

## 잔류농약 다성분 동시분석법 : GC-MSD (SIM mode)를 사용한 분석

노경아 · 김현위 · 이윤경  
오뚜기 중앙 연구소

### Simultaneous Determination of Various Pesticides : Analysis Utilizing GC/MSD (SIM mode)

Kyoung-Ah Rho, Hyeon-Wee Kim and Yoon-Kyoung Lee  
Ottogi Research Center

#### Abstract

An analytical method for simultaneous and rapid determination of organophosphorus, organochlorine, carbamate, and pyrethroid pesticides in polished rice was developed. The analysis is performed by gas chromatograph with mass selective detector (GC/MSD) in selected ion monitoring (SIM) mode. Pesticides were extracted from samples with acetone by automated Soxhlet apparatus and this extract was evaporated to dryness for the analysis. The residue was dissolved in hexane, followed by a treatment with a Sep-Pak florisil cartridge. Pesticides were positively confirmed by GC/MS, retention times, and ion ratios. This analytical method allows a rapid, reliable, and a good recovery of hydrophilic pesticides. Except for captafol, captan, dichlofluanid and dichlorvos, recoveries of 42 pesticides were over 70%.

Key words: pesticide, GC, MSD, SIM mode

#### 서 론

우리나라 보건복지부에 의한 잔류농약 기준의 설정 작업은 1988년 농산물 25종에 대해 규제농약의 수가 16종이었던 것에 비해, 가장 최근 개정(1997년 식품공전)<sup>(1)</sup>으로 총규제농약 수는 202종으로 확대되었고 규제대상 농산물의 수도 100여 가지 이상이 되었다. 이와같이 새로운 규제농약의 추가가 계속되고 있으나, 식품공전법은 개별분석이 기본이기 때문에 많은 시간과 경비가 소모되어 비효율적이다. 최근에는 한 번의 조작으로 가능한 많은 수의 농약을 분리 정량할수 있는 잔류농약 다성분 동시분석법<sup>(2,7)</sup>이 개발되고 있으며 앞으로도 계속적인 연구가 시급한 실정이다. 따라서, 저자 등<sup>(8)</sup>은 하나의 GC에 전자포획 검출기(electron capture detector)와 질소 인 검출기(nitrogen phosphorus detector)를 병렬 연결하여 다성분의 잔류농약을 동시에 정량분석해내는 방법을 보고하였고, 본 연구

에서는 GC-질량선택 검출기(mass selective detector)를 사용한 정량 및 정성분석하는 방법을 보고하고자 한다.

미지시료에 대한 농약 살포 내력을 검색하는 가장 적절한 기기인 GC/MSD의 경우 한 번의 시료 주입으로 머무름 시간과 피크면적에 의한 정성과 정량이 가능할 뿐만 아니라, 각 농약표준품들의 mass spectrum으로 신속한 screening test와 정확한 확인이 가능하고, selected ion monitoring(SIM) mode에 의한 특성이온(분자이온, 각종 토막이온)을 선택하여 고감도의 정량 분석이 가능하다<sup>(9,10)</sup>.

이번 연구에서는 미국 환경보호청(Environmental Protection Agency) 공인시험법 3541<sup>(11)</sup>에 근거한 automated Soxhlet 추출과정과 Sep-Pak™ florisil cartridge를 이용한 정제과정으로 중간극성의 HP-1701 GC 칼럼에 질량선택검출기를 연결하여 한 번의 주입으로 유기인제(organophosphorus), 유기염소제(organochlorine), 카바메이트제(carbamate) 및 피레쓰로이드제(pyrethroid) 농약까지 신속하고 정확하게 정량 정성 분석해내는 방법을 모색하였다.

Corresponding author: Hyeon-Wee Kim, Ottogi Research Center, 166-4, Pyeongchon-Dong, Dongan-Ku, Anyang, Kyeonggi-Do 430-070, Korea

## 재료 및 방법

### 실험재료

실험에 사용한 쌀은 충남 홍성군이 원산지로서 시중에서 구입하였다. 표준물질로 사용한 46종 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 표준용액을 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 잔류 농약 분석용을 사용하였고, H<sub>2</sub>O는 deionized water를 사용하였다. 정제용 florisil Sep-Pak plus™는 Waters (U.S.A.)사의 제품을 사용하였다.

### 분석기기

GC는 Hewlett Packard사의 5890 series II형(U.S.A.)으로써 HP 7673 automated sampler를 설치 사용하였고, 검출기는 Hewlett Packard사의 5972 series mass selective detector (MSD)를 사용하였다. 컬럼은 HP-1701 column (30 m×0.25 mm×0.25 μm film thickness, Hewlett Packard)이었다.

시료의 분쇄 및 균질화를 위해 Cyclotec 1093 sample mill (Tecator co., U.S.A.)과 Knifetec 1095 sample mill (Tecator)를 사용하였고, 시료 농축 장치로는 dry block bath MG-2 (Torica co., Japan)에 질소가스를 연결하여 용매를 purging하였다. 추출장치로는 Soxtec 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 mill 을 사용하여 분쇄하였고, 회수율 실험을 위해 농약 표준품 혼합제를 균질화한 쌀에 첨가하였으며, 첨가한 표준품의 함량은 각 그룹별로 Table 2와 같다.

분말상태의 시료 8 g을 속실텍 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.

Hexane에 녹아있는 추출물은 농약외에도 시료내 색

**Table 1. Manufacturers and purity of 46 pesticide standards**

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

소 및 지방등이 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 :

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

Group 1 (n=10)	Conc. (ppm) <sup>1)</sup>	Group 5 (n=5)	Conc. (ppm)
alpha-BHC	0.5	Captafol	2.0
Diazinon	1.5	Chlorothalonil	1.0
Aldrin	0.5	Dicofol	2.0
Dichlofluandil	1.5	Parathion	1.0
Endosulfan	0.5	Chlorobenzilate	3.0
p,p'-DDE	1.5		
Endrin	0.5		
p,p'-DDT	0.5		
Cypermethrin	1.5		
Fenvalerate	1.5		

Group 2 (n=15)	Conc. (ppm)	Group 2	Conc. (ppm)
Dichlorvos	1.5	Dieldrin	0.25
gamma-BHC	0.25	o,p'-DDD	0.25
Etrimfos	0.5	p,p'-DDD	0.5
Chlorpyrifos-methyl	0.5	Ethion	0.5
Pirimiphos-methyl	0.5	EPN	0.5
beta-BHC	0.5	Tetradifon	0.25
Fenitrothion	0.5	Cyfluthrin	0.5
Phenthoate	0.5		

Group 3 (n=9)	Conc. (ppm)	Group 4 (n=7)	Conc. (ppm)
Omethoate	2.0	Ethiofencarb	2.0
Pirimicarb	2.0	Captan	0.5
Chlorpyrifos	0.5	Dimethoate	0.5
delta-BHC	1.0	Metribuzin	0.5
Malathion	0.5	Fenthion	0.5
Pendimethalin	0.5	Chinomethionat	0.5
Methodathion	0.5	Imazalil	2.0
Procymidone	0.5		
o,p'-DDT	0.5		

<sup>1)</sup>µg/g

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

## 결과 및 고찰

### GC/MSD에 의한 분석

46종 농약을 5그룹으로 분류하고, GC/MSD SIM mode로 70°C부터 분석하기 시작하여 280°C까지 승온하는 GC 조건에서 비교적 분자량이 작고 휘발성이 높은 dichlorvos부터 고온에서 복수의 피크로 검출되는 cypermethrin, cyfluthrin, fenvalerate 등의 피레스로이드계 농약까지 검출이 가능하였다.

쌀시료에서 잔류농약을 추출하는 용매로써는 대부

**Table 3. GC/MSD system conditions**

Gas Chromatograph: HP5980 Series II plus GC (Hewlett Packard)
Column: HP-1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
Oven: 70°C (hold 0.91 min) to 130°C at 15°C/min, 130°C to 220°C at 1.2°C/min, 220°C to 280°C (hold 11 min) at 6.0°C/min
Injection port: split/splitless Inlet with EPC, split/splitless liner, HP7673A automated sampler
Inlet temperature: 250°C (Splitless mode, 2 µl)
Detector: HP5972 Mass Selective Detector 285°C Selected Ion Monitoring mode, Maximum sensitivity autotune
Carrier gas: Helium 0.9 mL/min

**Table 4. Groups of monitoring masses (ions) and start times for SIM data acquisition**

group ID	Dwell per Ion (msec.)	Start time (min)	Ions in group
1	117	5	58,85,86,88,105
2	95	7	109,122,149,164,185,220
3	203	12	107,139,168
4	59	18	79,80,91,119,121,139,149,151,136
5	37	20	79,80,94,95,115,116,119,136,144,149,151,121,91
6	68	24	72,115,119,161,162,183,198,219
7	80	28	110,111,156,179,181,219,304
8	117	32	181,263,265,277,292
9	59	36	87,143,166,229,238,263,265,286,288
10	95	38.5	132,160,264,266,290,305
11	52	41	72,100,125,183,198,199,219,257,290,305
12	117	42.5	183,198,199,219,314
13	95	43	139,199,206,249,250,314
14	117	44.3	169,183,217,219,278
15	41	46	115,127,116,169,173,224,226,260,279,278,332,144
16	117	47	127,173,243,277,339
17	52	49	116,139,206,234,252,281,291,243,277,339
18	203	52	246,274,318
19	149	54	260,262,263,277
20	95	56	85,143,263,281,283,285
21	95	58	165,173,199,203,215,235
22	117	62	139,235,237,241,251
23	95	65	153,165,231,235,237,384
24	149	70	135,173,201,350
25	117	79	157,159,169,229,356
26	149	87	165,181,206,226
27	95	90.5	165,167,181,225,251,419
28	95	92	167,225,419,250,252,502

분의 농약을 잘 용해하고 추출시 여과나 그후의 농축이 용이한 acetone을 사용하였고, GC에 주입하는 시험용액의 용매는 휘발성이 적은 비극성의 hexane을 사용하였다. 표준농약은 GC/MSD scan mode에서 분석한 후, 각 농약의 머무름 시간과 mass spectrum 및

특성이온 등을 선택하여 GC/MSD SIM mode의 조건을 Table 4와 같이 작성하였다. 이와 같이 작성된 분석

조건에서 다시 5그룹의 표준농약 mixture를 분석하여 각 농약의 머무름시간, 특징적인 두종류 이상의 fragment ions (target ion, confirmation ion)의 감도비에 의

**Table 5. Pesticide retention time, quantitation masses, confirmation masses and their ratios to quantitation mass**

No.	Pesticide	Ret. time	TI/Q1,Q2	Ratio Q1/TI
1	Dichlorvos	8.094	185/109,220	453.48
2	Ethiofencarb	13.161	107/168,77	27.44
3	Captan	19.996	79/80	54.61
4	Captafol	20.070	151/79,80	153.97
5	alpha-BHC	26.051	219/183	115.25
6	Omethoate	28.848	156/110	102.91
7	Diazinon	30.842	304/179	287.27
8	gamma-BHC	31.050	219/181,183	76.54
9	Etrimfos	33.176	292/181,277	110.77
10	Aldrin	36.030	263/265	66.26
11	Pirimicarb	37.191	166/238	15.74
12	Chlorpyrifos-methyl	37.378	286/288	69.48
13	Dimethoate	37.423	87/229,143	4.7
14	Chlorothalonil	40.389	266/264	77.83
15	Pirimiphos-methyl	41.836	290/305	56.85
16	Metribuzin	42.477	198/199	21.21
17	beta-BHC	42.574	219/183,217	111.19
18	Chlorpyrifos	43.379	314/199	252.66
19	Dicofol	44.071	250/139	536.12
20	delta-BHC	44.756	183/219,217	90.02
21	Fenthion	45.819	278/169	25.02
22	Dichlofluanid	46.451	226/224,332	144.83
23	Fenitrothion	46.617	277/260	57.16
24	Malathion	47.191	173/127	109.59
25	alpha-endosulfan	48.946	277/339,243	69.15
26	Chinomethionat	49.172	116/206,234	173.37
27	Parathion	49.272	291/139	103.08
28	Pendimethalin	49.502	252/281	8.81
29	Phenthoate	52.778	246/274	450.88
30	p,p-DDE	53.948	318/246	142.88
31	Dieldrin	54.149	277/263	137.83
32	Endrin	56.610	263/281	45.61
33	Methidathion	56.662	145/85	0.27
34	Procymidone	57.068	96/283,285	65.31
35	o,p-DDD	58.067	235/237	45.47
36	o,p-DDT	59.534	235/165	40.74
37	Imazail	60.797	215/173,203	102.49
38	Chlorobenzilate	63.161	251/139,111	119.7
39	p,p-DDD	64.741	235/237,212	64.71
40	Ethion	66.283	231/97	63.43
41	p,p-DDT	66.661	235/237,165	64.85
42	EPN	80.096	157/169	223.56
43	Tetradifon	82.014	159/229,356	189.16
44	Cyfluthrin 1	89.011	226/206	134.96
45	Cypermethrin 1	89.284	181/165	85.27
46	Cyfluthrin 4 <sup>1)</sup>	89.540	226/207	145.93
47	Cypermethrin 4 <sup>1)</sup>	89.809	181/166	92.06
48	Fenvalerate 1	91.403	167/225,419	47.53
49	Fenvalerate 2	92.045	167/225,420	46.41

<sup>1)</sup>4 peaks are observed, but only 2 are monitored

**Table 6. Standard calibration equations and coefficient of determinative values of 46 pesticides by GC/MSD**

Group	Pesticide	Response=A * Amt+ B	r <sup>2</sup>
1	alpha-BHC	5.04e+005 -1.22e+005	0.994
1	Diazinon	1.77e+005 -1.30e+005	0.994
1	Aldrin	3.53e+005 -8.59e+004	0.994
1	Dichlofluanid	1.89e+005 -1.45e+005	0.994
1	alpha-endosulfan	4.38e+004 -1.07e+004	0.994
1	p,p-DDE	6.21e+005 -4.50e+005	0.994
1	Endrin	1.09e+005 -2.69e+004	0.994
1	p,p-DDT	4.52e+005 -1.17e+005	0.994
1	Cypermethrin 1	1.80e+005 -1.37e+005	0.994
1	Cypermethrin 4 <sup>1)</sup>	1.65e+005 -1.25e+005	0.994
1	Fenvalerate 1	1.76e+005 -1.33e+005	0.994
1	Fenvalerate 2	1.03e+005 -7.84e+005	0.994
2	Dichlorvos	2.24e+004 +3.68e+003	1.000
2	gamma-BHC	2.93e+004 +1.26e+003	0.999
2	Etrimfos	2.26e+004 -2.34e+002	1.000
2	Chlorpyrifos-methyl	4.90e+004 -4.62e+002	1.000
2	Pirimiphos-methyl	2.91e+004 -3.17e+002	1.000
2	beta-BHC	2.68e+004 +2.17e+003	0.999
2	Fenitrothion	1.64e+004 -2.23e+003	0.999
2	Phenthoate	1.33e+004 -9.31e+002	1.000
2	Dieldrin	6.95e+003 +7.28e+002	0.992
2	o,p-DDD	7.02e+004 +5.35e+003	1.000
2	p,p-DDD	8.14e+004 +6.44e+002	1.000
2	Ethion	6.30e+004 -7.31e+003	0.999
2	EPN	1.44e+004 -2.62e+003	0.997
2	Tetradifon	2.53e+004 +7.80e+002	0.999
2	Cyfluthrin 1	1.79e+003 -3.52e+002	0.999
2	Cyfluthrin 4 <sup>1)</sup>	1.74e+003 -2.48e+002	1.000
3	Omethoate	5.90e+004 -5.65e+004	0.995
3	Pirimicarb	2.17e+005 -1.27e+005	0.998
3	Chlorpyrifos	2.05e+004 -4.09e+003	0.997
3	delta-BHC	1.99e+004 -5.75e+003	0.998
3	Malathion	4.47e+004 -1.03e+004	0.995
3	Pendimethalin	6.75e+004 -3.02e+004	1.000
3	Methidathion	5.20e+004 -1.24e+004	0.995
3	Procymidone	4.16e+004 -6.43e+003	0.998
3	o,p-DDT	6.44e+004 -1.50e+004	0.995
4	Ethiofencarb	7.67e+004 -2.28e+004	1.000
4	Captan	2.42e+004 -1.67e+003	1.000
4	Dimethoate	5.02e+004 -1.97e+004	0.997
4	Metribuzin	3.96e+004 -7.87e+003	0.997
4	Fenthion	6.07e+004 -1.06e+004	0.997
4	Chinomethionat	1.37e+004 -1.71e+003	0.999
4	Imazail	1.19e+004 -1.17e+004	0.994
5	Captafol	1.28e+004 +2.58e+003	0.999
5	Chlorothalonil	1.46e+004 -4.82e+003	0.998
5	Dicofol	1.49e+004 +3.04e+003	0.999
5	Parathion	1.10e+004 -3.68e+003	0.998
5	Chlorobenzilate	6.40e+004 -1.07e+004	1.000

<sup>1)</sup>4 peaks are observed, but only 2 are monitored

해 피크를 확인하고(Table 5), target ion의 피크 면적을 사용하여 3점으로 외부표준법에 의한 검량선을 작성하였다(Table 6).

이와같은 GC/MSD SIM mode에서의 잔류농약 다성분 동시분석법은 식품공전의 잔류농약 설정기준에서 요구하는 검출한계 0.01 ppm 농도에서의 분석을 가능하게 하였다.

#### 회수율 실험

“농산물 농약잔류 허용기준”(1)에 근거한 46종 농약의 표준품을 그룹별로 분류하여 회수율 실험을 한 결과(Table 7, Fig. 1-3), 46종 농약중 aldrin을 포함한 42종 농약의 회수율은 70%이상으로 나타났고, 그외 dichlofluanid, dichlorvos는 각각 56.7, 53.9%의 회수율을 보였다. 유기인계 농약인 dichlorvos는 휘발성이 높기 때문에 시료 전처리 과정중에 손실이 일어나고, 합질소계 농약인 chinomethionat은 추출후 floristol의 정제의 전개에서 일부 소실되는 것으로 보인다. 또, dichlofluanid는 조작중에 *N,N'*-dimethylphenylsulfonamide로 분해되기 쉽고 회수율도 57%에 불과했다.

Imazalil은 염기성에서 용매유출되는 물질이지만 별도의 조작없이도 본 분석법으로 높은 회수율을 나타내었다. *N-methyl* carbamate계 농약중 ethiofencarb는 전처리중에 sulfoxide 및 sulfon체로의 산화가 촉진된다. 또, *N-methyl* carbamate계 농약에 있어서는 본 분석법에서 얻어진 농약을 용매치환한 후 postcolumn 유도체화 HPLC로 분석(12,14)함으로써 정확한 정량이 가능하게 된다고 생각한다. 한편, 유기염소계 농약인 captafol의 회수율이 46%정도로 낮았고 전처리 조작중의 분해가 일어났을 것으로 추정된다. captafol의 fragment ion중 감도가 큰 것은 79만으로 저질량인 방해피크가 많아서 쌀시료에서의 검출이 어려웠던 것으로 생각되며, captan은 35% 내외의 낮은 회수율을 보였는데, 이는 captan의 N-S결합이 본 연구의 전처리 과정에서 시료내 SH 화합물과 반응하여 쉽게 끊어지므로서 분해소실된 것이 아닌가 생각된다. Cypermethrin 등의 피레스로이드계 농약들은 거의 양호한 회수율이 얻어졌다. 본 실험의 시료인 쌀의 경우 회수율 실험에 사용한 농약 46종은 검출되지 않았다.

따라서, 본 연구의 자동 Soxhlet 추출, Sep-Pak flor-

**Table 7. Recovery from the pesticides-spiked rice sample**

Pesticides		Recovery (%) <sup>1)</sup>	Pesticides		Recovery (%) <sup>1)</sup>
1	Aldrin	113.34±0.29	24	Ethion	98.32±1.58
2	alpha-BHC	73.33±1.15	25	Etrimfos	88.89±1.53
3	alpha-endosulfan	83.43±0.59	26	Fenitrothion	96.83±0.58
4	beta-BHC	102.22±0.58	27	Fenthion	103.33±0.58
5	Captafol	45.78±4.04	28	Fenvalerate 1	85.51±1.44
6	Captan	34.83±0.58		Fenvalerate 2	88.89±1.15
7	Chinomethionat	95.56±1.16	29	gamma-BHC	86.67±2.14
8	Chlorobenzilate	95.67±3.79	30	Imazalil	93.94±0.68
9	Chlorothalonil	95.58±0.58	31	Malathion	93.34±3.24
10	Chlorpyrifos	104.44±0.56	32	Methidathion	94.54±2.08
11	Chlorpyrifos-methyl	95.83±0.65	33	Metribuzin	93.32±1.12
12	Cyfluthrin 1	97.34±1.54	34	o,p'-DDD	96.67±0.58
	Cyfluthrin 2	83.34±9.07	35	o,p'-DDT	97.87±2.58
13	Cypermethrin 1	77.78±2.89	36	Omethoate	96.00±3.20
	Cypermethrin 2	87.88±1.15	37	p,p'-DDD	104.44±0.52
14	delta-BHC	92.00±1.73	38	p,p'-DDE	77.78±3.52
15	Diazinon	93.33±1.58	39	p,p'-DDT	73.35±2.15
16	Dichlofluanid	56.71±4.04	40	Parathion	98.81±1.21
17	Dichlorvos	53.94±0.58	41	Pendimethalin	93.33±1.15
18	Dicofol	114.01±6.08	42	Phenthoate	93.43±2.35
19	Dieldrin	86.67±1.16	43	Pirimicarb	100.67±0.65
20	Dimethoate	91.33±8.08	44	Pirimiphos-methyl	86.68±1.73
21	Endrin	86.67±0.59	45	Procymidone	106.67±0.65
22	EPN	81.33±8.25	46	Tetradifon	86.67±1.15
23	Ethiofencarb	106.03±6.31			

<sup>1)</sup>Recovery(%)=[(Spiked sample)conc-(Blank sample)conc]/(Added STD)conc×100  
Average±standard deviation of 3 determinations.

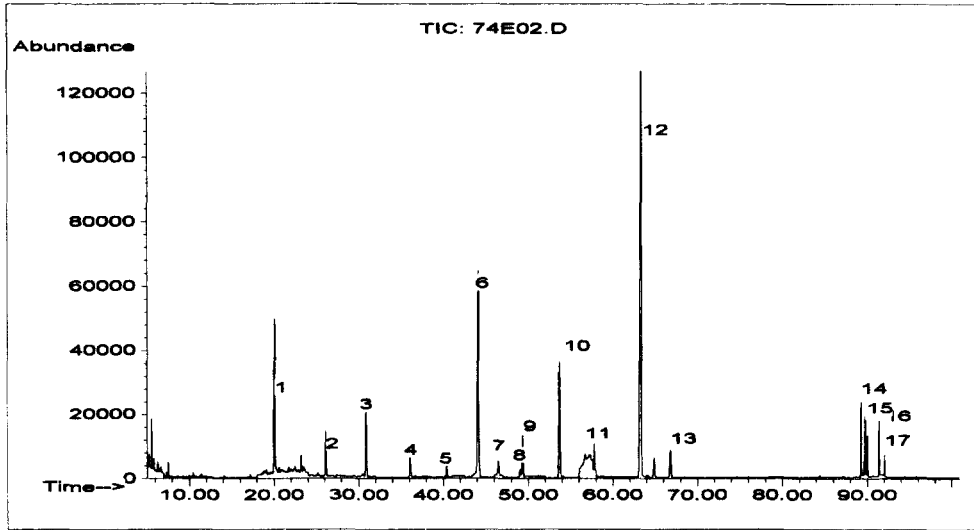


Fig. 1. Group 1 and Group 5 Standard Pesticide-Fortified Rice Chromatogram. 1: Captafol, 2: alpha-BHC, 3: Diazinon, 4: Aldrin, 5: Chlorothalonil, 6: Dicofol, 7: Dichlofluamid, 8: Endosulfan, 9: Parathion, 10: p,p'-DDE, 11: Endrin, 12: Chlorobenzilate, 13: p,p'-DDT, 14: Cypermethrin 1, 15: Cypermethrin 2, 16: Fenvalerate 1, 17: Fenvalerate 2.

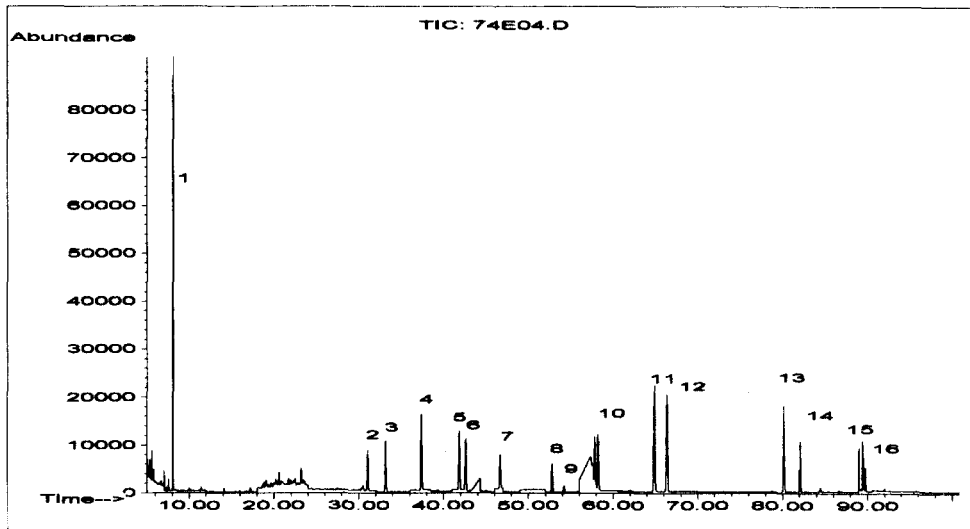


Fig. 2. Group 2 Standard Pesticide-Fortified Rice Chromatogram. 1: Dichlorvos, 2: gamma-BHC, 3: Etrifos, 4: Chlorpyrifos-methyl, 5: Pirimiphos-methyl, 6: beta-BHC, 7: Fenitrothion, 8: Phenthoate, 9: Dieldrin, 10: o,p'-DDD, 11: p,p'-DDD, 12: Ethion, 13: EPN, 14: Tetradifon, 15: Cyfluthrin 1, 16: Cyfluthrin 2.

isil 정제 및 MSD (SIM mode)로의 다성분 동시 분석법은 간단한 전처리 과정과 한 번의 주입으로 유기인제, 유기염소제, 카바메이트제 및 피레스로이드제 농약까지 정량 및 정성 분석할 수 있는 신속하고 정확한 방법으로 기대된다. 차후 더 많은 종류의 농약에 대한 다성분 동시 분석법의 개발이 계속되어야 할 것으로 생각된다.

## 요 약

유기인제, 유기염소제, 카바메이트제 및 피레스로이드 농약을 한 번의 전처리와 주입으로 동시에 정량 및 정성분석할 수 있는 실험법을 연구하였다. 자동 soxhlet 추출 장치로 쌀시료로부터 농약을 추출해내고, 이 추출물의 용매를 증발시킨 후 hexane에 재용해하고

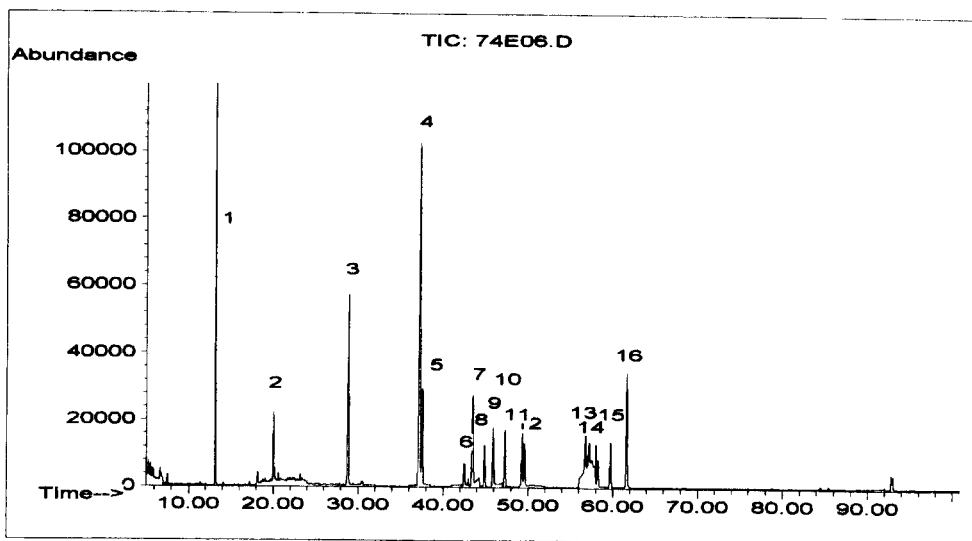


Fig. 3. Group 3 and Group 4 Standard Pesticide-Fortified Rice Chromatogram. 1: Ethiofencarb, 2: Captan, 3: Omethoate, 4: Pirimicarb, 5: Dimethoate, 6: Metribuzin, 7: Chlorpyrifos, 8: delta-BHC, 9: Fenthion, 10: Malathion, 11: Chinomethionat, 12: Pendimethalin, 13: Methidathion, 14: Procymidone, 15: o,p'-DDT, 16: Imazalil.

Sep-Pak florisisil 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, 중간극성의 칼럼에 질량검출기를 통해 검출하였다. 이 분석법으로 쌀시료에 대해 3회의 회수율 실험을 하였을 때 captafol과 captan 등을 제외한 42종 농약이 70% 이상의 회수율을 나타내었고, 3회 반복된 실험치 간의 표준편차는 0.29~9.07의 범위로 나타나 비교적 양호한 재현성을 보였다.

## 문헌

1. 한국식품공업협회 : 식품공전. 문영사, p.41 (1997)
2. Itoyama T., Sekiguchi Y., Koiguchi S., Hirahara Y. *et al.*: Simple and rapid systematic determination of various pesticides in brown rice by GC (in Japanese). *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **36**(4), 516-524 (1995)
3. Takahashi K., Ishii R., Ijima M and Hoshino Y.: Studies on analysis of organophosphorus, pyrethroid and organonitrogen pesticides in vegetables and fruits (in Japanese). *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **36**(5), 607-612 (1995)
4. Tonogai Y., Tsumura Y., Nakamura Y. and Ito Y.: Studies on preparation of sample solution for simultaneous determination of 9 carbamate and 12 organophosphorus pesticides in agricultural product (in Japanese). *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **33**(5), 449-457 (1992)
5. Hirahara Y., Narita M., Okamoto K., Miyoshi T. *et al.*: Simple and rapid simultaneous determination of various pesticides of polished rice by GC (in Japanese). *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **35**(5), 517-524 (1994)
6. Miyata M., Kamakura K., Narita M., Hirahara Y. *et al.*:

Studies on systematic determination of organophosphorus, carbamate, organochlorine and pyrethroid pesticides in polished rice by GC (in Japanese). *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **35**(3), 276-286 (1994)

7. Hirai S., Onji Y. and Sasaki M.: Simple determination of organophosphorus pesticides in agricultural products by using a graphitized carbon black cartridge (in Japan). *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **36**(5), 635-638 (1995)
8. Rho, K.A., Kim, J.H., Kim, H.W., Lee, Y.K. and Park, K.M.: Simultaneous determination of various pesticides (I): Analysis by GC with ECD and NPD dual detectors (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **29**(3), 427-431 (1997)
9. Kawagaki M., Fukuhara K., Uchixama S.: Gas chromatographic-mass spectrometric (GC/MS) screening of pesticides (in Japanese). *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **35**(5), 479-495 (1994)
10. Park, Y.H.: Simultaneous determination of multi-residue pesticides by GC/MS (in Korean). *M.S. Thesis*, Kyeonggi Univ., Seoul, Korea (1996)
11. "Method 3541- Soxhlet extraction" U.S. Environmental protection Agency, Cincinnati, OH, September(1986)
12. Park, J.T.: Studies on simultaneous determination of carbamate pesticides in agricultural products (in Korean). *Ph.D. Thesis*, Korea Univ., Seoul, Korea (1996)
13. Lee S.M., Papathakis M.L., Feng H.-M.C., Hunter G.F., Carr J.E.: Multipesticide residue method for fruits and vegetables: California Department of Food and Agriculture. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **339**, 376 (1991)
14. Nagayama T., Kobayashi M., Shioda H., Morino M., Ito M., Tamura Y.: Simultaneous determination of N-methylcarbamate pesticides in agricultural products by liquid chromatography (in Japanese). *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **35**(5), 470-478 (1994)