

## 용매추출에 의한 유기인계,유기염소계 농약의 Screening Test

가락농수산물검사소 농산물검사팀

이집호 · 신기영 · 홍미선 · 김성란 · 박애숙 · 강희곤 · 이정자

### Screening Test of Organophosphorus, Organochlorine pesticides by Solvent Extraction

*Garak Agricultural Products Inspection Team*

**Jib-Ho Lee, Kee-Young Shin, Mi-Son Hong, Sung-Dan Kim,  
Ae-Sook Bak, Hee-Gon Kang, and Jung-Ja Lee**

#### Abstract

Nonsuitable products were used by agricultural products brought in Garak market in Seoul from 1999 Jan. to Dec. Also With this nonsuitable products was done by using different extract procedure by solvent(Acetone, Methanol, Hexane)extraction method

The results were as follows :

The kinds of solvent which expressed best result are acetone in organophosphorus pesticides, hexane in organochlorine pesticides by solvent extraction procedure. Among pesticides, result of dichlorvos a lower than any other pesticides. Extraction time and Expense were most fast, cheapest in screening test and most expensiveness was method of food code. But samples were a little about 5g. Therefore, homogeneity of total samples was doubtful. Also, Samples which detected very low concentration were lower recovery rate than higher concentration. Therefore in first, after pesticides were accomplished in qualitative analysis, if pesticides are detected, Quantitative analysis is needed. The result expressed the effect that rapid examination and budget saving.

#### 서 론

농약의 사용은 세계 인구의 증가가 예측되고 세계도  
처에서 불균형한 공급과 절대적 궁핍으로 인한 기아가  
발생되고 있는 현 상황하에서 농산물의 증산과 안정적

공급 및 병충해의 방제를 위하여 필수적이라 할 수 있  
으나 인체에 급, 만성<sup>1,2)</sup>적인 독성과 질병을 유발하고  
농산물에의 잔류 및 토양, 물, 대기 속으로 혼입 되어  
생물체에 악영향을 미치는 등의 부정적인면 역시 간과  
될 수 없는 실정이다.<sup>3)</sup> 따라서 농약이 지니고 있는 특  
성으로 인해 그 유익성 보다는 오, 남용으로 인한 부

작용에 대한 부정적인 시각이 더 부각되고 있으며 국민생활수준의 향상과 더불어 환경과 국민보건에 관심이 증대됨에 따라 국내 농산물의 농약사용에 대한 관심 또한 높아지고 있는 실정이다. 이에 따라 우리나라에서도 안전사용 기준을 마련한 바 있고 보건복지부에 의한 잔류농약 기준의 설정작업은 1998년 농산물 25종에 대해 규제 농약의 수가 160종이었으나 그 후 수 차례의 개정작업을 통해 가장 최근 개정(1999식품공전)<sup>4)</sup>으로 총 규제 농약 수는 203종으로 확대 되었고 규제 대상 농산물의 수도 100여 가지 이상이 되었다. 이와 같이 새로운 규제농약의 추가가 계속되고 있으나, 기존의 식품 공전법으로의 실험은 많은 시간과 많은 비용이 소모되어 비효율적이다. 그러나 최근에는 단시간내에 많은 성분의 농약을 분리 정량할 수 있어 농산물의 안전성검사의 효율성을 극대화 시키고 있다. 또한 검사기간과 비용을 최소화 시키기 위한 간이속성 검사방법도 개발 보급되어 생산지에서 출하전 농산물의 안전성검사에 활용되고 있으며 검사기관에서도 활용되고 있다. 국내에서 가장 많은 물량의 농산물 검사를 주도 하고 있는 가락농수산물공사에서 실시하는 간이속성검사는 99년 한해동안 연간 10여만건 정도 검사를 실시했으나 부적합률은 0.1%정도에 그쳤다. 그러나 검사물량에 비하여 검사방법의 문제점이 지적되고 있다. 이에 따라 본 실험에서는 기존의 간이속성검사법의 문제점을 보완하면서 다량의 시료를 가장 신속하고 저렴한 비용으로 분석하기 위하여 아세톤, 메탄올 및 헥산 등으로 추출과정을 통한 검사방법을 검토하여 보고 하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험재료

1999년 1월부터 12월까지 한해 동안 가락동 농수산물 시장에서 유통된 농산물중 부적합률이 비교적 높고 잎이 넓어 농약살포시 잎부분에 골고루 도포 되는 농산물중 부적합 제품으로 최종 판정되어 생산자 및 해당 기관에 통보 된 농산물 6종을 대상으로 하였다.

### 2. 시약 및 기구

분석 및 추출용매는 잔류농약 분석용 및 특급시약을 사용하였으며 주요 시약은 다음과 같다.

가. Acetone, Hexane, Methanol(잔류농약분석용)

나. Sodium sulfate( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), anhydrous granules(특급시약)

다. 50ml 시험관 Tube

라. GC-FPD, GC-NPD, GC-ECD

### 3. 분석농약

대상분석농약은 국내에서 주로 사용되고 가락검사소의 잔류농약분석 결과 높은 검출빈도와 부적합률이 높은 유기인계(클로르피리포스, 다이아지논, 디크로보스, 이피엔, 에토프로포스) 유기염소계(프로시미돈, 엔도설판, 클로로타로닐, 빈클로졸린)등 농약 9종으로 하였다.

### 4. 실험방법

식품공전에 의한 유기인계, 유기염소계 농약 시험법은 전처리 과정이 복잡하고 시간과 경비가 많이 소요되어 다량의 시료를 동시에 분석하는데는 적절하지 못해 전보<sup>9)</sup>에서 사용한 다성분 동시분석법<sup>5)</sup>을 사용하였다. 먼저 대상시료 5g을 잘게 세절하여 시험관 튜브에 넣고 용매(아세톤, 헥산, 메탄올)별로 10ml씩 주입하고 Sodium sulfate( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 2~3g을 넣고 Voltex로 2분간 고속으로 추출하였다. 추출된 용액은 0.2 $\mu\text{m}$  Nylon syringe filter로 여과하여 유기인계 농약은 GC-FPD(Flame Phosphorus Detector), GC-NPD(Nitrogen Phosphorus Detector)로 유기염소계 농약은 GC-ECD(Electron Capture Detector)로 분석하여 다성분 동시분석법과의 정성, 정량결과를 비교분석 하였으며 분석조건은 Table 1, 2.과 같다.

### 5. 회수율 시험

대상분석 농약중 비교적 부적합률이 높고 검출빈도가 많은 시료 및 농약 9종을 대상으로 미리 잔류농약 검사를 실시하여 농약이 검출되지 않은 시금치, 상추, 깻잎, 쑥갓, 근대, 참나물을 대상으로 하였다.

먼저 1차 검사를 마쳐 농약이 검출되지 않은 시료 5g을 세절하여 시험관 튜브에 넣고 Diazinon, Chlorpyrifos, Dichlorvos, EPN, Ethoprophos, Procymidone, Endosulfan, TPN, Vinclozolin 표준용액을 각각 0.1ppm, 0.5ppm, 1ppm 농도가 되

**Table 1.** The analytical condition of gas chromatography for organophosphorus pesticides

Model	Hewlett-Packard 6890 (GC/NPD)	Hewlett-Packard 5890 (GC/FPD)
Column	DB-17 (30m x 320 $\mu$ m x 0.25 $\mu$ m) splitless mode	HP-1701 (30m x 530 $\mu$ m x 1.0 $\mu$ m) splitless mode
Temp. Condition	Injector: 210 $^{\circ}$ C, Detector : 260 $^{\circ}$ C Oven : 100 $^{\circ}$ C(1min) - 10 $^{\circ}$ C/min - 200 $^{\circ}$ C(2min) - 15 $^{\circ}$ C/min - 260 $^{\circ}$ C(8min)	Injector: 210 $^{\circ}$ C, Detector : 270 $^{\circ}$ C Oven : 150 $^{\circ}$ C(2min)-10 $^{\circ}$ C/min -200 $^{\circ}$ C(5min)-15 $^{\circ}$ C/min -260 $^{\circ}$ C(5min)
Gas Condition	N <sub>2</sub> flow : 1 ml/min Air flow : 60 ml/min H <sub>2</sub> flow : 3 ml/min Aux. flow : 0 ml/min	N <sub>2</sub> flow : 10.0 ml/min Air flow : 100 ml/min H <sub>2</sub> flow : 80 ml/min Aux. flow : 18 ml/min

**Table 2.** The analytical condition of gas chromatography for organochloride pesticides

Model	Hewlett-Packard 6890 (GC/ECD)	Hewlett-Packard 6890 (GC/ECD)
Column	HP-5 (30m x 320 $\mu$ m x 0.25 $\mu$ m) splitless mode	HP-1 (15m x 530 $\mu$ m x 1.50 $\mu$ m) splitless mode
Temp. Condition	Injector: 210 $^{\circ}$ C, Detector : 290 $^{\circ}$ C Oven : 150 $^{\circ}$ C(2min)-8 $^{\circ}$ C/min -240 $^{\circ}$ C(2min)-10 $^{\circ}$ C/min- 280(5min)	Injector: 230 $^{\circ}$ C, Detector : 290 $^{\circ}$ C Oven : 150 $^{\circ}$ C(0.92min)-17.5 $^{\circ}$ C /min-240 $^{\circ}$ C(0.92min)-32.7 $^{\circ}$ C Condition/min-280(4min)
Gas Condition	Carrier gas type : N <sub>2</sub> Carrier gas flow : 1.5 ml/min	Carrier gas type : N <sub>2</sub> Carrier gas flow : 5.9 ml/min

도록 하여 넣은 후 Acetone, Hexane, Methanol로 추출 효율성을 검토하기 위해 4) 실험방법과 동일한 방법으로 실험하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 회수율 실험

회수시험에 사용된 농산물은 엽경채류중 부적합율이 비교적 높고 농약성분이 많이 검출되는 상추, 썩갯, 시금치, 깻잎, 근대, 참나물을 사용하였으며 Table 3-Table 8에서 보듯이 유기인계 농약은 아세톤, 헥산에서 좋은 회수율을 보였으며 유기염소계 농약은 헥산에서 좋은 회수율을 보였다. 유기인계 농약은 회수율이 70.4%-110.6%, 유기염소계 농약은 80.1%-250.6%

를 나타내었다. 이는 농약별 용매별 검사결과와 비슷한 분포를 보였다. 유기염소계 농약 procymidone, endosulfan의 경우 acetone, methanol에서는 색소, 수분등 식물체 성분이 많이 추출되어 크로마토그램 base line이 높아 회수율 시험이 적절하지 못하였고 헥산에서는 좋은 결과를 나타내었다. 그러나 검체에 따른 회수율의 차이를 보이는 것은 농산물 및 용매의 특성이 고려되었을 것이고 무엇보다도 유기인계 농약은 다른 농약에 비하여 안전성이 약하고 약산성, 중성에는 안정하고 알칼리에는 가수분해가 되기 쉬운데 특히 다이아지논은 약알칼리 내지 중성에는 안정하고 산성에는 불안정하다.<sup>10,11)</sup> 이는 Gian<sup>14)</sup> 등이 보여준 시금치에서의 회수율이 본 실험과 일치하는 결과에서도 볼 수 있었다. 그러므로 잔류농약 분석시 요구되는

**Table 3.** Recovery rate of Dichlorvos, Diazinon, chlorpyrifos, EPN, Ethoprophos in lettuce, perilla leaf by concentration  
unit : %

pesticides		Lettuce			Perilla leaf		
		Acetone (Mean±S.D.)	Methanol (Mean±S.D.)	Hexane (Mean±S.D.)	Acetone (Mean±S.D.)	Methanol (Mean±S.D.)	Hexane (Mean±S.D.)
Dichlorvos	0.1ppm	77.3±25.0	72.8±21.2	77.5±25.6	74.4±19.7	72.4±21.2	75.1±10.8
	0.5ppn	75.5±13.6	71.1±15.3	80.3±16.5	80.3±22.6	73.2±18.1	78.6±11.5
	1.0ppm	80.6±20.2	75.5±12.2	70.4±16.7	81.6± 9.0	77.5± 8.7	80.4±14.3
Diazinon	0.1ppm	80.5±10.3	73.7± 8.8	74.0± 8.1	74.4± 7.7	75.4± 5.7	79.9± 6.1
	0.5ppn	79.8± 9.8	75.0± 9.3	88.6±10.2	80.3±11.2	78.4± 7.5	85.7± 9.8
	1.0ppm	100.6± 7.9	85.5± 7.2	100.3± 8.5	81.6±10.1	81.5± 6.5	98.5± 4.9
Chlorpyrifos	0.1ppm	75.5± 8.7	72.3± 5.5	74.8± 4.8	82.3± 5.5	77.5± 8.7	80.5±10.6
	0.5ppn	78.0± 6.7	74.3±12.1	80.6± 7.8	80.6± 8.7	80.3± 5.3	95.5± 4.2
	1.0ppm	83.7±10.1	81.4± 7.1	110.3± 5.7	103.1±11.4	88.7± 9.0	105.4± 7.7
EPN	0.1ppm	80.6± 8.8	77.8± 4.5	84.3± 9.2	81.9± 9.6	72.2±12.6	76.4± 8.0
	0.5ppn	84.3± 5.9	74.3± 8.3	78.9±10.3	90.5± 6.2	77.2± 6.3	80.5± 4.6
	1.0ppm	96.5± 7.0	88.7±11.1	109.3± 9.5	101.6± 8.7	95.5± 7.1	105.2± 3.2
Ethoprophos	0.1ppm	77.5±12.1	70.4±12.8	80.5± 5.6	78.4± 6.3	77.8±10.0	79.7± 7.8
	0.5ppn	80.7± 9.4	74.3± 4.5	75.5± 7.1	79.5± 4.6	80.3± 6.3	85.1± 4.0
	1.0ppm	81.3± 7.0	81.1± 8.8	85.5±11.8	101.6± 5.1	85.5± 3.8	90.6± 5.4

**Table 4.** Recovery rate of Dichlorvos, Diazinon, chlorpyrifos, EPN, Ethoprophos in crown daisy, spinach by concentration  
unit : %

pesticides		Crown daisy			Spinach		
		Acetone (Mean±S.D.)	Methanol (Mean±S.D.)	Hexane (Mean±S.D.)	Acetone (Mean±S.D.)	Methanol (Mean±S.D.)	Hexane (Mean±S.D.)
Dichlorvos	0.1ppm	73.5±26.7	71.4±21.6	73.0±19.9	71.5±17.8	72.3±13.6	72.5±17.5
	0.5ppn	75.2±18.8	74.5±25.4	76.5±16.7	78.6±22.4	72.4±15.6	80.2±11.5
	1.0ppm	80.1±17.3	77.3±15.4	79.7±20.7	82.5±17.1	80.6±24.1	81.4±14.0
Diazinon	0.1ppm	72.6±10.5	71.7± 5.6	73.5±11.6	83.7±10.4	72.3±13.2	75.5± 7.0
	0.5ppn	92.4± 6.9	82.1± 6.0	91.6± 4.3	81.2± 4.5	76.1± 9.9	93.4± 6.3
	1.0ppm	95.0± 5.5	84.2± 5.2	90.4± 6.8	91.2± 3.9	85.5± 5.1	90.6± 8.1
Chlorpyrifos	0.1ppm	80.4± 5.1	73.2±12.2	74.5± 3.7	78.4± 5.3	71.6± 3.2	75.3± 4.8
	0.5ppn	91.2± 4.0	72.5± 4.3	97.6± 4.8	85.4± 7.4	78.6± 6.6	80.6± 3.3
	1.0ppm	102.2± 3.0	80.4± 4.4	105.4± 3.6	84.2± 3.0	70.6±11.7	93.2± 4.9
EPN	0.1ppm	88.8±12.4	80.6± 6.7	80.6±12.5	78.4± 6.5	72.2± 5.8	76.4± 8.5
	0.5ppn	79.7±10.1	74.3±11.5	80.6± 7.9	88.4±10.0	84.5± 7.1	91.3±11.4
	1.0ppm	96.5± 8.8	88.7± 9.9	90.2± 8.3	110.4± 6.8	95.5± 5.4	98.5± 4.2
Ethoprophos	0.1ppm	79.7± 7.8	78.5± 9.9	81.5± 8.5	80.6±13.1	73.4± 9.9	85.2± 9.8
	0.5ppn	76.5± 8.9	74.3±10.0	78.8± 7.6	106.3± 7.2	93.4± 6.5	100.4± 4.6
	1.0ppm	80.6± 6.3	71.9± 8.2	90.5±11.4	110.6± 5.6	95.5± 6.2	104.2± 3.7

**Table 5.** Recovery rate of Dichlorvos, Diazinon, chlorpyrifos, EPN, Ethoprophos in gundae, chamnamul by concentration

pesticides		unit : %					
		Gundae			Chamnamul		
		Acetone (Mean±S.D.)	Methanol (Mean±S.D.)	Hexane (Mean±S.D.)	Acetone (Mean±S.D.)	Methanol (Mean±S.D.)	Hexane (Mean±S.D.)
Dichlorvos	0.1ppm	74.5±25.0	72.5±22.4	76.4±17.4	73.2±18.7	71.4±20.0	78.7±18.4
	0.5ppm	75.1±18.2	71.4±11.7	73.1±10.6	75.7±19.2	72.5±14.8	76.2±13.5
	1.0ppm	80.4±15.8	75.5±20.7	79.3±17.3	77.9±21.6	71.3±16.3	77.6±15.7
Diazinon	0.1ppm	77.5±10.7	70.6± 8.8	79.6± 5.0	80.6± 3.4	78.2±10.4	79.9± 6.4
	0.5ppm	87.4± 5.5	81.4± 7.3	84.3± 8.9	81.5± 6.2	80.7± 5.4	80.6±13.2
	1.0ppm	98.6± 5.1	87.7± 6.5	88.2± 6.7	90.5± 5.7	85.7±14.5	99.2± 8.6
Chlorpyrifos	0.1ppm	77.5± 3.5	72.3± 8.6	78.8± 6.6	78.2±10.0	70.5± 5.4	77.6± 6.4
	0.5ppm	81.6±11.7	79.3± 5.8	90.7± 5.0	80.2± 7.5	77.1± 6.9	78.3± 7.1
	1.0ppm	90.2± 4.3	88.4± 6.9	102.5±12.1	87.8± 8.0	81.5± 5.6	84.6± 5.4
EPN	0.1ppm	81.5± 9.9	74.6±10.1	80.9± 8.2	90.3± 4.6	88.3± 3.7	91.7± 5.8
	0.5ppm	92.3± 7.8	84.1± 6.7	89.5± 6.5	89.2±11.1	81.8± 5.3	90.5± 6.8
	1.0ppm	106.1± 9.1	90.3± 7.5	94.5± 8.8	89.8± 9.1	79.3± 4.5	82.4± 7.1
Ethoprophos	0.1ppm	81.4±10.1	78.5± 6.7	80.1± 8.2	79.6±10.2	73.4± 5.7	82.2±10.6
	0.5ppm	100.3± 5.5	89.6± 3.9	96.3±11.7	84.3± 8.9	80.2± 6.9	80.8± 7.7
	1.0ppm	96.1± 4.0	86.3± 7.8	93.3± 6.5	106.5± 5.2	82.4± 6.0	99.5± 9.7

**Table 6.** Recovery rate of procymidone, endosulfan, chlorothalonil, vinclozolin in lettuce, perilla leaf by concentration

pesticides		unit : %					
		Lettuce			Perilla leaf		
		Acetone (Mean±S.D.)	Methanol (Mean±S.D.)	Hexane (Mean±S.D.)	Acetone (Mean±S.D.)	Methanol (Mean±S.D.)	Hexane (Mean±S.D.)
procymidone	0.1ppm	105.5±24.1	180.7±20.3	90.3±15.5	110.5±17.4	198.4±23.2	92.6±16.8
	0.5ppm	130.6±16.2	197.5±10.5	105.8± 7.6	120.2±10.2	200.6±12.9	100.4± 9.3
	1.0ppm	125.4±11.7	210.2± 7.7	110.4±14.5	135.6± 8.9	215.1±10.1	98.5±24.6
endosulfan	0.1ppm	180.4±22.6	195.3±25.9	85.8±11.2	140.6±28.6	201.5±19.9	85.7±22.3
	0.5ppm	150.0±15.3	205.1±20.7	88.6± 9.8	135.7±26.1	221.9±10.9	98.5±15.3
	1.0ppm	189.7±17.8	220.7± 6.5	100.3±11.8	146.3±12.7	240.5± 7.8	105.8± 9.5
chlorothalonil	0.1ppm	185.6±19.5	199.8±17.5	90.3± 6.7	116.6±11.6	187.7±12.1	98.7±10.8
	0.5ppm	190.7±13.4	204.6±15.5	95.8± 7.2	154.6±11.6	202.6±20.3	100.5± 6.7
	1.0ppm	200.2±16.6	250.6± 5.8	115.6± 4.7	192.4± 9.9	198.9± 5.2	103.4± 7.7
vinclozolin	0.1ppm	120.5±19.1	190.4±22.3	84.3±12.8	155.1±22.2	153.3±21.8	89.8±12.3
	0.5ppm	135.5± 9.8	210.7± 8.3	96.4± 7.2	189.7± 7.6	199.7± 8.9	98.6±11.3
	1.0ppm	176.7±11.4	235.7± 5.4	101.5±13.3	121.2±15.6	240.6± 7.7	114.1±13.4

추출 및 정제 수준은 분석의 형태, 시료의 복잡성, 검출기의 불순물에 대한 감도와 선택성에 따라 설정되어야 한다고 생각되어 진다. 따라서 적절한 검출기 선택과 우수한 감도, 양호한 재현성을 가진 검출기를 가지고 시료가 지닌 식물고유 성분에 의해 방해받지 않고

정확한 농약성분 분석이 가능하도록 추출 및 정제 방법을 개발해야 할 것이다.

## 2. 농약별, 용매별 검사결과

농산물의 잔류농약 분석은 시료중의 미량농약 성분

**Table 7.** Recovery rate of procymidone, endosulfan, chlorothalonil, vinclozolin in crown daisy, spinach by concentration unit : %

pesticides		Crown daisy			Spinach		
		Acetone (Mean±S.D.)	Methanol (Mean±S.D.)	Hexane (Mean±S.D.)	Acetone (Mean±S.D.)	Methanol (Mean±S.D.)	Hexane (Mean±S.D.)
procymidone	0.1ppm	150.6±30.5	189.2±22.9	89.6±21.3	167.5±23.4	203.5±10.6	92.7±15.4
	0.5ppm	188.3±21.5	199.4± 9.0	105.4±10.3	177.4±22.1	199.2± 9.4	95.4±11.8
	1.0ppm	200.3±11.1	215.4± 6.7	92.4±13.6	204.6± 9.8	213.2± 4.6	100.7±10.8
endosulfan	0.1ppm	176.7±22.6	180.4±15.8	88.6± 9.9	187.7± 7.8	198.3±13.8	84.3±14.2
	0.5ppm	190.4±10.6	203.6±17.8	106.7± 8.2	190.5±13.1	200.1±17.5	107.6± 5.5
	1.0ppm	212.1± 6.2	233.3± 4.5	97.5± 7.3	213.5± 6.7	215.5± 6.9	97.2± 5.8
chlorothalonil	0.1ppm	132.9± 8.8	198.5± 6.6	93.7±11.8	121.5±15.5	166.4±13.9	98.4±17.8
	0.5ppm	174.5±15.6	187.3±18.9	98.2±15.5	165.3±27.7	177.3±22.8	87.5± 9.0
	1.0ppm	198.4±20.1	153.8± 7.8	83.2±21.1	195.6±15.9	199.7±10.9	90.3± 7.4
vinclozolin	0.1ppm	143.9±22.2	188.6±11.1	84.3±11.5	115.2± 9.1	145.9± 8.8	80.1± 7.7
	0.5ppm	129.8± 9.8	198.0±22.1	100.1±11.8	135.3±11.2	167.5±20.8	88.9±15.8
	1.0ppm	166.3±10.0	232.4± 9.9	89.0±10.2	134.8±20.1	211.2±12.2	94.5±10.0

**Table 8.** Recovery rate of procymidone, endosulfan, chlorothalonil, vinclozolin in gundae, chamnamul by concentration unit : %

pesticides		Gundae			Chamnamul		
		Acetone (Mean±S.D.)	Methanol (Mean±S.D.)	Hexane (Mean±S.D.)	Acetone (Mean±S.D.)	Methanol (Mean±S.D.)	Hexane (Mean±S.D.)
procymidone	0.1ppm	177.5±10.8	186.4±12.3	90.6±15.6	154.6±11.8	175.2±20.6	88.6± 9.1
	0.5ppm	189.9±21.2	190.4± 8.8	88.4± 9.9	198.1± 8.7	178.9±17.7	94.9± 8.1
	1.0ppm	199.5± 4.6	210.4± 5.5	89.2± 5.7	210.3± 4.5	245.5± 3.4	109.6± 8.0
endosulfan	0.1ppm	186.4±23.9	178.6±11.3	89.2±10.5	176.3± 9.7	176.4±17.3	88.8±18.0
	0.5ppm	193.2± 7.9	188.5±10.8	97.6± 9.2	198.6±11.5	189.3± 6.9	92.3± 6.6
	1.0ppm	201.5± 5.5	199.4± 6.7	102.1± 5.8	200.2± 6.8	211.4± 5.5	105.7± 6.2
chlorothalonil	0.1ppm	134.2±19.9	154.7±22.7	80.6±19.2	125.9± 8.9	144.6±16.7	81.9± 6.5
	0.5ppm	157.8±25.6	167.8±10.7	100.3± 7.9	134.7±19.9	143.1± 7.7	86.8±15.5
	1.0ppm	189.9±11.9	201.8±11.1	92.7±10.2	158.4±12.3	188.3±20.0	96.1±11.5
vinclozolin	0.1ppm	199.4±18.9	189.9±13.5	94.5± 8.5	154.3± 9.9	137.8± 7.5	82.3±20.6
	0.5ppm	204.5±11.8	210.8± 8.8	104.6±11.7	199.4±10.4	200.8± 7.3	89.5± 8.9
	1.0ppm	217.2± 8.9	245.2± 5.3	110.4± 5.7	215.1± 8.2	210.6± 9.2	97.6±10.6

함유 여부를 분석 정량 하는것으로 추출과정의 효율성이 가장 중요한 문제다.

아세톤, 아세토니트릴, 메탄올, 디클로로메탄, 헥산, 석유에테르, 이소프로필알콜과 같은 용매는 시료를 추출하는데 사용되고 또한 2-3종의 혼합물 형태로 추출용매로 사용되는데 가장 널리 사용되는 용매는 아세톤, 아세토니트릴, 헥산 등이다.<sup>6)15)</sup>

용매추출에 의한 유기인계, 유기염소계 농약의 screening test는 기존의 시,군 지역농협이나 일부 검사기관 등에서 사용하고 있는 간이속성 검사법을 대신하면서 전처리과정을 최대한 줄여 신속한 검사가 이루어지도록 하고 고가의 용매도 줄여 볼 수 있도록 하였다. Table 9.에서 보는 바와 같이 유기인계농약은 디크로보스를 제외하고 77.5%-105.1%의 높은 회수

**Table 9. Result in organophosphorus pesticides by solvent extraction among samples** unit : %

Pesticides	Item	Conc. (ppm)	Result			
			Acetone	Methanol	Hexane	
Chlorpyrifos	Spinach	0.563	88.9	83.5	87.5	
	Spinach	1.602	86.4	79.6	88.3	
	Spinach	0.319	94.2	84.2	90.4	
	Spinach	0.394	95.5	85.4	91.7	
	Spinach	1.071	88.9	84.7	95.7	
	Spinach	0.501	91.4	79.5	88.4	
	Spinach	0.464	87.9	77.5	81.5	
	Spinach	1.753	84.3	80.8	89.6	
	Spinach	9.410	87.3	80.3	85.3	
	Spinach	1.258	97.5	87.6	93.6	
	Perilla leaf	0.118	78.5	77.5	79.3	
	Perilla leaf	0.490	100.5	90.5	100.1	
	Perilla leaf	0.227	102.4	89.5	95.8	
	Perilla leaf	0.149	80.3	77.8	80.1	
	Perilla leaf	0.232	97.8	85.7	102.5	
	Crown daisy	1.869	83.5	80.6	85.5	
	Crown daisy	0.121	80.6	77.8	79.6	
	Crown daisy	1.085	95.3	81.7	90.8	
	Crown daisy	1.351	97.2	87.2	90.8	
	Crown daisy	0.104	80.8	79.8	80.2	
	Crown daisy	0.431	86.9	78.9	91.9	
	Lettuce	0.264	100.7	90.5	99.2	
	Lettuce	0.413	104.4	87.3	97.2	
	Lettuce	1.011	89.9	88.2	91.2	
	Lettuce	0.211	90.2	80.6	94.5	
	Lettuce	1.011	102.2	92.1	99.2	
	Lettuce	0.132	80.8	78.9	81.6	
	Chamnamul	0.118	90.7	80.5	85.7	
	Chamnamul	0.425	81.3	82.8	88.6	
	Gundae	0.269	91.3	82.6	87.8	
	Dichlorvos	Perilla leaf	1.324	80.4	72.5	79.8
		Perilla leaf	1.509	78.8	77.6	76.5
		Perilla leaf	1.842	80.3	76.4	75.7
Perilla leaf		4.636	79.3	65.3	80.7	
Perilla leaf		1.617	80.2	73.5	78.8	
Perilla leaf		1.253	71.7	78.6	72.2	
Perilla leaf		1.369	70.4	77.5	80.4	
Perilla leaf		2.211	74.5	79.0	71.4	
Perilla leaf		1.121	66.7	75.3	79.0	
Perilla leaf		2.259	80.1	76.4	77.7	
Gundae		0.290	75.6	72.3	69.0	
Crown daisy		0.251	74.3	68.3	72.9	
Diazinon	Crown daisy	2.392	98.8	88.8	95.4	
	Crown daisy	0.281	104.3	93.1	105.1	
	Crown daisy	0.831	89.6	81.5	90.2	
	Crown daisy	0.893	90.5	80.6	88.8	
	Crown daisy	1.745	98.2	87.4	91.6	
	Perilla leaf	0.992	95.7	85.6	88.2	
	Chamnamul	0.961	100.4	91.4	101.2	
Ethoprophos	Crown daisy	0.359	87.4	80.5	91.6	
	Crown daisy	0.076	80.7	79.5	80.5	
	Crown daisy	0.864	90.2	81.2	87.6	
	Crown daisy	0.083	81.9	78.8	79.5	
	Lettuce	0.583	92.4	82.3	90.0	
	Lettuce	0.228	89.3	79.8	87.5	
EPN	Perilla leaf	5.199	82.1	80.2	89.1	
	Perilla leaf	4.626	85.7	79.7	80.4	

**Table 10. Result in organochlorine pesticides by solvent extraction among samples** unit : %

Pesticides	Item	Conc. (ppm)	Result		
			Acetone	Methanol	Hexane
Procimidone	Spinach	12.360	110.6	243.2	106.7
	Spinach	6.140	105.4	178.1	97.5
	Lettuce	7.343	123.5	155.6	95.4
	Lettuce	18.803	145.3	138.9	100.5
	Lettuce	26.771	132.2	148.4	97.3
	Perilla leaf	13.954	154.1	218.4	89.0
	Perilla leaf	12.505	134.6	155.5	91.4
	Endosulfan	lettuce	4.472	153.6	145.6
lettuce		4.433	167.3	190.5	102.5
lettuce		10.152	189.7	179.4	99.6
Perilla leaf		10.232	132.2	146.1	97.4
Perilla leaf		20.430	154.1	146.5	92.1
Gundae		2.379	202.4	213.5	95.7
Gundae		3.739	199.6	201.2	100.3
Spinach		2.373	143.2	151.4	88.7
Crown daisy		11.859	134.2	145.8	87.5
Chlorothalonil		Lettuce	23.473	115.2	121.7
	Lettuce	19.682	121.6	130.5	87.7
	Lettuce	20.252	130.5	110.3	80.5
	Lettuce	14.224	132.2	142.9	86.5
	Spinach	4.271	198.5	210.3	100.5
	Spinach	15.535	200.5	204.2	104.1
	Guneae	7.971	163.2	153.2	93.2
	Vinclozolin	Lettuce	11.308	135.3	145.8
Lettuce		6.672	130.2	128.9	90.2
Lettuce		4.824	134.2	121.2	88.8
Perilla leaf		5.031	187.7	169.3	97.8
Chamnamul		5.555	210.2	227.8	103.1

을 보였으며 특히 아세톤과 헥산에서 메탄올보다 5-10%정도 높은 회수율을 나타내었다. 이는 Guo,<sup>7)</sup> 전,<sup>8)</sup>김<sup>9)</sup> 등이 보고한 결과와 비슷하였다. 그러나 디크로보스는 Rho<sup>12)</sup>, Jong<sup>13)</sup> 등과 마찬가지로 회수율이 조금 낮았는데 이는 휘발성이 강해 시료 주입시 분해되었을 것으로 생각된다. Table 10.에서 보는 바와 같이 유기염소계 농약은 80.5%-243.2%의 회수율을 보였으며 헥산에서 가장 좋은 회수율을 보였다. 아세톤과 메탄올에서는 peak 모양이 broad하고 base line이 불안정 하여 회수율에 영향을 미친 것으로 생각된다. 이는 전<sup>8)</sup> 등이 보고한 바와 같이 메탄올에서는 추출효율은 좋았으나 시료에 따라서는 추출시 수분함량을 줄이기 위하여 첨가한 Sodium sulfate로 인해 Emulsion이 생겨 여과가 잘 되지 않아 곡류같은 특

정한 시료에만 한정적으로 적용해야 할 것으로 생각되었다. 따라서 용매추출방식에 의한 유기인계농약은 검사결과 전반적으로 peak noise가 없이 감도 및 회수율이 좋은 것을 볼 때 검출기 방식에서 질소, 인 화합물에 대한 선택적 검출이 뛰어난 FPD, NPD를 사용하였기 때문이라고 생각된다. 그렇지만 이와같은 용매추출 방식은 추출시 농약과 함께 색소, 유지등의 천연성분도 함께 추출되어진다. 따라서 분석의 다음 단계인 정량 검사시 유기염소계 농약의 경우는 정량을 방해하는 물질과 분리하여 추출, 정제하는 과정을 거치면 더 좋은 결과를 나타낼 것으로 본다. 유기염소계 농약에서는 아세톤과 메탄올은 극성이 높아서 시료중의 색소와 수분등이 함께 추출되어 크로마토그램의 base line noise가 심하며 핵산의 경우는 비극성이어서 색소, 수분의 추출이 적어 비교적 base가 깨끗하고 일정하게 나타났다. 유기인계 농약의 추출은 Acetone으로 하고 염소계농약은 Hexane으로 추출하여 분석하면 안정적인 크로마토그램을 얻을 수 있다. 아울러 부적합 판정이 된 농산물의 검출정도와 회수율을 비교해 볼 때 크로마토그램을 통한 정량 실험으로서는 적절치 않으며 정성검사로서는 상당한 의미를 부여할 수 있게 되었다. 따라서 신속한 정성실험을 통한 잔류농약의 유,무를 확인한 후 재검사를 통해 정량검사를 하여 농산물의 적,부 판정을 함에 따라 가락검사소 같이 연간 5,500건 되는 정밀검사를 함에 따른 고가의 유기용매를 절약할 수 있을 뿐 아니라 신속한 검사결과를 낼 수 있게 되었다.

### 3. 추출방법에 따른 시간과 비용

CDF<sub>A</sub>법<sup>4)</sup>에 의한 전처리시 시료 1건당 카바메이트계 농약을 제외한 유기인계, 유기염소계 농약의 총비용은 24,100원 정도 사용되었고 소요되는 시간은 2시간 정도였으며 식품공전법<sup>4)</sup>에 의한 경우 비용은 55,400원에 7시간 소요 되었다. 효소(acetylcholinesterase)를 이용한 간이검사법인 잔류농약 속성 검사법(Enzyme-linked immunosorbent assay)은 시료 1건당 소요 비용 300원, 소요시간 1시간 30분정도 걸리지만 유기인계 농약과 카바메이트계 농약만을 분석해내고 유기염소계 농약은 분석해 낼 수 없다는 점 때문에 비용 및 시간이 추가로 요구된다. 따라서 가락검사소같이 정밀검사가 요구되는 곳에는 적절하지 못하다고 생각

된다. 그러나 본 screening test 실험에 의한 비용은 2,100원에 1시간 정도 소요되고 유기인계 및 유기염소계 농약을 모두 분석해 낼 수 있다는 점에 비추어 볼 때 가장 저렴한 비용과 가장 신속하게 screening 할 수 있고 추출과정에서 발생하는 고가의 유기용매를 줄여 예산을 절약할 수 있을 뿐만 아니라 환경오염을 예방할 수 있었다.

## 결 론

1999년 1월부터 12월 한해동안 가락동 농수산물 시장에서 유통된 농산물 중 정밀검사 결과 부적합 판정을 받은 농산물을 대상으로 기존의 간이속성 검사법의 문제점을 보완하면서 보다 신속하고 경제적인 효과를 얻기 위해서 유기인계, 유기염소계 농약을 Acetone, Hexane, Methanol로 추출과정을 통한 검사방법을 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

용매추출에 의한 유기인계, 유기염소계 농약의 screening test시 유기인계농약의 추출은 아세톤, 유기염소계 농약의 추출은 헥산으로 추출한 것이 가장 좋은 결과를 나타내었다. 추출시간과 비용에서는 식품공전법이 시간과 비용이 가장 많이 들었으며 screening test가 가장 빨리 저렴한 비용으로 추출할 수 있었다. 또한 실험 대상 농약 중 유기인계 농약인 디크로보스가 다른 농약들보다 회수율이 조금 낮았다. 하지만 대상 시료가 5g정도 되는 소량이라서 전체 시료에 대한 시료의 균질성에 문제점이 있으며 기준이 극히 낮은 농도에서는 높은 농도에서 보다 회수율이 조금 낮았다. 따라서 용매추출에 의한 추출방식으로는 정량검사보다는 먼저 정성검사로 농약성분의 존재 유,무를 확인한 다음 재실험과정을 거쳐 정량검사를 통해 부적합 판정을 함으로써 신속한 검사결과와 예산절감 효과를 나타낼 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. 농림수산부 : 농약관리법, 동시행규칙(1986)
2. 농촌진흥청 농약연구소 : 농약해설(1985)
3. 농약공업협회 : 농약-역할과 안전성, 삼정인쇄사, 서울, p.93(1994)
4. 식품공전, 문영사 (1994)



5. S. Mark Lee, Michael L, Papathakis, Hsiao-Ming C. Feng, Gray F. Hunter, and Joyce E. Carr. : Multipesticide residue method for fruits and vegetables. Fresenius J. Anal. Chem., 339 (1991)
6. Zweig, G., & Sherma, J. : Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol. 16, Academic Press, New York, NY, pp. 179-206 (1988)
7. Guo-Fang Pang, Yan-Zhong Chao, Chun-Lin Fan, Jin-Jie Zhang Xue-Min Li, Yong Ming Liu, and Tie-Sheng Zhao : Modification of AOAC multiresidue method for determination of synthetic pyrethroid residue in fruits, vegetables and grains. Part II : Acetone Ext. system., AOAC, 78 : 1489 (1995)
8. 전옥경, 이용욱 : 채소류중의 유기인제 및 유기염 소제 농약의 단순화된 추출과 정제 방법에 관한 연구. 한국환경위생학회지 23:66 (1997)
9. 김복순, 조성자, 조성애, 강희곤, 김정현 : GC에 의한 농산물중의 13종 유기인계농약 동시분석법 검토. 서울특별시 보건환경연구원보, 34:126 (1998)
10. G.H Holmwood : Chemistry of pesticides, New York, John Wiley & Sons Inc., (1983)
11. 정문식의 3인 : 환경화학, 신광사 p. 598 (1993)
12. Rho Kyoung-Ah, Hyeon-Wee Kim and Yoon-Kyoung Lee : Simultaneous Determination of Various Pesticides : Analysis Utilizing GC/MSD (SIM mode). Korean J. Food Sci. Technol. 30(4):721 (1998)
13. Jong P. Hsu, Herbert J. Schattenberg, and Martha M. Gartha : Fast Turn around Multiresidue Screen for Pesticides in Produce. J. Assoc. of. Anal. Chem. 74(5):886 (1991)
14. Gian Pietro Molinari, Sonia Cavanna and Barbara Ferroni : Multiresidue method for determination of organophosphorus pesticides in vegetables, Food Additives and Contaminants. 15(5):510 (1995)
15. Sherma, J., & Cairns, T. : Comprehensive Analytical Profiles of Important Pesticides, CRC Press, Boca Raton FL, pp.3-40 (1993)