

## 위장형주입장치를 이용한 잔류농약 신속전처리 및 다성분 동시분석법

홍영민<sup>†</sup> · Ryoichi Sasano\* · Yutaka Nakanishi\*

동일시마즈(주) 기술연구소, \*Saika Technological Institute Foundation

## Rapid Sample Preparation and Multiple Pesticides Residue Analysis in Food by GC/MS using Stomach Shaped Large Volume Injector

Youngmin Hong<sup>†</sup>, Youngjin Kwon, Seokki Lee, Ryoichi Sasano\*, and Yutaka Nakanishi\*

Dongil SHIMADZU Corporation, Seoul 135-010, Korea

\*Saika Technological Institute Foundation

As the number of imported agricultural products is now increasing in Japan, Japanese Ministry of Health, Labor and Welfare had set pesticide residue standards for 750 pesticides on individual agricultural products to assure the safety in 2006. It was resulted in a strong demand for increased analytical throughput, which necessitates the use of simple sample pretreatment and efficient analysis for routine work. This paper describes a method for increasing GC/MS system detection limits by making large volume injections using new programmable temperature vaporizer as LaviStoma™ within stomach shaped liner. To achieve an optimum performance, several solid phase extraction conditions were investigated. Acetone and Hexane were chosen as acceptor phase with alternating dichloromethane. Moreover, the influence of matrix effects was examined by adding different agricultural samples. Agricultural Samples including 160 pesticides were prepared at 0.1mg/kg by adding each pesticide. These samples were analyzed by GC/MS, and confirmed for analytical recoveries.

**Key words** : Pesticide residues, PTV, Stomach shaped liner, GC/MS.

### 1. 서 론

식품 중의 잔류농약 성분에 대한 규제는 점차적으로 그 항목수가 증가하고 있는 추세이며, 일본의 경우 농산물에 대하여 2005년까지 283종의 잔류농약성분에 대하여 규제하던 것이 2006년에는 약 800여종을 규제하는 방향으로 진행되고 있는 실정이다. 이러한 양상은 기준과 같이 규제대상 항목만으로 국한되어 규제하는 것이 아닌, 위해요소를 가지고 있는 모든 물질로 확대되는, 이른바 'Positive List System'으로 확장되는 것을 의미하는 것이다.<sup>1)</sup> 따라서, 이러한 식품 중에 포함되어 있는 많은 잔류농약 성분을 효과적으로 스크리닝하고 효율적인 정량분석을 수행하기 위해 다성분 동시 분석법과 신속 정량법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다.<sup>2-4)</sup> 국내의 경우에도 식품의약품안전청의 자료에 의하면 최근 규제성분이 농산물 중 약 370

여종으로 증설되었으며, 국제적인 동향에 맞추어 급격히 증가되고 있는 추세이다.<sup>5)</sup> 하지만, 이러한 잔류농약의 분석법은 잔류농약의 성분별 개별 분석법으로 규정되어 있어 실질적인 잔류농약의 실태를 파악하는데 있어 많은 시간이 소요되기 때문에 현실적인 분석법의 모색이 필요한 상황이다.

지금까지 일반적인 잔류농약분석법은 많은 방법들이 소개되어 왔으며, 다성분의 잔류농약을 화합물별로 구분하여 전처리하고 GC, LC, GC/MS, LC/MS 등으로 분석하는 방법들이 주류를 이루어 왔다.<sup>6-12)</sup> 하지만 이러한 방법들 또한 미량성분의 잔류농약을 검출하기 위해 많은 전처리 시간을 필요로 하고 있으며, 복잡한 전처리 과정으로 인한 결과의 재현성이 문제점으로 남아 있다.

미량의 농약성분을 분석하기 위한 기기분석방법의 개선을 위한 노력들이 많은 연구자들로부터 진행되고 있

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

는데, 그 중에 GC나 GC/MS의 분석에서 시료를 대량으로 주입하여 감도를 향상시키는 방법들이 검토되고 있다.<sup>13~14)</sup> 이러한 대량주입법은 시료주입량을 100  $\mu$ L 까지 늘려 주입함으로써 감도를 향상시킬 수 있으며, 주입량의 증가에 따른 농축과정이 간소화되어 전처리 시간을 단축시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 현재까지 검토되어 지고 있는 대량주입법에는 On-Column 주입법, 충전제를 이용한 농축주입법, PTV 주입법 등이 있다.<sup>15~20)</sup> 본 연구에서는 이러한 대량주입법 중에 기존의 PTV방식을 변형시킨 방법을 응용하였으며, GC 주입부에 위장형 라이너(stomach shaped liner)를 도입하여 시료를 대량으로 주입함으로써 미량의 잔류농약 분석의 감도를 증가시키고, 전처리 과정을 간소화하는 방법에 대해서 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 대량주입장치

대량주입법의 원리는 낮은 주입구 온도로 시료를 주입하여 액체상태로 라이너의 위장형 부분에 유지시키고, 시료 분할 모드(split mode)에 의해 용매를 배출하면서 시료를 농축하게 된다. 농축 후에는 시료 비분할 모드(splitless mode)로 변경하고 주입구 온도를 증가시켜 목적물질을 분리 컬럼에 도입한다(Fig. 1, 2, 3). 이와 같은 대량 주입법은 라이너 내에서 시료를 낮은 온도로 컬럼에 도입할 수 있기 때문에 열에 불안정한 물질에도 적용이 가능하다.

2.2. 시약 및 기구

실험에 사용한 농약 표준시약은 모두 GL Science (Tokyo, Japan)의 개별 표준시약을 혼합하여 사용하였

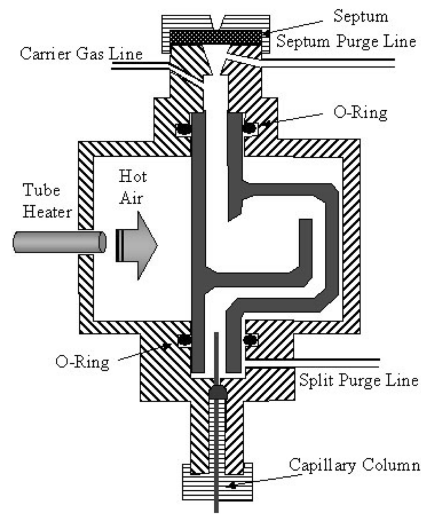


Fig. 1. Programmable temperature vaporizer using stomach shaped liner.

으며, 추출 및 농축에 사용한 아세톤 및 메탄올은 Burdick & Jackson사(SK Chemicals, 울산)의 잔류농약 분석용 용매를 사용하였다. 농약 표준시약은 각각 1000 mg/L가 되도록 아세톤에 녹여서 냉장 보관하였다. 각각의 개별 표준시약은 0.1 mg/L가 되도록 혼합하여 제조한 후, 회수를 점검용 시료에 첨가하여 분석하였다. 시료전처리 과정에 사용한 초순수는 Milli-Q (Millipore, MA, USA) 장치를 이용하여 18.2 M $\Omega$  이상의 초순수를 사용하였고, 시료의 여과에 사용한 필터는 1.0  $\mu$ m 공극의 GA-100(Advantec Toyo, Tokyo, Japan) 유리섬유 필터를 사용하였다. 시료 정제 및 농축에 사용한 고상추출카트리지는 Saika-SPE 시리즈 (Eminet, Wakayama, Japan)를 사용하였으며, 사용 전에 아세톤으로 세정하고 건조하여 준비하였다.

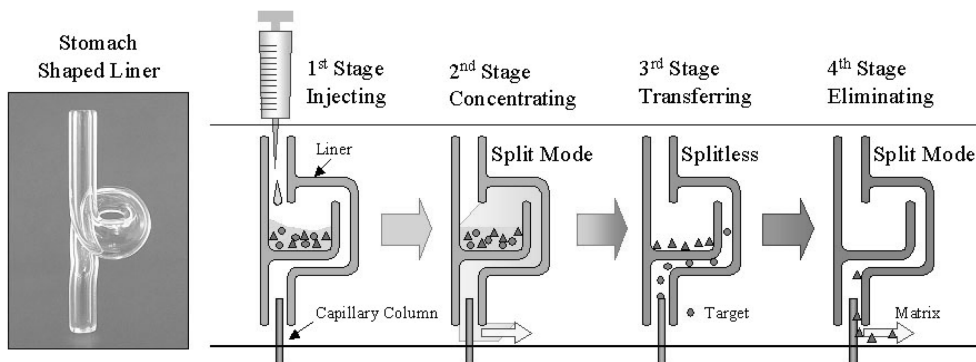


Fig. 2. GC injection procedure of large volume sample.

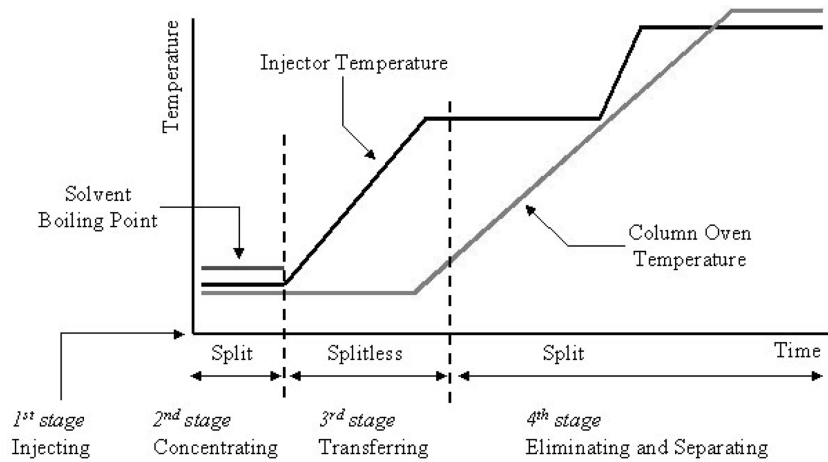


Fig. 3. GC condition of large volume injection.

### 2.3. PTV-GC/MS 시스템

GC/MS는 GCMS-QP2010(Shimadzu, Kyoto, Japan)을 사용하여 분석하였으며, PTV 주입장치인 LaviStoma(Eminet, Wakayama, Japan)와 자동시료주입기인 AOC-20i(Shimadzu, Kyoto, Japan)를 장착하였다. GC/MS의 자세한 분석조건은 Table 1과 같다. MS분석은 모두 SCAN 모드에서 분석을 수행하여 정성 및 정량을 수행하였다.

### 2.4. 고상 흡착법을 이용한 시료 전처리

시료로는 시중에 유통되는 시금치, 피망, 토마토, 당근, 파를 이용하였으며, 각 시료에 160종의 농약이 0.1 mg/L가 되도록 첨가하여 분석 회수율을 측정하였다.

먼저 분석을 위한 시료는 homogenizer를 이용하여

균질화한 후, 시료 20 g을 저울로 칭량하여 준비하고 이를 흡입여과장치와 glass filter를 이용하여 아세트나이트릴 75 mL로 여과하고, 물로 100 mL가 되도록 한다. 여과한 시료 중 1 mL를 분취하여 고상 C-18 카트리지(a)에 3:1 아세트나이트릴: 물 1 mL(희석율 75%)로 용출시켜 시료에 포함되어 있는 극성이 약한 식물성분이나, 지방산에스테르류, 클로로필 등과 같이 분석에 방해가 되는 물질을 정제한다. 이 유출액에 물 2 mL를 넣어 희석(희석율 35%)하여, 다른 고상 C-18 카트리지(b)에 통과시켜 비극성 농약성분을 흡착하고, 여과액에 15% NaCl 20 mL를 넣고 희석(희석율 6%)한 후 C-18 카트리지(b)에 통과시켜 극성 농약성분을 카트리지에 농축하였으며, 고상카트리지는 흡입여과용 펌프를 이용하여 약 3분간 건조하였다. 농축한 고상 C-

Table 1. Analytical parameters for GC/MS

Instrument	Analytical Parameter
PTV Injector	LaviStoma ; Stomach shaped liner
Injection Temp.	70~120 °C/min - 240°C (3 min) - 50 °C/min - 260 °C (20 min)
Solvent Purge Time	15 sec
Auto Injector	AOC-20i; 50 µL syringe
GC/MS	Shimadzu GCMS-QP2010
Pre-column	Deactivated silica capillary tube 0.32 mm × 0.3 m
Column	Inert Cap 5MS 0.25 mm i.d. x 30 m, df 0.2 5µm
Oven Temp.	60°C (3 min) - 20 °C/min - 160°C - 7 °C/min - 230°C - 2 °C/min
Split Purge Flow	50 mL/min (6 min) - 20 mL/min
Splitless Time	4 min
MS Method	SCAN, m/z 50~450

18 카트리지(b)의 하단에 PSA(Eminet, Wakayama, Japan) 카트리지를 직렬로 연결하고 아세톤:헥산을 1:4 비율로 한 용액 1 mL로 농약 성분을 용출시켰다. 기존의 용출방법에는 디클로로메탄이 이용되었지만, 인체에 대한 유해성과 폐수처리 등의 문제점으로 인해 여기에는 20% 아세톤-헥산 용액을 사용하였다. 최종 추출한 시료에 아세토나이트릴에 녹여 1%로 만든 폴리에틸렌글리콜 300을 2 µL첨가하고, 20% 아세톤-헥산 용액으로 1 mL가 되도록 하여 이를 분석용 시료로 하였으며, 시료 25 µL를 위장형 주입장치를 이용하여 GC/MS에 주입하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 고상흡착 전처리법의 흡착효율 평가

시료의 정제 및 농축과정에서 초순수와 15% NaCl 용액을 이용하여 희석하는 방법을 이용해 극성의 정도가 서로 다른 잔류농약성분들을 고상 C18 카트리지에 농축할 수 있었다. 이 과정에서 유출액의 희석비율이 극성에 다른 농약성분들의 분석 회수율에 미치는 영향을 알아 보고자 하였다. 처음 고상 C-18(a) 카트리지에 정제하는 과정에서 희석비율을 증가시킬수록 극성 농약 성분들의 농축에 따른 회수율이 향상되었다(Fig. 4). 그러나, 비극성의 농약성분들은 유리기구 등에 흡착되어 낮은 회수율을 보였다. 따라서, 두번째 고상 C-18(b) 카트리지에 농축하는 과정에서는 여과액을 더욱 희석하여 유출시킴으로써 다양한 극성의 농약성분들을 효과적으로 농축할 수 있었다. 이렇게 고상카트리지에 농축한 농약성분은 20% 아세톤/헥산을 이용하여 효과적

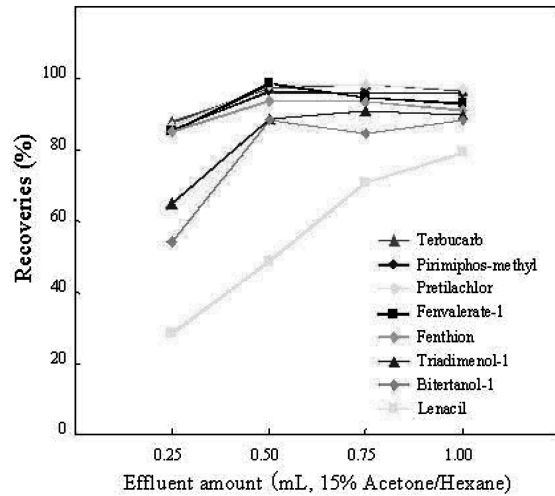


Fig. 5. Relationship between recoveries and sample effluent for pesticides.

으로 용출하였다(Fig. 5).

#### 3.2. 위장형 주입장치의 성능평가

##### 3.2.1. 위장형 라이너 내에서의 용매제거효율

기존의 GC 대량주입장치들은 이러한 다량의 용매성분이 컬럼으로 직접 도입되어 분석 시스템에 과도한 부하를 작용케 하는 역할을 할 수 있다. 위장형 라이너의 특징은 시료주입부에 대량의 시료를 유지할 수 있는 형태이기 때문에, 주입한 다량의 용매성분들을 시료분할 모드(split mode) 상태에서 충분히 제거할 수 있는 특징을 지닌다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 25~200 µl 까지 헥산을 대량으로 주입하였을 때, 주입부의 용매 제거시간을 약 0.5~2.0분 이상으로 하여 용매 비점 부근

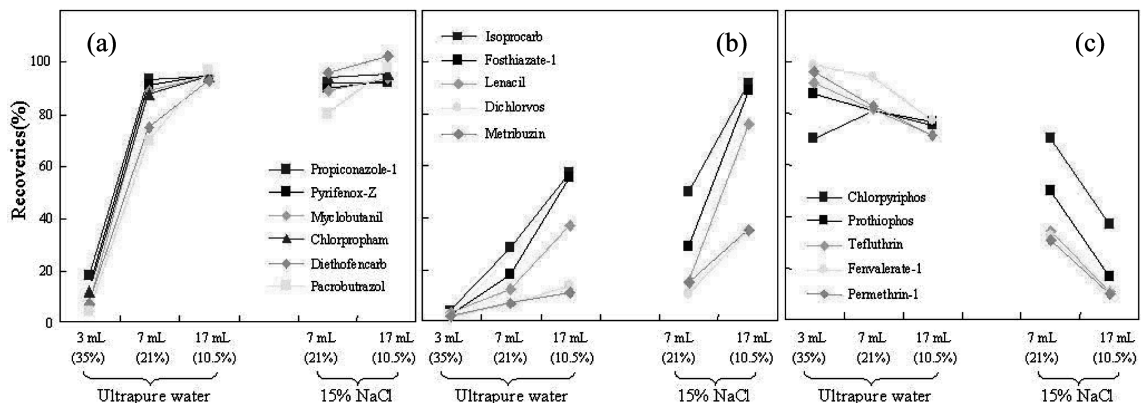


Fig. 4. Relationship between dilution rates and recoveries for pesticide polarities. (a) middle polar, (b) highly polar, (c) non-polar compounds.

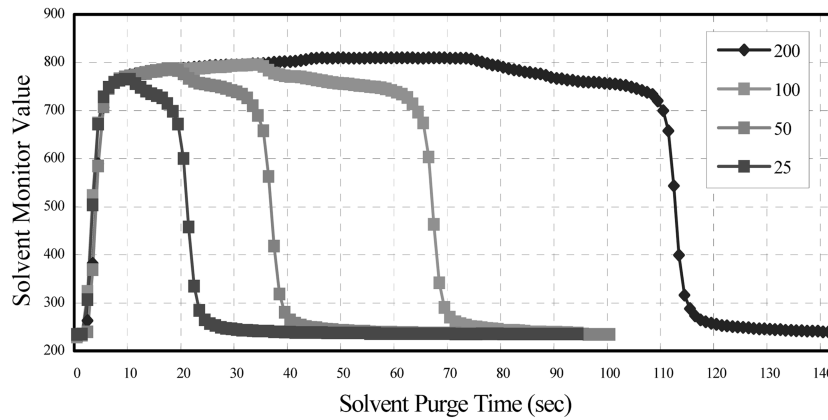


Fig. 6. Each solvent steam discharged when it is injected 25, 50, 100 and 200 µl(hexane) in this large volume injection method was detected with the solvent monitor.

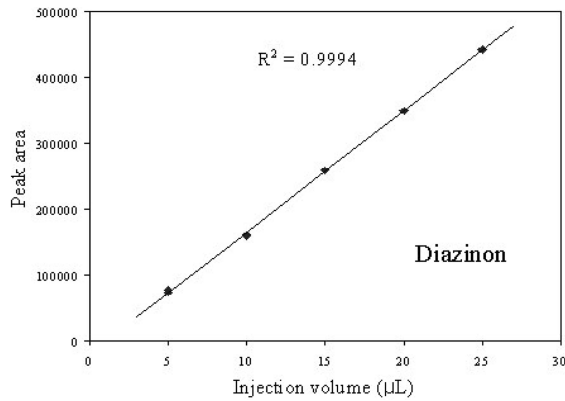


Fig. 7. Relationship between the peak areas and injection volumes.

에서 유지하게 되면 목적성분 이외의 용매를 충분히 제거할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2.2. 직선성 및 재현성

위장형 주입장치를 이용한 대량시료 주입 시의 효율을 확인한 결과, 시료주입량에 따른 직선성(Fig. 7)과 다양한 분자량 범위에서의 분석 재현성(Fig. 8, Table 2)에 의해 위장형 주입장치가 실제 잔류농약분석에 매우 적합한 결과를 도출할 수 있다는 것을 확인하였다.

3.3. 잔류농약 분석 회수율 평가

위장형 주입장치와 GC/MS를 이용하여, 실제 시료 중에 포함되어 있는 잔류농약을 분석할 경우의 분석 회수율의 적합성을 확인하기 위하여, 시료 균질화 과정을 거친 각각의 농산물 시료에 잔류농약 성분들의 농도가 0.1 mg/kg가 되도록 160종의 혼합표준액을 첨가하여 분석한 GC/MS SCAN 크로마토그램을 Fig. 9에 나타내었다. 농산물 시료를 전처리하여 잔류농약을 분석하

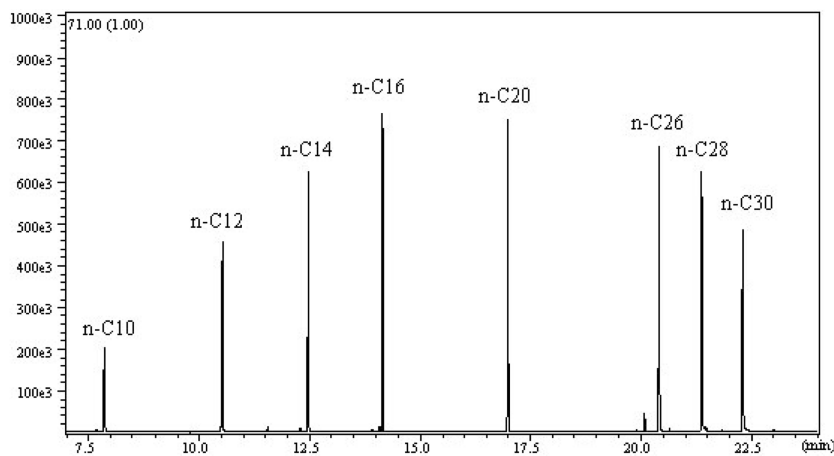
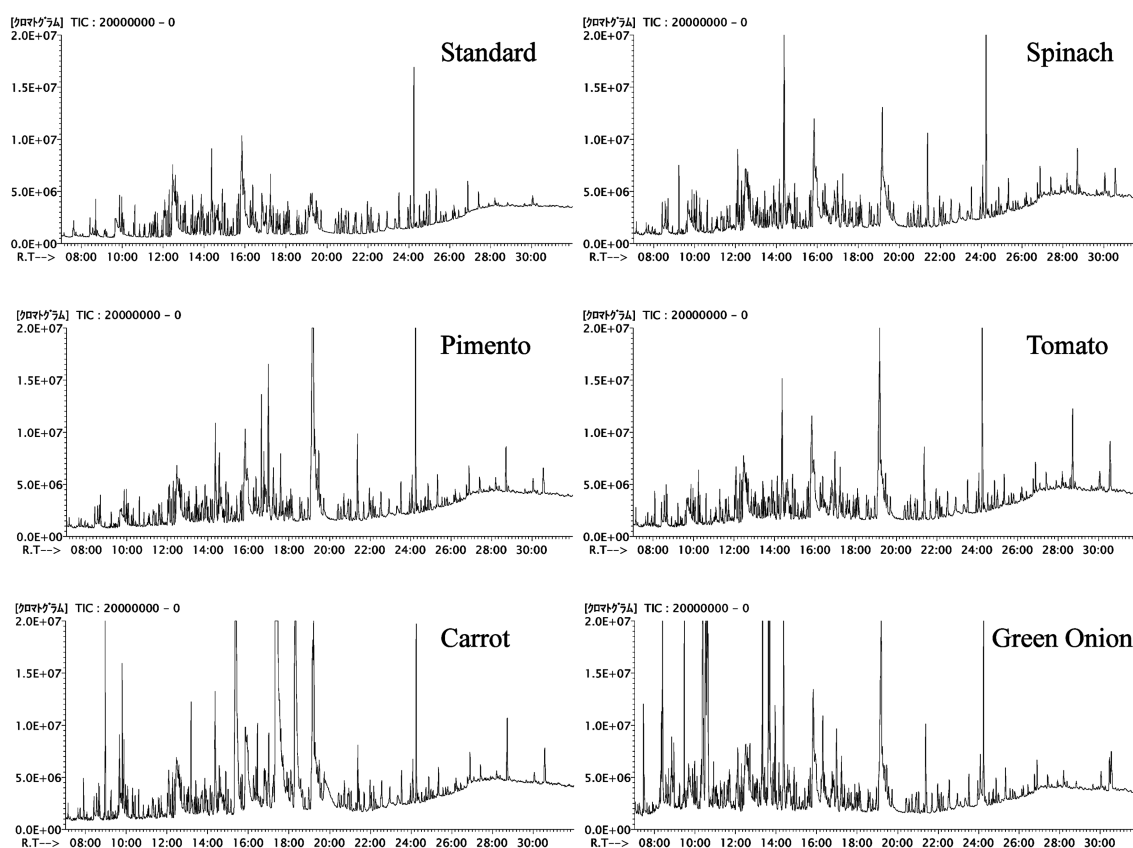


Fig. 8. Chromatogram obtained by injecting 100 µl volume of n-alkane in hexane standards (0.05 ng/ml).

**Table 2.** The reproducibility of 50 µl injection of n-alkane standard sample (0.01 ng/ml)

Compound	1	2	3	4	5	6	7	RSD(%)
n-C12	252,601	257,254	253,166	249,438	249,432	253,811	248,057	1.27
n-C14	325,240	320,895	318,580	318,948	318,493	317,430	313,494	1.11
n-C16	364,522	358,159	358,311	357,153	356,796	354,532	352,807	1.03
n-C20	335,312	330,845	329,183	329,920	327,611	324,322	329,810	1.01
n-C26	325,965	321,964	320,142	319,536	317,550	316,159	314,932	1.17
n-C28	281,270	277,190	275,587	287,896	284,255	281,746	270,983	2.03
n-C30	221,668	217,906	216,722	217,548	214,553	213,121	212,090	1.51



**Fig. 9.** Chromatograms of pesticides spiked samples within 0.1 mg/L, respectively.

였을 경우, 일반적으로 시료 중에 포함되어 있는 지방산 성분이나 색소, 수용성이 큰 식물성분, 당류는 분석의 방해물질로 작용하게 된다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 이러한 방해 물질들은 시료 전처리 과정에서 대부분 제거가 된 것을 MS 크로마토그램을 통해서 확인할 수 있었으며, 표준물질 분석결과와 비교했을 때 각 농작물별로 매우 정제된 결과를 얻을 수 있었다. 또한 각각의 물질을 정량하여 회수율을 확인해 본 결과(Table

3), 각 성분별로 6.2~152.0%, 평균 91.4%의 회수율을 얻을 수 있었으며, 약 150종 이상의 성분이 70% 이상의 회수율을 나타냈다(Table 4). 이러한 분석 결과는 상기의 고상흡착제를 이용한 신속 전처리 과정과 위장형 주입장치를 이용한 시료 대량 주입법이 잔류농약의 스크리닝 및 정량 분석에 효과적인 결과를 도출할 수 있다는 것으로 이해할 수 있다.

Table 3. Recoveries(%) for pesticides spiked samples

Pesticide	Spinach	Pimento	Tomato	Carrot	Green Onion	Pesticide	Spinach	Pimento	Tomato	Carrot	Green Onion
α-BHC	101.4	89.4	93.1	90.3	114.6	Isazophos	104.5	101.0	104.9	105.0	106.3
Acinathrin	105.9	103.1	104.0	92.1	148.5	Isocarbafos	97.7	90.0	94.6	90.2	99.3
Alachlor	95.2	89.9	93.1	87.7	96.4	Isofenphos Oxon	97.2	91.7	98.8	93.2	99.6
Aldrin	73.4	71.6	81.9	66.7	72.0	Isophenphos	99.0	94.0	94.5	96.1	99.9
Atrazine	97.3	88.8	96.1	88.7	99.1	Isoprocarb	92.7	88.3	90.1	84.1	101.6
β-BHC	96.0	89.6	88.2	84.5	96.5	Isoprotiolane	96.5	94.5	92.9	93.5	99.1
Benfuresate	99.2	91.2	96.1	87.8	98.6	Isoxathion	95.7	94.7	93.3	95.4	87.6
Benthiocarb	93.1	89.4	91.8	86.3	93.8	Kresoxim-methyl	99.2	94.8	91.6	117.4	101.5
Bifenox	103.4	90.4	92.3	100.9	110.4	Lenacil	95.0	90.7	93.6	94.9	95.4
Bifenthrin	60.6	39.8	81.5	52.4	62.9	Malaoxon	90.9	83.4	89.8	85.0	83.5
Biphenyl	86.3	80.4	81.0	80.1	89.5	Malathion	98.2	93.7	94.3	89.5	92.3
Bitertanol	92.0	89.1	90.9	92.9	91.1	Mefenacet	98.7	94.2	96.8	95.8	90.4
Buprofezin	86.6	87.6	86.8	75.6	87.7	MEP-ox	103.4	93.4	99.3	96.0	98.6
Butachlor	95.1	90.1	90.2	87.0	85.9	Mepromil	97.2	92.2	94.2	96.3	97.1
Butamifos	98.3	87.8	90.3	90.6	106.7	Metalaxyl	95.5	88.3	93.7	88.3	96.3
Cadusafos	100.6	91.2	94.8	93.1	109.5	Methidathion	91.8	85.9	90.9	87.5	70.6
Cafenstrole	100.3	96.7	96.0	94.2	101.5	Methoprene	74.8	73.9	85.3	53.9	65.0
Carbofuran	105.3	91.8	96.7	95.5	111.4	Methyl-Parathion	98.7	88.1	94.7	91.4	111.1
γ-BHC	97.7	89.4	91.9	85.9	97.3	Metolachlor	97.5	92.8	93.9	88.8	95.8
Chlorfenapyil	92.7	91.5	91.5	94.3	93.3	Metabuzin	67.3	50.5	51.6	38.6	78.4
Chlorfenvinphos	95.5	87.5	90.2	99.1	93.8	Molinate	88.9	87.6	90.5	86.7	96.1
Chlormetofen	99.5	93.1	94.4	108.2	118.3	Myclobutanil	92.1	89.0	91.2	88.8	91.2
Chlorobenzilate	102.0	96.3	95.8	98.5	104.2	o,p-DDT	85.8	82.7	89.2	89.0	82.8
Chlorpropham	93.9	89.3	91.8	85.5	93.9	OPP	104.9	95.8	99.1	98.0	109.7
Chlorpyrifos	96.5	89.2	90.6	88.4	98.3	p,p'-DDD	92.7	91.5	91.5	95.0	92.7
Chlorpyrifos-methyl	96.6	86.7	88.3	84.1	94.2	p,p'-DDE	79.0	77.8	85.1	73.4	82.6
Cinmethylin	95.0	91.6	93.9	86.8	96.1	p,p'-DDT	91.5	91.4	94.1	94.1	88.8
Cyanophos	102.2	94.3	99.2	96.3	98.6	Paclobotrazol	96.6	87.0	94.6	91.4	96.7
Cyfluthrin	97.6	95.5	92.4	88.7	101.2	Parathion	103.8	87.9	87.5	85.1	124.3
Cyhalofop-butyl	105.5	98.4	97.5	96.3	103.6	Pendimethalin	101.9	92.7	97.0	122.8	120.5
Cyhalothrin	76.0	79.4	80.2	86.3	24.3	Pemethrin	82.0	80.0	89.1	76.5	84.6
Cypermethrin	100.5	92.0	99.1	89.5	96.2	Phenothoate	97.6	90.9	91.0	90.5	78.5
Cyproconazole	98.3	101.3	96.9	80.5	98.4	Phorate	98.7	89.9	91.9	89.6	110.7
DCEP	95.1	89.6	92.5	84.5	91.1	Phosalone	97.9	94.6	93.7	98.4	76.2
DDVP	77.5	65.7	65.3	71.0	77.6	Phosmet	99.6	98.4	98.0	104.3	45.4
Deltamethrin	104.2	98.3	101.2	90.3	131.2	Piperonyl butoxide	97.8	93.3	95.0	94.4	93.4
Diazinon-d	100.1	93.6	97.9	91.8	106.1	Pirimicarb	86.9	84.8	61.8	77.7	86.1
Dichlofenthion	94.9	91.2	91.7	86.4	100.6	Pirimiphos-methyl	98.3	85.5	80.6	80.3	92.9
Dieldrin	88.0	87.2	90.1	81.5	91.0	Pretilachlor	96.6	93.1	93.8	96.4	85.4
Diethofencarb	95.5	87.2	95.0	84.3	97.7	Procymidone	96.2	87.3	91.2	84.4	96.5
Difenoconazole	107.0	95.3	98.7	96.8	93.5	Prometryn	87.6	91.2	88.9	79.1	99.2
Dimethenamid	95.0	90.5	93.7	86.8	97.4	Propaphos	95.7	91.9	94.9	89.9	96.2
Disulfoton	96.2	89.3	89.4	83.4	99.6	Propiconazole	98.4	90.6	94.6	94.5	93.1
Dithiopyr	98.4	90.0	94.4	89.8	101.4	Propyzamide	97.0	90.4	93.9	87.5	105.8
Edifenphos	91.3	92.5	90.7	96.4	89.9	Prothiofos	88.5	80.6	88.1	84.1	91.0
e-Dimethylvinphos	94.5	89.6	93.5	90.4	84.7	Pyraclafos	97.9	91.8	92.0	94.7	80.7
Endosulfan	97.9	93.6	93.1	93.6	93.1	Pyrafulfen-ethyl	104.8	102.0	96.9	102.4	105.0
Endrin	92.2	89.6	91.2	91.8	87.0	Pyroquilon	89.0	87.9	80.5	84.5	6.2
EPN	99.1	94.7	93.0	102.3	108.0	Pyrethrin	102.2	99.6	96.9	120.8	43.1
EPN oxon	108.1	103.0	107.1	115.0	151.0	Pyridaben	94.4	92.2	91.8	88.6	87.2
EPTC	89.5	86.8	90.2	82.9	98.4	Pyridaphenthion	94.4	92.4	91.2	100.3	89.0
E-Pyriminobac-methyl	104.1	96.9	98.5	98.3	97.3	Pyriphox	82.3	85.0	80.9	77.1	86.0
Espirocarb	105.4	92.3	96.5	92.2	105.0	Pyriphox-E	84.6	85.7	80.8	70.8	88.5
Ethion	96.4	93.4	95.0	105.9	92.8	Pyrimetaniil	94.7	88.9	91.2	87.6	99.9
Ethofenprox	82.4	81.5	88.0	72.5	83.1	Pyrimidifen	88.5	91.5	86.2	78.1	90.6
Ethoprophos	100.7	92.9	99.4	94.4	113.3	Pyriminobac-methyl	92.6	89.9	93.0	97.3	94.0
Etofenzaid	101.4	94.4	95.2	92.7	99.1	Pyriproxyfen	93.8	91.5	92.0	89.7	92.1
Etozazole	91.5	85.3	90.1	84.7	87.0	Pyroquilon	77.8	61.4	59.4	70.3	76.5
Etrinofos	100.9	82.6	83.6	76.5	92.4	Quinalphos	92.8	89.5	89.6	85.6	94.0
Fenamrol	93.7	90.0	94.4	90.8	93.2	Simazine	81.3	70.5	69.7	72.9	79.5
Fenitrothion	100.9	91.4	94.6	90.8	105.4	Simetryn	92.9	88.2	84.0	83.2	96.8
Fenobucarb	93.1	87.3	93.6	85.0	107.3	Tebuconazole	93.8	89.4	91.1	93.8	93.3
Fenpropathrin	93.1	91.8	92.2	90.6	92.6	Tebufenpyrad	95.4	93.7	94.3	91.5	96.4
Fensulfothion	93.9	87.9	93.9	109.8	100.4	Tefluthrin	86.9	81.8	86.5	80.9	87.6
Fenthion	98.9	92.5	89.9	88.0	93.9	Terbufos	105.5	91.9	98.3	95.1	109.8
Fenvalerate	96.1	94.3	95.5	90.0	114.4	Tetrachlorvinphos	93.1	91.2	88.9	87.6	69.7
Flucythrinate	100.3	95.0	99.5	92.3	96.3	Thenylchlor	96.8	93.9	93.5	91.8	72.8
Fludioxonil	88.5	88.8	93.1	101.7	93.8	Thiabendazole(TBZ)	41.0	26.3	10.6	33.3	27.5
Flusilazole	94.4	91.1	93.7	97.4	91.9	Thiometon	98.0	87.1	90.6	86.4	110.0
Flutolamyl	95.6	93.5	94.0	90.5	94.8	Tochlorfos-methyl	101.1	92.4	92.1	89.1	101.3
Fluvalinate	105.6	100.3	104.8	89.7	113.8	Tofenpyrad	107.9	96.9	101.0	96.9	102.3
Fosthiazate	100.8	92.8	100.9	99.5	99.7	Tralomethrin	96.1	91.3	98.5	94.8	57.6
Fthalide	99.3	92.0	96.4	88.7	88.7	Triadimefon	88.2	85.0	87.8	82.4	87.1
Furametpyr	96.7	90.5	94.9	92.0	93.3	Triadimenol	94.9	88.1	93.2	93.5	94.6
Haifenprox	47.0	43.0	74.3	34.0	48.5	Triflumazole	85.9	86.3	84.1	72.3	86.3
HCB	73.6	75.9	80.9	69.7	83.9	Triflumazole Metabolite	50.6	67.1	67.5	53.7	70.9
Hexaconazole	98.4	96.6	98.0	97.2	98.4	Trifluralin	100.5	87.8	93.1	88.5	141.1
Imibenconazole	106.8	96.3	100.7	99.3	74.6	Uniconazole P	97.1	91.4	97.9	101.7	96.4
Iprobenfos	92.7	90.4	91.5	87.8	95.4	ζ-BHC	106.6	99.5	101.4	102.5	130.2
Iprodione	117.6	114.1	110.2	113.7	145.1	z-Dimethylvinphos	98.4	91.9	95.1	90.9	82.7

**Table 4.** Distribution of recovery rate in this study

Sample	Recovery rate (%)			
	<30	30~50	50~70	70>
Spinach	0	2	3	155
Pimento	1	1	5	153
Tomato	1	0	6	153
Carrot	0	1	6	153
Green onion	2	3	4	151

#### 4. 결 론

본 연구에서는 기존의 직선형 GC 라이너의 개념을 탈피한 새로운 형태의 시료 주입장치를 이용함으로써, 시료 중에 미량으로 존재하는 잔류농약성분의 분석에 있어 감도의 향상과 함께 많은 시료 전처리 시간을 필요로 하는 기존의 잔류농약분석법에 대응하는 효율적인 분석법을 제시하고자 하였다.

다양한 분자량 범위와 극성을 가진 잔류농약 성분의 전처리 과정을 검토한 결과, C-18 고상카트리지를 이용한 2 단계의 정제 및 농축과정은 C-18 카트리지에 극성에서 비극성까지의 농약성분을 농축시킬 수 있었고, PSA 카트리지를 이용하여 식물에 많이 포함되어 있는 색소나 고급지방산을 효과적으로 제거하여 분석할 수 있었다. 이러한 전처리는 액-액 분배나 회전증발 농축기 등에 의한 농축 조작이 불필요하기 때문에, 전처리의 신속화 및 간이화를 도모할 수 있었으며, 실제 시료의 전처리 과정에서 문제가 될 수 있는 매질에 의한 효과를 줄이고, 분석의 감도 및 재현성을 향상시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

시금치, 피망, 토마토, 당근, 파를 대상으로 한 첨가 회수 시험으로부터 충분한 정제 효과와 양호한 회수율을 얻을 수 있었으며, MS의 SCAN법을 이용한 분석만으로도 충분한 검출 감도를 얻을 수 있어 정량 결과로 서뿐만 아니라 정성을 병행할 수 있어 자료에 대한 신뢰성을 향상시킬 수 있었다. 본 연구의 검토한 전처리 과정 및 장치는 향후 잔류농약 규제의 추세에 대응함에 있어, 잔류농약 성분들의 스크리닝과 정량의 목적에 모두 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 생각한다.

#### 참고문헌

1. 일본후생노동성, "The Final Draft of Provisional Maximum Residue Limits for Agricultural Chemicals in Foods, toward the Introduction of the "Positive List" System", **2005**.
2. D. Stajnbaher and L. Zupancic-Kralj, *Journal of Chromatography*, **2003**, 1015, 185-198.
3. A. Balinova, *Journal of Chromatography*, **1998**, 823, 11-16.
4. R. R. Otero, B. C. Grande and J. S. Gandara, *Journal of Chromatography*, **2003**, 992, 121-131.
5. 식품의약품안전청, 식품의 농약잔류 허용기준, **2005**.
6. M. Fernandez, Y. Pico and J. Manes, *Journal of Chromatography*, **2000**, 871, 43-56.
7. F. J. Schenck, S. J. Lehotay, *Journal of Chromatography A*, **2000**, 868, 51-61.
8. D. R. Erney, A. M. Gillespie and D. M. Gilvydis, *Journal of Chromatography A*, **1993**, 638, 57-63.
9. S. Schachterle, R. D. Brittain and J. D. Mills, *Journal of Chromatography A*, **1994**, 683, 185-193.
10. J. C. Chuang, K. Hart, J. S. Chang, L. E. Boman, J. M. Van Emon, A. W. Reed, *Analytica Chimica Acta*, **2001**, 444, 87-95.
11. 식품의약품안전청, 식품공전, **2005**.
12. 식품의약품안전청, 식품의 농약잔류허용기준, **2003**.
13. M. Schellin, B. Hauser and P. Popp, *Journal of Chromatography A*, 2004, 1040, 251-258.
14. E. Concha-Grana et. al., *Journal of Chromatography A*, 2002, 958, 17-24.
15. H. M. Muller, H. J. Stan, *Journal of High Resolution Chromatography*, **1990**, 13, 697-701.
16. K. Grob Jr., *Journal of Chromatography*, **1984**, 287, 1-14.
17. M. Hada et. al., *Journal of Chromatography A*, **2000**, 874, 81-90.
18. J. Zrostlikova et. al., *Journal of Chromatography A*, **2001**, 937, 73-86.
19. K. Grob and M. Biedermann, *Journal of Chromatography A*, **1996**, 750, 11-23.
20. G. Schomburg, H. Husmann, F. Schulz, *Journal of Chromatography*, **1983**, 279, 259-267.