

GC-FPD방법을 이용한 우유의 잔류유기인계농약 분석에 관한 연구

시험팀

윤은선 · 황래홍 · 김현정 · 김연주 · 김동언 · 한인규 · 이병동

Study on Determination of Organophosphorus Pesticides Residues in Milk by GC-FPD

Livestock Products Experiment Team

**En-sun Yun, Lae-hwong Hwang, Hyun-jung Kim, Yoen-joo Kim, Dong-eon Kim,
In-kyou Han and Byung-dong Lee**

Abstract

This study was performed to get more rapid and effective than previous method to detect for organophosphorus pesticides in milk simultaneously, and the recovery rates were obtained with solid-phase extraction.

The residual organophosphorus pesticides in milk were also investigated with this method.

The results were as follows:

1. The recovery rates for Metacrifos, Phorate, Diazinone and Fenthion were 83.9~105.1%, 84.1~108.2%, 83.9~108.7% and 79.2~108.4%, respectively.
2. The detection limits of all of 4 pesticides were $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$.
3. Residual organophosphorus pesticides were not detected in any of collected milk samples.

서 론

농산물 생산에 있어서 농약의 사용은 생산증대에 크게 기여하고 있어 그 사용은 피할 수 없는 현실이다. 동시에 농약중독으로 인한 국민보건상의 문제가 제기되고 있다. 농작물에 살포된 농약은 작물체내에 부착하고 증발이나 분해 등에 의해 차차 감소하면서 잔류하거나 화학적 변화로 다른 물질로 변화하여 잔류한다. 이러한 농산물 중 사료생산을 목적으로 한 곡류나 목초등에 사용

된 농약이 잔류하여 가축이 지속적으로 섭취할 경우 체내에 축적되고 최종적으로 그 고기를 섭취하는 인체에 위해를 일으킬 수 있다. 식품 중의 잔류 농약은 극히 미량으로 급성독성의 문제보다는 매일 각종 농산물 및 축산물의 연속적 섭취에 의해 체내 축적되어 결국 농약으로 인한 중독을 일으킬 가능성이 있다.

따라서 각 나라마다 농산물에 대한 농약잔류허용기준이 설정되어 있으며 축산물의 경우에도 1995년부터 식육의 농약잔류허용기준을 17종 신설¹⁾하여 시행하기 시

작하였으며 1996년에 52종을 추가로 신설²⁾하여 총 69종의 농약에 대한 검사를 실시하고 있다.

이러한 축산물중 식육에 대한 잔류농약검사는 농림부에서 매년 검사요령을 고시³⁾하여 체계적인 검사를 실시하고 있다. 그러나 우유에 대한 잔류실태나 검사방법, 허용기준 등은 외국의 몇몇 논문^{4,5)}이 보고되고 있으며 국내에서는 김등⁷⁾의 보고가 있으나 거의 검토되고 있지 않은 실정으로 본 연구는 우유중에 유기인계 농약의 신속, 간편한 잔류검사 방법을 개발하고 잔류실태를 조사하는 목적으로 수행되었다.

재료 및 방법

1. 재료

시중에 유통되고 있는 시유를 무작위로 선택, 50건을 검사하였다.

2. 시약

Acetone과 Acetonitrile은 Wako사의 잔류농약시험용을, Chloroform은 J.T.Baker사의 HPLC grade를 사용하였고 표준품으로는 Metacrifos와 Phorate는 Dr Ehrenstorfer 제품을, Diazinone과 Fenthion은 Chem service 제품을 사용하였다. 전처리용 SepPak-C₁₈ Cartridge는 Supelco사에서 구입하였다

3. 장비

Gas Chromatograph FPD(Hewlett Packard 5890 II)
Hewlett Packard 3396 II Integrator
Vaccum Manifold(Supelco)

4. 표준용액 조제

Metacrifos, Phorate, Diazinone, Fenthion 10mg을 정밀히 달아 Acetone으로 100 μ g/ml가 되도록 만든후 냉장보관하며 사용하였다.

5. 시험방법

C₁₈ Cartridge를 10ml Chloroform-ethanol(9+1), 10ml Acetonitrile, 10ml Acetonitrile-water(1+1) 그리고 10ml DW로 2번 conditioning시키고 10 μ g/ml로 희석한 표준용액이 각각 10, 25, 50, 100 μ l씩(시료로서 0.1, 0.25, 0.5,

1.0 μ g/ml) 첨가된 우유를 9ml DW로 희석하여 5ml/min 이하의 속도로 C₁₈ Cartridge를 통과시켰다. Cartridge를 10ml DW로 씻어준 다음 3ml Chloroform-ethanol(9+1)로 유기인계농약을 용출하였다. 용출액의 상층에 있는 물층을 Pasteur pipet로 제거하고 유기용매층은 질소를 이용하여 증발시켰다. 잔류물을 1ml Acetone로 용해하고 GC에 2 μ l를 주입하여 GC-FPD로 측정하였다. GC-FPD의 분석조건은 표 1과 같다.

결과 및 고찰

표준용액을 희석하여 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 μ g/ml 용액으로 만들어 GC-FPD로 분석한 다음 농도에 대한 피크 면적을 이용한 표준곡선의 작성결과는 그림 1과 같다.

우유 중에서 Solid-Phase Extraction(SPE) 방법을

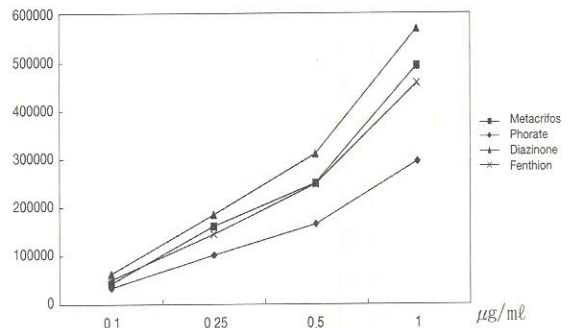


Fig. 1. The standard calibration curves of organophosphorus pesticides.

Table 1. Conditions of Gas Chromatograph Flame Photometric Detector

Items	Conditions
Detector	FPD phosphorus filter(526nm)
Column	HP-1(12m×0.2mm id×0.33 μ m 100% Methyl silicone)
Carrier gas flow	N ₂ 2ml/min
Air flow	100ml/min
Hydrogen gas flow	75ml/min
Auxiliary	18ml/min
Injector Temp.	200 $^{\circ}$ C
Detector Temp.	250 $^{\circ}$ C
Oven Temp.	110 $^{\circ}$ C→10 $^{\circ}$ C/min→220 $^{\circ}$ C(5min)

Table 2. Method detection limits for organophosphorus pesticides by solid-phase extraction in milk

Compound	Detection limits(ppm)
Metacrifos	0.1
Phorate	0.1
Diazinone	0.1
Fenthion	0.1

Table 3. Recovery rate of organophosphorus pesticides in milk

Fortified concentration(ppm)	Metacrifos	Phorate	Diazinone	Fenthion
	Rec.,%	Rec.,%	Rec.,%	Rec.,%
0.1	98.4	86.8	105.1	108.4
0.25	105.1	108.2	108.7	107.5
0.5	83.9	88.5	93.0	86.6
1.0	86.7	84.1	83.9	79.2

이용한 유기인계농약 4종(Metacrifos, Phorate, Diazinone, Fenthion) 분석시 회수율을 알아보기 위해 표준용액을 첨가하여 분석한 결과는 표 3과 같고 Chromatogram은 그림 2와 같다. 그림 2에서 보는 바와 같이 Metacrifos는 4.558, Phorate는 6.508, Diazinone는 7.689, Fenthion은 9.375분대의 머무름 시간을 나타내었다. 회수율 시험결과는 표 3과 같이 Metacrifos 83.9~105.1%, Phorate 84.1~108.2%, Diazinone 83.9~108.7%, Fenthion 79.2~108.4% 로 Ronald 등⁴⁾이 Methyl parathion과 Methyl paraoxon에서 SPE 방법으로 회수율을 시험한 결과 90.0~116% 보다 나쁘진 않았다. Frank 등⁶⁾은 계란 중의 유기염소계

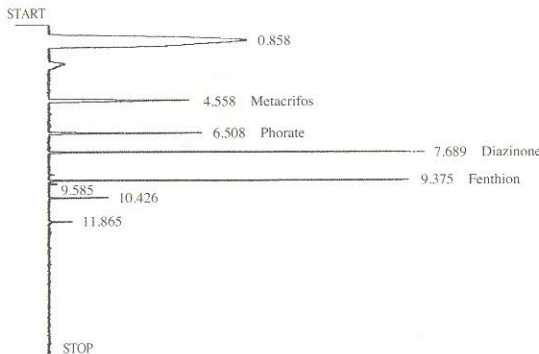


Fig. 2. GC-FPD Chromatogram of organophosphorus pesticides.

농약과 유기인계농약을 SPE 방법을 이용하여 80.3~91.1%의 우수한 회수율을 얻었다.

SPE 방법을 이용한 유기인계농약 시험방법은 빠른 시간 안에 소량의 유기용매만을 사용하여 간편하게 대상 물질을 추출할 수 있다는 점에서 잔류농약분석에 이용할 경우 다른 Liquid-Liquid Extraction 방법보다 우수한 전처리 방법으로 Ronald 등⁴⁾이나 Frank 등⁶⁾역시 인정하고 있다.

그러나 본 실험시 이용된 GC-FPD의 경우 검출기의 특성상 Signal 변화가 심하여 attenuation과 threshold value를 낮게 입력 시 baseline noise가 심해 낮은 농도 검출이 어려웠다. 각각의 표준용액의 검출한계는 농약 4종 모두 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로 Ronald 등⁴⁾이 Methyl parathion과 Methyl paraoxon에서 얻은 0.006~0.015 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 와 같이 낮은 검출한계를 얻지는 못하였다.

또한 시중에 유통중인 우유에서 무작위 추출한 시료를 SPE 방법을 이용하여 유기인계농약의 잔류여부를 검사한 결과 50건 모두에서 검출되지 않았다.

결론

우유 중에 잔류하는 유기인계농약을 효율적이고 신속, 간편한 방법으로 동시에 다성분을 검출하기 위해 Solid-Phase Extraction 방법을 이용하여 회수율 시험을 실시하였다. 또한 이러한 방법으로 시중에 유통중인 50건의 시유에 대한 유기인계농약의 잔류실태를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 농도별로 우유에 표준용액을 첨가하여 SPE 방법으로 실험한 결과 Metacrifos 83.9~105.1%, Phorate 84.1~108.2%, Diazinone 83.9~108.7%, Fenthion 79.2~108.4%의 회수율을 나타내었다.
2. 유기인계농약 4종의 검출한계는 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이었다.
3. 우유에서 유기인계농약의 잔류실태를 조사한 결과 50건의 모든 재료에서 유기인계농약이 검출되지 않았다.

참고 문헌

1. 보건복지부: 식육의 농약잔류허용기준 신설(16종).

- 고시 1994-29(1994).
2. 보건복지부: 식육의 농약잔류허용기준 신설(52종). 고시 1996-10(1996).
 3. 농림부: 식육중 잔류물질 검사요령. 고시2000-3(2000).
 4. Ronald E. Baynes and M. Bowen : Rapid Determination of Methyl Parathion and Methyl Paraoxon in Milk by Gas Chromatography with Solid-Phase Extraction and Flame Photometric Detection, J.AOAC. 78:812(1995).
 5. Irani Mukherjee and Madhuban Gopal : Organochlorine Pesticide Residues in Dairy Milk in and around Delhi, J.AOAC, 76:283(1993).
 6. Frank J. Schenck, Roberta Wagner, Michael K. Hennessy, and Joseph L. Okrasinski, Jr : Screening Procedure for Organochlorine and Organophosphorus Pesticide Residue in Eggs using a Solid-Phase Extraction Cleanup and Gas Chromatographic Detection, J.AOAC, 77:1036(1994).
 7. 김용화, 이서래 : 한국산 우유중 유기염소계 잔류농약의 검색, 한국식품과학회지, 12:141(1980).