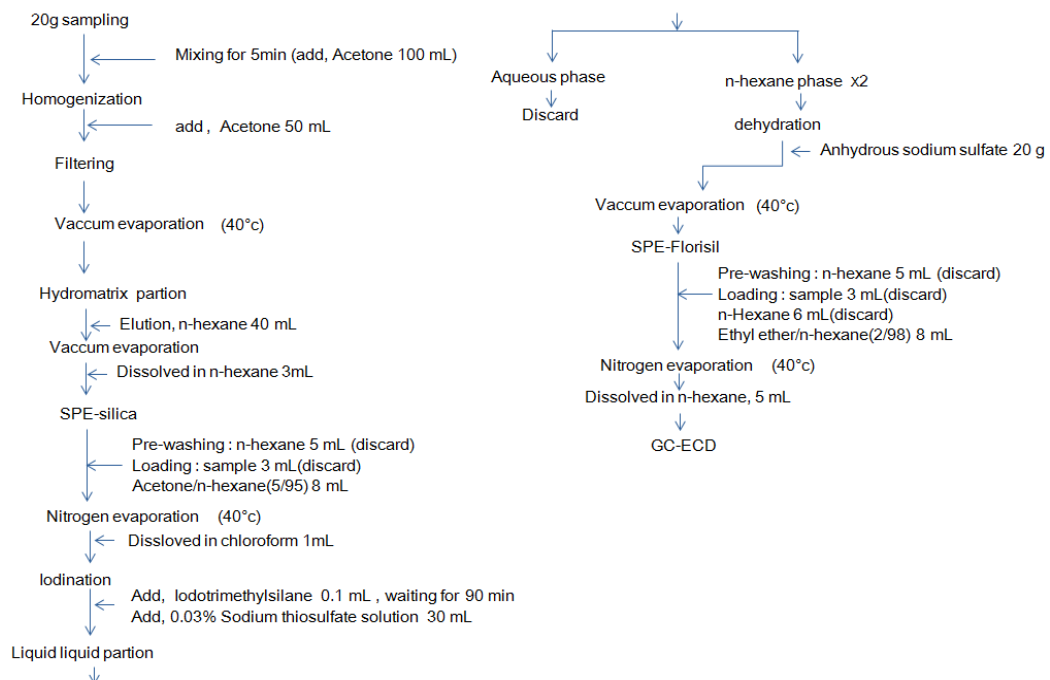
## 결과 및 고찰

### 1. HPLC-DAD 검량선 작성 및 검출한계 정량한계

에토펜프록스 표준용액을 식품공전 상의 정량한계 0.05 mg/kg을 참고하여 0.0268, 0.053, 0.107, 0.537, 1.074, 2.149, 5.373 mg/L를 단계적으로 희석하여 검출한계와 정량한계를 구하였다. 표준면적의 피크면적을 환산하여 작성한 검량선과 상관계수( $R^2$ ), 검출한계 및 정량한계 값은 그림 3과



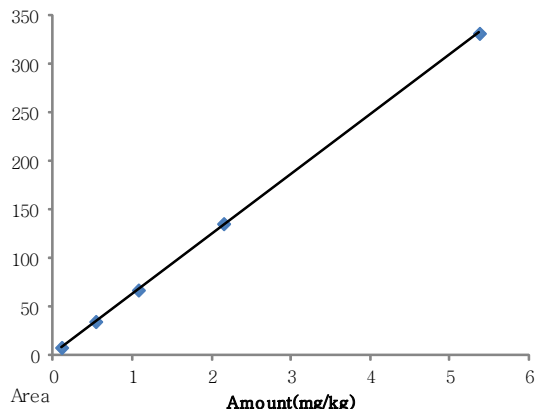
**Fig. 1.** Preparation of analytical samples for etofenprox using multi class pesticide multi-residue method.



**Fig. 2.** Preparation of analytical samples for etofenprox residue in agricultural commodities.

표 5와 같다. 검출한계는 0.031 mg/L, 정량한계는 0.094 mg/kg이므로 정량한계 이상인 0.107 mg/kg 농도 이상에서 검량선을 작성하였다. 현재 HPLC-DAD는 67종의 다중농약다성분 분석시 190~400 nm을 scan 하고 254 nm의 파장을 관찰하는데 에토펜프록스는 이등 (7), 황 등(8)을 참고하여 225 nm, 235 nm 두 파장을 추가하여 관찰하였다. 동일한 농도에서의 피크면적 비교시 225 nm의 peak 가 235 nm보다 2배 높은 수치를 나타내어 에토펜프록스의 경우 225 nm 파장이 분석시 더 적합한 것으로 나타났다. 254 nm의 경우 에토펜프록스가 검출되지 않았다. 에토펜프록스의 결정계수( $R^2$ )는 0.9999 이상을 나타내어 1.0에 근접한 양호한 직선성을 나타내었다. 다중농약다성분 분석법의 회석배수가 0.4이므로, 시료에서 이를 환산하면 국내와 국제식품규격위원회(CODEX) 잔류농약분석법에서

제시한 잔류허용기준인 0.05 mg/kg 이하(5)의 정량한계에 적합하였다.



**Fig. 3.** Calibration curve of etofenprox with an HPLC-DAD.

**Table 2.** Analytical conditions for the analysis of etofenprox with an HPLC-DAD and an LC-MSD

Parameter	Condition
Column	ZORBAX C-18, 5 $\mu$ m, 4.6 $\times$ 250 mm
Detector	Diode array detector
Flow rate	1.0 mL/min
Signal	225 nm
Injection volume	20 $\mu$ L
Mobile phase	A : Water, B : Methanol (gradient mode) Time (min) : 0, 4, 8, 10, 12, 20, 23, 25 %A : 70, 50, 20, 5, 0, 0, 50, 70
Column temperature	40 $^{\circ}$ C
Ionization	APCI Positive

**Table 3.** Analytical conditions for the analysis of etofenprox with GC-ECD

Parameter	Condition
Column	DB-1701 14% Cyanopropylphenyl 86% Methyl Polysiloxane (30 m $\times$ 320 $\mu$ m ID, 0.25 $\mu$ m film thickness)
Detector	Electron capture detector
Oven temp.	150 $^{\circ}$ C (2 min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 240 $^{\circ}$ C (2 min) $\rightarrow$ (15 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C (25 min)
Detector temp.	320 $^{\circ}$ C
Carrier gas flow	1.5 mL/min (N <sub>2</sub> )
Injection volume	2 $\mu$ L

## 2. HPLC 표준물질과 분석시료의 chromatogram, spectrum, MS ion 비교

에토펜프록스 표준물질과 GC-MSD에서 검출된 시료의 크로마토그램, 스펙트럼, MS ion을 비교한 결과는 그림 4와 같다. 두 물질 모두 동일한 양상을 보여 비교분석이 양호한 수준을 보였다. 머무름 시간의 경우 표준물질은 15.423분, 시료는 15.438분에서 검출되어 약 0.015분의 시간차이를 나타냈고, 표준물질과 시료의 스펙트럼은 패턴이 동일하고, 등록된 라이브러리 매칭율도 90% 이상으로 일치율이 높게 나타났다. 표준물질의 fragment ion은 359, 176, 360, 178, 107으로 나타났고, 시료의 경우도 359, 360, 178, 107 이온이 검출되었다. 이 등(7)의 경우 359, 360, 177, 224 이온이 검출되어 비슷한 양상을 확인할 수 있었다. 따라서 다중농약다성분 분석법을 통한 에토펜프록스 분석

시, HPLC-DAD, LC-MSD 분석에 적합하였다.

## 3. 다중농약다성분 분석법과 단성분 분석법 회수율 비교

두 시험법의 회수율을 비교하기 위해 농약이 검출되지 않은 토마토에 표준용액을 첨가하여 회수율 실험한 결과는 표 6과 같다. 저농도 회수율의 경우 다중농약다성분 분석법은 97.9%, 단성분 분석법은 90.3%로 양호한 편이지만, 고농도 회수율은 다중농약다성분 분석법의 경우가 99.3%로 단성분 분석법 회수율 71.1%보다 높았다. 단성분 분석법의 경우 추출액 분배와 농축, 정제, 액-액 분배, 농축, 정제 등과 같은 복잡한 전처리과정을 거치므로 회수율이 낮았다. 국내 잔류농약 분석법 검증을 위한 회수율 및 상대표준편차 허용범위는 0.1 mg/kg 농도 범위에서는 70~120%와 20% 이하이

**Table 4.** Analytical conditions for the analysis of etofenprox with a GC-MSD

Parameter	Condition
Column	DB-5MS 5% phenyl methyl siloxane (30 m × 250 μm ID, 0.25 μm film thickness)
Detector : MSD	Ionization method : Electron impact at 70 eV Ion source temp. : 230°C Transfer line temp. 280°C Scan Range : 50~550 m/z(2.91 scan/sec)
Oven temp., Injection temp.	100°C (2 min) → 10°C/min → 280°C (12 min), 230°C
Gas flow	He(spiltless, 1.0 mL/min)

**Table 5.** Calibration curve equation, correlation coefficient(R<sup>2</sup>), LOD, and LOQ of HPLC-DAD

Calibration curve equation	Coefficient(R <sup>2</sup> )	LOD(mg/kg)	LOQ(mg/kg)
y=61.424x+2.1098	0.9999	0.031	0.094

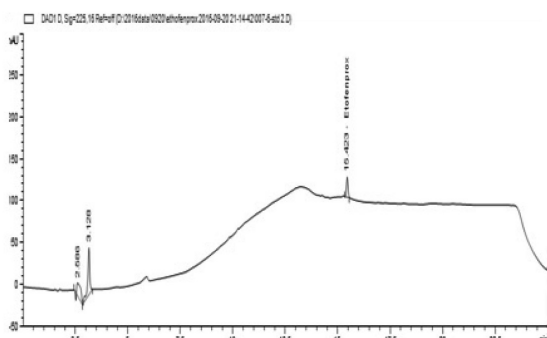
**Table 6.** Recoveries of etofenprox by multi class pesticide multiresidue and individual pesticide analysis

Method	Spiked amount(mg/kg)	Recovery(%)	±SD	RSD(%)
HPLC-DAD	0.537	97.890	0.009	1.715
	5.373	99.293	0.247	4.638
GC-ECD	0.537	90.339	0.007	1.371
	5.373	71.078	0.079	2.059

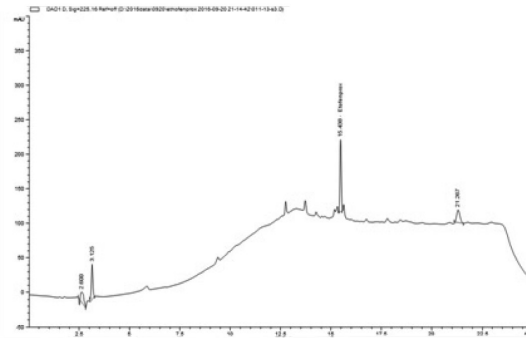
고, 1.0 mg/kg 농도 범위에서는 70~110%와 15% 이하이다. 두 분석법 모두 허용기준에 만족하였고, 분석오차는 모두 10% 미만을 나타내었다(5).

다중농약다성분 분석법으로 7가지 품목을 더 선택하여 최종농도가 약 0.5 mg/kg, 약 5.0 mg/kg

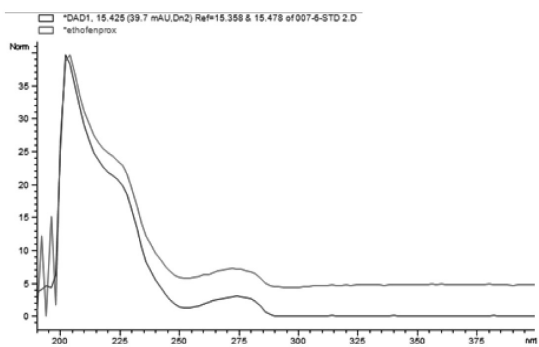
이 되게 표준용액을 첨가하여 회수율 실험을 한 결과 표 7과 같다. 0.5 mg/kg을 첨가한 저농도 시료의 회수율은 52.8~91.7% 범위를 나타냈고, 5.0 mg/kg은 77.6~98.2%로 고농도의 회수율이 더 높은 것으로 나타났다. 가장 높은 회수율을 보



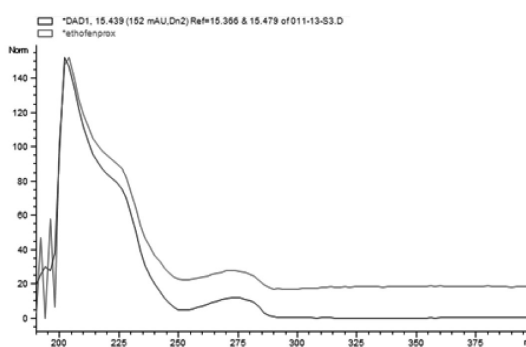
**standard**



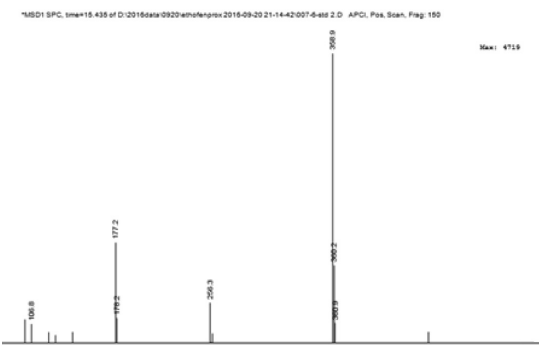
**sample**



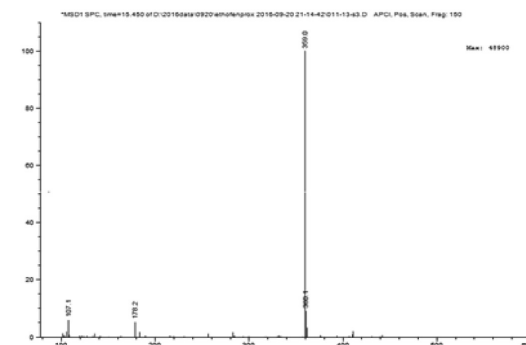
**standard**



**sample**



**standard**



**sample**

**Fig. 4.** Chromatograms, total ion chromatograms and MS spectra of etofenprox standard and sample obtained from the analysis with an HPLC-DAD and an LC-MSD.

인 시료는 고농도의 고구마이고, 회수율이 가장 낮은 것은 저농도의 당근으로 나타났다. 현재 국내 잔류농약 분석법 검증을 위한 회수율 및 상대 표준편차 허용범위는 0.1 mg/kg 농도 범위에서는 70~120%와 20% 이하이고, 1.0 mg/kg 농도 범위에서는 70~110%와 15% 이하이다. 회수율은 저농도의 얼갈이배추와 당근을 제외하고 허용기준에 만족하였고, 분석오차는 모두 10% 미만으로 나타났다. 고구마와 오이와 같은 시료의 경우 향과 색이 적고 시료의 매트릭스가 비교적 깨끗하여 높은 회수율을 보였다. 향후 향과 색 등 매트릭스

가 다양한 시료군을 선택하여 비교하고, 추가적으로 단성분 분석법 회수율 실험을 추가해 연구할 필요성이 있다.

#### 4. 유통제품의 다중농약다성분 분석법 모니터링

시료는 2016년 유통, 경매중인 농산물 중 GC-MSD 라이브러리를 통해 확인된 시료와 그 시료가 포함된 동일 날짜에 의뢰된 검체를 선정하여 다중농약다성분 분석법으로 모니터링 하였다. 분석시료는 총 129건으로 유형별로는 표 8과 같고, 모니터링 결과 총 10건이 검출되었는데 업체류에

**Table 7. Recoveries rate of etofenprox in agricultural products by multi class pesticide multi-residue method**

Agricultural product	Spiked amount(mg/kg)	Recovery(%)	±SD	RSD(%)
Korean cabbage	0.537	58.772	0.004	6.808
	5.373	87.930	0.125	2.649
Chinese cabbage	0.537	91.741	0.034	6.637
	5.373	77.647	0.030	0.712
Cucumber	0.537	78.504	0.008	1.862
	5.373	94.817	0.005	0.097
Carrot	0.537	52.838	0.006	2.063
	5.373	83.153	0.018	0.399
Sweet potato	0.537	88.860	0.011	2.385
	5.373	98.241	0.125	2.371
Grapes	0.537	72.330	0.024	6.301
	5.373	85.756	0.071	1.544
Mandarin	0.537	71.337	0.030	8.501
	5.373	96.527	0.124	2.382

**Table 8. Number of agricultural commodities collected and detected for the analysis of etofenprox**

Classification	Sample No.	No. of sample containing pesticide residues
Leafy vegetables	105	8
Stalk and stem vegetables	3	2
Root and tuber vegetables	7	-
Fruiting vegetables	10	-
Potatoes	2	-
Fruits	2	-
Total	129	10



**Table 9.** Monitoring of etofenprox in agricultural products using of multi class pesticide multiresidue method

No.1	Sample	Detected Conc.(mg/kg)
s1	Sedum	1.641
s2	Sedum	1.739
s3	Marsh mallow	0.170
s4	Chard	0.590
s5	Crown daisy	1.595
s6	Chard	0.102
s7	Radish leaves	0.669
s8	Marsh mallow	4.150
s9	Spinach	3.607
s10	Radish leaves	1.177

서 8건, 엽채류에서 2건이 정량 및 검출되었다. 검출된 농산물의 종류와 검출범위는 표 9와 같다.

검출된 농산물 중 근대 2건, 아욱 2건으로 엽채류의 빈도가 가장 높았고, 검출 범위는 최소 0.10 mg/kg에서 최대 4.15 mg/kg로 다양한 수치를 나타내었다. 다중농약다성분 분석법에서 검출된 시료는 GC-MSD를 통해 재확인하였다. 그러나 몇 가지 시료의 경우 다중농약 다성분 분석법을 통해 retention time, spectrum과 MS ion을 동시에 모두 확인할 수 없었다. 에토펜프록스의 GC-MSD fragment ion의 경우, 163, 135, 183 등이 확인되지만 일부 시료는 163 값의 비율이 크고 패턴이 다른 위양성 가능성과, 엽채류 중 깻잎, 상추와 같이 색과 향을 강한 채소류의 경우 간섭물질들의 영향으로 스펙트럼과 MS ion을 확인하는데 어려움이 있는 것으로 판단된다. 아울러 단성분 분석법과 감도의 차이가 있기 때문에 향후 더 많은 농산물 유형과 추출법에 따른 연구방법 개선 등이 필요하다. 그러나 농산물의 경우 유통에서 소비까지 이뤄지는 과정이 짧기 때문에 잔류농약 검사 시 최대한 많은 잔류농약을 신속하게 검사하여 부적합 유통을 차단하는 것이 중요하다. 따라서 기본적으로 다중농약다성분 분석법으로 스크리닝하고, 검출시 또는 다중농약다성분 분석법으로 확인이 어려운 경우 단성분 분석법으로 재확인하여 신

뢰성 정밀성을 확보하는 것이 필요하다.

## 요 약

본 연구는 HPLC-DAD와 LC-MSD를 이용한 다중농약다성분 분석법으로 농산물 중 etofenprox 분석 적용성을 검증하고자 실험하였다.

검출한계와 정량한계는 0.031 mg/kg, 0.094 mg/kg이고 상관계수 값은 0.999이상으로 직선성은 양호하였다. 다중농약다성분 분석법을 이용한 에토펜프록스 분석시, chromatogram, spectrum, MS ion의 경우, 표준물질과 분석시료 모두 동일한 결과를 보여 비교분석이 가능하였다. 단성분 분석법과 회수율 비교시 저농도의 다중농약다성분 분석법은 97.9%, 단성분 분석법은 90.3%, 고농도의 다중농약다성분 분석법 회수율은 99.3%로 단성분 분석법 회수율 71.1%보다 높았다. 7개의 시료를 추가하여 실험한 회수율은 저농도의 경우 52.8%~91.7%, 고농도는 77.6%~98.2%의 회수율을 나타냈다. 유통경매중인 농산물 중 총 129건을 모니터링한 결과, 총 10건에서 etofenprox가 검출되었고, 엽채류에서 검출빈도가 가장 높았다. 다중농약다성분 적용 시 에토펜프록스의 검출한

계, 정량한계, 회수율 등의 결과를 고려할 때 다중 농약다성분 분석법을 이용한 에토펜프록스의 분석법 적용이 가능하였다.

### 참고문헌

1. 네이버지식백과 : 한국민족문화대백과
2. 식품의약품안전처 : 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서, 4:541~545, 2013.
3. 식품의약품안전처 : 식품의 농약 잔류농약허용기준(Pesticide MRLs in Food). 2016.
4. British crop protection council : The Pesticide Manual. p.493~494, 1997.
5. Rural Development Administration Bulletin of Pesticide Registration Investigator (guidance of pesticide residue test) : Notice of Rural Development Administration No. 2009-1. Suwon, Korea, 2009.
6. 국제식품규격위원회 : Codex Alimentarius Commission Guidelines on good laboratory practice in residue analysis, Rev.1. <http://www.codexalimentarius.net>. p25 CAC/GL 40-1993, 2003.
7. 이영득, 권찬혁, 권기성 : Liquid Chromatographic Determination of Etofenprox Residues in Foods with Mass-Spectrometric Confirmation. Korean J Environ Agric., 30(4):432~439, 2011.
8. 황규원, 방우석, 조현욱, 문준권 : Dissipation and Removal of the Etofenprox Residue during processing in Spring Onion. J.Agric. Food Chem., 63:6675~6680, 2015.