

GC-ECD를 이용한 농산물 중 Flutianil 잔류량 시험법 개발 및 확인 (Development and Validation of an Analytical Method for Flutianil Residues Determination on Agricultural Commodities by GC-ECD)

도정아^{*} · 권지은 · 박혜진 · 이지영 · 이미영 · 조윤제 ·
이상목 · 김명애 · 최시원 · 김희정 · 김미경 · 장문익 · 이규식
Jung-Ah Do^{*} · Hyejin Park · Ji-Eun Kwon · Ji-Young Lee · Mi-Young Lee · Yoon-Je Cho · Sang-Mok Lee ·
Myung-Ae Kim · Si-Won Choi · Hee-Jeong Kim · MeeKyung Kim · Moon-Ik Chang · Kyu-Sik Rhee

식품의약품안전처 식품의약품안전평가원 잔류물질과
Pesticide and Veterinary Drug Residues Division, National Institute of Food and
Drug Safety Evaluation, mfd, Osong, Cheongwon, Chungbuk, 363-700, Republic of Korea

Flutianil은 thiazolidine계에 속하는 살균제로써 고추, 오이, 가지, 수박 등의 흰가루병에 대해 높은 방제효과를 나타내며, 독성시험 및 잔류시험 결과 인축에 대해 안전성이 높다. 식물체 내에서 빠르게 분해되어 잔류정도가 낮으며 인체 내에서 빠르게 대사, 배설되는 것으로 알려져 있다. 유럽과 일본은 2009년, 국내에서는 2013년 flutianil 사용 등록이 신청되었으며, Codex(Codex Alimentarius Commission, 국제식품규격위원회), 미국, 유럽에서는 현재 flutianil에 대한 기준이 설정되지 않았으나 일본에서는 오이, 수박, 딸기 등의 작물에 대해 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)이 설정되어 있다. 국내의 경우 고추, 피망, 오이, 참외에 잔류허용기준이 설정될 예정이므로 본 연구에서는 국내 유통 농산물에 잔류할 수 있는 flutianil의 안전관리를 위해 잔류분석 시험법을 확립하고자 하였다. Flutianil은 전자친화성 그룹에 속하는 fluoride(F)기를 4개 이상 가지는 구조로 본 연구에서는 flutianil 분석을 위한 기기로 GC-ECD를 선택하였다. 추출용매는 flutianil의 용매에 대한 용해도 및 극성도를 고려하여 acetone, acetonitrile, methanol의 추출효율 비교를 통해 acetonitrile을 선택하였고, 첫 번째 정제과정인 액-액 분배단계에서는 dichloromethane 용매를 이용하여 극성의 간섭물질을 제거하였고, 두 번째 정제과정에서는 silica 카트리지를 이용하여 약제의 극성도를 고려한 다양한 용매 조성 비교를 통해 최적의 정제법을 찾아 clean-up을 실시함으로써 물질에 대한 선택성이 우수한 시험법을 개발할 수 있었다. 본 분석법은 고추, 피망에 대해 회수율 측정(96.32~107.93%)을 통해 코덱스 가이드라인(CAC/GL 40)인 회수율 70~120%, 분석오차 10 미만에 적합함을 보여주어 분석법의 정확성을 확인하였으며, GC-MS를 통한 재확인 과정을 수행함으로써 시험법의 신뢰성과 선택성을 확보할 수 있었다. 본 연구에서 개발한 시험법은 국내 유통되는 농산물 중 flutianil 잔류물의 안전관리를 위한 공정시험법으로 활용될 예정이다.

주제어 : Flutianil, 살균제, GC-ECD, GC-MS

주연구자 연락처 : E-mail, jado@korea.kr; Tel, 82-43-719-4207

PC-02

HPLC-UVD를 이용한 살균제 Fenpyrazamine의 시험법 개발 및 검증 (Development and Validation of an Analytical Method for Fungicide Fenpyrazamine Determination in Agricultural Products by HPLC-UVD)

도정아^{*} · 박혜진 · 권지은 · 이지영 · 이미영 · 조윤제 · 이상목 ·

김명애 · 최시원 · 김희정 · 김미경 · 장문익 · 이규식

Jung-Ah Do^{*} · Hyejin Park · Ji-Eun Kwon · Ji-Young Lee · Mi-Young Lee · Yoon-Je Cho · Sang-Mok Lee ·

Myung-Ae Kim · Si-Won Choi · Hee-Jeong Kim · MeeKyung Kim · Moon-Ik Chang · Kyu-Sik Rhee

식품의약품안전처 식품의약품안전평가원 잔류물질과

Pesticide and Veterinary Drug Residues Division, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, mfd, Osong, Cheongwon, Chungbuk, 363-700, Republic of Korea

Fenpyrazamine은 일본 Sumitomo Chemical에서 개발한 pyrazole계 살균제로 작물에 빠르게 침투하여 곰팡이의 발아관과 균사체 신장을 억제하는 작용기작으로 강력한 살균작용을 나타낸다. 채소류 등의 잣빛곰팡이병, 잣빛무늬병 등의 방제에 효과적이며, 또한 포유동물에 고도의 안전성과 낮은 환경지속성으로 인해 수확 전까지 다양한 작물에 사용이 가능하다. 미국 환경보호청(US Environmental Protection Agency)에서는 2013년에 미국 연방 살충제, 살균제, 살서제법(Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act, FIFRA)에 따라 아몬드와 상추 등에 fenpyrazamine의 사용을 허가하고 0.02 ppm (아몬드와 피스타치오), 0.7 ppm (인삼), 2.0 ppm (잎상추), 5.0 ppm (산딸기류 열매) 등의 잔류허용기준을 설정하였다(78 Fed. Reg. 14,461 (3/6/13)). 국내에서는 2013년에 복숭아(2.0 mg/kg), 포도(5.0 mg/kg) 및 감귤(2.0 mg/kg)에 잔류허용기준 설정이 추진 중인 신규농약으로, 이에 따라 본 연구에서는 국내 생산 및 향후 수입되는 다양한 농산물 중 잔류할 수 있는 fenpyrazamine에 대한 안전성을 확보하기 위해 잔류량을 신속하고 정확하게 측정할 수 있는 효율적인 공정 시험법을 확립하였다. Fenpyrazamine은 증기압이 2.89×10^{-8} Pa(25℃)로 휘발성이 낮고 분자 구조상에서 pyrazole 구조가 있어 단파장을 흡수하는 특성을 가지고 있기 때문에 HPLC-UVD를 분석기기로 선택하였으며, 243 nm에서 최대흡광도를 나타내어 검출과장으로 선택하였다. 추출용매는 물질의 용해도와 추출효율을 고려하여 acetonitrile로 선정하였으며, n-octanol/water 분배계수(logPow, 25℃)가 3.52의 중간 비극성의 물리화학적 특징을 고려하여 액-액 분배 단계에서 dichloromethane과 물의 분배로 극성불순물을 제거하였고, 정제단계에서는 silica cartridge를 이용하여 hexane/acetone(95/5, v/v) 10 mL로 카트리지를 세척한 다음 hexane/acetone(85/15, v/v) 10 mL로 용출해 주었을 때 다양한 매트릭스 간섭 물질로부터 fenpyrazamine을 효과적으로 정제할 수 있었다. 확립된 시험법으로 복숭아, 포도, 감귤을 대상으로 처리농도 0.05, 0.5, 5.0 mg/kg으로 각각 5반복의 회수율 실험을 시행한 결과 회수율 범위가 80.5~102.7%이었고, 분석오차가 10% 미만으로 시험법의 정확성을 확인하였으며, LC-MS를 통한 재확인 과정을 수행함으로써 시험법의 신뢰성과 선택성을 확보할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 개발한 시험법은 농산물에 잔류하는 fenpyrazamine을 분석하기 위한 공정 시험법으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : Fenpyrazamine, 피라졸계 살균제, HPLC-UVD, LC-MS

주연구자 연락처 : E-mail, jado@korea.kr; Tel, 82-43-719-4207

Development of Analytical Method for 14 Organochlorine Pesticides in Dilution Water Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS를 이용한 사육수 중 유기염소계농약의 분석법 개발)

Sung-Gil Choi^{1)*} · Jong-Hwan Kim · Ji-Young An · Jong-Su Seo

최성길^{1)*} · 김종환 · 안지영 · 서종수

¹⁾Analytical & Environmental Chemistry Center,
Gyeongnam Department of Environmental Toxicology and Chemistry,
Korea Institute of Toxicology, Jinju 660-844, Korea

¹⁾안전성평가연구소경남환경독성본부분석환경화학센터

This study was conducted to develop the analytical method of 14 organochlorine pesticides (Aldrin, Dieldrin, Endrin, g-chlordane, a-chlordane, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, Heptachlor, Heptachlor isomer-A, Heptachlor isomer-B, Mirex, Hexachlorobenzene) by GC/MS in dilution water applied to bioconcentration test. Pyrene-d10 was used as internal standard. From the full scan spectra of total ion chromatography (TIC), precursor ions of each 14 organochlorine pesticides were selected as Aldrin (m/z 263), Dieldrin (m/z 263), Endrin (m/z 263), g-chlordane (m/z 375), a-chlordane (m/z 375), p,p'-DDT (m/z 235), o,p'-DDT (m/z 235), p,p'-DDE (m/z 246), p,p'-DDD (m/z 235), Heptachlor (m/z 100), Heptachlor isomer-A (183), Heptachlor isomer-B (m/z 353), Mirex (m/z 272), Hexachlorobenzene (m/z 284). In recovery or linearity test, the 14 organochlorine pesticides and internal standard were added to 500 mL of water (HPLC grade) to be 0.01~0.5 ng/mL and 20 ng/mL, respectively and extracted with 50 mL of dichloromethane. The extraction process was performed with three repetition. The organic layer combined through the sodium sulfate was evaporated under reduced pressure just to dryness. The residue was dissolved with 5 mL of acetone and aliquot (1 µL) was analyzed with GC/MS-selected ion monitoring (SIM). The all calibration curves showed the good linearity (>0.99) in the range of 1.0~50.0 ng/mL. This method showed MLOQs (Method limit of quantitation) of 0.05 ng/mL for 14 organochlorine pesticides. This method could be used as a determination of 14 organochlorine pesticides in dilution water to conduct the bioconcentration test.

Key words : Organochlorine Pesticides, GC/MS, MLOQs

Corresponding author : E-mail, sgil@kitox.re.kr

PC - 04

Glutathion *S*-Transferase Dependent Biotransformation of the Fungicide Tolclofos-Methyl (Glutathion *S*-Transferase에 의한 Tolclofos-Methyl의 Biotransformation)

Jung-Min Kim^{*} · Young-Hwan Jeon · Jeong-In Hwang ·
Da-Rong Seok · Eun-Hyang Lee · Sang-Oh Jeon · Jang-Eok Kim

김정민^{*} · 전영환 · 황정인 · 석다롱 · 이은향 · 전상오 · 김장억

School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
경북대학교 응용생명과학부

Tolclofos-methyl(TM) is a fungicide of thiophosphate group which is widely used to control of soil born diseases and damping-off. However, its excessive usages are lead to the accumulation of this compound on soil and crops. The major TM metabolic pathways are oxidative desulfuration of TM to oxone and related derivatives, oxidation of the 4-methyl group to alcohols and acids, cleavage of P-O-aryl and P-O-methyl linkages and conjugation of the resultant acid with glycine. Glutathione *S*-transferases(GSTs) are the enzymes that detoxify natural and exogenous toxic compounds by conjugation with glutathione(GSH). The objective of this study was to know the fate of TM in crops through the GST dependant biotransformation for detoxification. First of all, We liked to present the possibility for conjugation between TM and GSH by GST in extracts of pig liver in vitro. We verified our result by specific GST activity assay using dinitrochlorobenzene and found that enzyme activity of pig liver extract is the highest among several sample such as crops. Recoveries for TM analysis at two fortification levels of 1.0 and 5.0 mg/kg were $93.1 \pm 1.8\%$ and $96.8 \pm 4.7\%$, respectively. Removal ratio of TM were 15.6~28.5% in buffer with extract of pig liver for 2day, at 30℃. The results suggested that the GST isolated from pig liver might have a role in the protection mechanism against toxic materials such as a TM.

Key words : Thiophosphate, Tolclofos-methyl, Glutathion *S*-transferase, Glutathione, Pig liver

Corresponding author : E-mail, jekim@knu.ac.kr; Tel, 82-53-950-5720 Fax 82-53-953-7233

High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Azocyclotin and Cyhexatin in *Angelica gigas*

(고성능 액체크로마토그래피를 이용한 당귀 중 Azocyclotin 및 Cyhexatin 잔류분석법)

Beom Seok Cho^{1)*} · Young Deuk Lee¹⁾ · Rack Seon Seong²⁾ · Jae Jun Lee²⁾

조범석^{1)*} · 이영득¹⁾ · 성락선²⁾ · 이재준²⁾

¹⁾Division of Life and Environmental Science, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

²⁾Herbal Medicine Research Division, NIFDS, Osong 363-951, Korea

¹⁾대구대학교 생명환경학부

²⁾식품의약품안전평가원 생약연구과

A High-performance liquid chromatographic (HPLC) method to determine residues of azocyclotin and cyhexatin in dry root of *Angelica gigas*, a medicinal herb was developed for the official inspection. Azocyclotin and cyhexatin were extracted from the moistened sample with acetone/hydrobromic acid mixture. Following to dilution of the extract with saline, the analyte was partitioned into the hexane phase. During extraction and partition steps, azocyclotin was completely converted to cyhexatin. Ion-suppressed silica gel column chromatography was employed for further purification of the extract prior to HPLC determination. In reversed-phase HPLC using an octadecylsilyl column, cyhexatin could be eluted only when hydrochloric acid and sodium chloride was added to the mobile phase and quantitated by ultraviolet absorption at 214 nm. No interference was found in the sample extract and, as a result, quantitation limit of the proposed methods ranged 0.04~0.05 mg/kg. Mean recoveries from samples fortified with azocyclotin and cyhexatin were in the range of 80.7~82.0% and 81.2~83.2%, respectively. Relative standard deviations of the analytical method were less than 10%. Even though the LC/mass spectrometry was failed due to poor ionization of cyhexatin, an alternative HPLC parameter could be applied for confirmation *in situ* as the dramatic change in retention behavior between co-extractives and the analyte was observed.

Key words : Azocyclotin, Cyhexatin, Residue, Analysis, *Angelica gigas*

Corresponding author : E-mail, ydpechem@daegu.ac.kr; Tel, +82-53-850-6753

PC - 06

Determination of Alachlor Residues in Pepper and Pepper Leaf Using Gas Chromatography and Confirmed Via Mass Spectrometry with Matrix Protection (고추와 고춧잎 중 가스 크로마토그래피를 이용한 alachlor의 잔류량 분석)

Md. Musfiqur Rahman · Sung-Woo Kim* · Jong-Hyuk Park · Jae-Han Shim

무스픽 · 김성우* · 박종혁 · 심재한

Natural Products Chemistry Laboratory, Chonnam National University, Gwangju, Republic of Korea
전남대학교

Alachlor residues were determined in pepper and pepper leaf, after 49 days of manufacturer-recommended single and double-dose application to the soil and plant. The samples were extracted with acetonitrile, partitioned with n-hexane, and purified through solid-phase extraction, and finally detected with a gas chromatography-microelectron capture detector. The linearity of the analytical response across the studied range of concentrations (0.05-4.0 mg/mL) was excellent, obtaining coefficients of determination (r^2) of 0.999. Recovery studies were carried out on spiked pepper and pepper leaf samples, at two concentrations levels (0.2 and 1.0 mg/kg), with three replicates performed at each level. Mean recoveries of 73.1-109.0% with relative standard deviations of 1.3-2.3% were obtained. The method was successfully applied to field samples, and alachlor residue was found in pepper (0.02 mg/kg) and pepper leaf (0.03 mg/kg), at levels lower than the maximum residue limits (0.2 mg/kg) set by the Korea Food and Drug Administration. The field-detected residues were further confirmed with gas chromatography-mass spectrometry with the help of pepper leaf matrix protection.

Key words : Alachlor, Gas chromatography, Matrix protection, Pepper, Pepper leaf

Corresponding author : Corresponding author: E-mail, jhshim@chonnam.ac.kr; Tel, 82-62-530-2135; Fax, 82-62-530-0219

고추, 고춧잎, 홍고추 및 고춧가루 중 친환경 농자재 rotenone의 잔류특성 및 가공계수

(Residual Characteristics and Processing Factors of Environment Friendly Agricultural Material Rotenone in Green Pepper, Leaves, Red Pepper and Dry Pepper)

노현호 · 이재윤 · 정오석^{*} · 김혜성 · 진미지 · 최지희¹⁾ · 엄애선¹⁾ · 경기성
 Hyun Ho Noh · Jae Yun Lee · Oh Seok Jeong^{*} · Hye Sung Kim ·
 Me Jee Jin · Ji Hee Choi¹⁾ · Ae Son Om¹⁾ and Kee Sung Kyung

충북대학교 환경생명화학과, ¹⁾한양대학교 식품영양학과
 Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture,
 Life and Environmental Sciences, Chungbuk National University

¹⁾Department of Food Science and Nutrition, College of Human Ecology, Hanyang University

고추, 고춧잎, 홍고추 및 고춧가루 중 친환경 농자재 rotenone의 잔류특성을 구명하고 건조에 따른 홍고추 중 rotenone의 가공계수 및 감소계수를 산출하기 위하여 이 연구를 수행하였다. 시험 약제는 7일 간격으로 1회 및 2회 살포 하였으며, 최종 약제 살포 당일부터 7일차까지 5회 시료를 채취하였다. 홍고추는 60℃ 순환식 열풍기로 수분함량이 약 14% 이하가 되도록 건조한 후 마쇄하여 고춧가루로 제조하였으며, 가공 전과 후의 잔류량 비로 가공계수를 산출하였다. 고춧잎과 건고추의 검출한계 및 정량한계는 각각 0.02와 0.07 mg/kg이었으며, 고추와 홍고추의 경우 각각 0.01과 0.03 mg/kg이었다. 회수율 시험은 검출한계의 10배와 50배 수준으로 수행하였으며, 77.13-97.70% 범위이었다. 고추 중 rotenone의 약제살포 후 7일차까지의 평균 잔류량은 0.05-0.29mg/kg이었으며, 고춧잎 0.56-1.60, 홍고추 0.03-0.36, 건고추 0.08-0.73 mg/kg이었다. 분석 결과 rotenone의 잔류량은 경시적으로 감소하는 경향이었으며, 고춧잎 중 rotenone의 잔류량이 가장 높게 검출되었다. 건조에 의한 rotenone의 가공계수와 감소계수는 2.03-3.13과 0.38-0.59으로 가공가정을 거치면서 잔류농도는 증가하였으나 농약의 절대량은 감소하였다.

주제어 : Rotenone, 가공계수, 감소계수, 잔류특성

주연기자 연락처 : E-mail, kskyung@cbnu.ac.kr; Tel, 043-261-2562

PC - 08

Determination of Toxicity of Three Natural Pesticides Against Perilla Rust (갯잎 녹병 방제용 천연살균제의 독성 검정)

Sun Chul Kang^{*} · Anil Kumar Chauhan강선철^{*} · 아닐초한

Department of Biotechnology, Daegu University, Kyoungsan, Kyoungbook 712-714, Republic of Korea

대구대학교생명공학과

Pest control is major problem in front of farmer worldwide, an enormous economic loss is observed due to pest every year. There are several chemical pesticides available for controlling agricultural pests. Studies have shown chemical pesticides can cause significant health risks to humans, contaminate water supplies, and to plant itself. To come through this problem, we previously developed some natural pesticides i.e. oak pyroligneous liquor, rice bran and phytic acid which were tested against *Perilla frutescens* rust disease. We found good pesticide capacity of these natural extracts, so we were veracious to know whether it has toxic effect or not for that we designed the present investigation. In the present study we have determined toxicity on the basis of fish survival assay, seed germination assay and mice feed assay. Briefly, a concentration of 50 and 100 μ g/ml of all pesticides were supplied in water of fishes for 96hrs. We have taken two kind of fishes for this experiment *Misgurnus anguillicaudatus*(10) and *Cyprinus carpio*(10). After completion of the incubation period number of dead fish were calculated. Simultaneously, we determined seed germination test on four types of seed Cabbage, Radish, Black beans and Red kidney beans. A number of 20 seeds in case of red kidney beans 5 seeds were kept in sterile Petri dishes bedded with layer of tissue papers (Kimtec) which were wet with autoclaved distilled water. Treatment of pesticides was done with a concentration of 50 and 100 μ g/ml for 48 to 96 hrs. The number of non-germinated seeds was counted after the incubation period. In the case of animal toxicity test we supplied pesticides in the drinking water of mice and they were kept under investigation of body weight and death of mice. The results obtained from fish experiment suggest no toxicity of oak and rice bran but at a higher concentration one fish was found dead. In the case of seed germination assay all the seeds were observed to be germinated at both concentrations for all pesticides. No decrease in body weight was found in mice experiment as well as all mice were live. In accordance with all data, we concluded that the use of Oak, Rice bran and Phytic acid as a pesticide is safe and effective especially in the case of *Perilla* rust disease.

Key words : Oak Pyroligneous Liquor, Rice Bran, Phytic Acid, Toxicity detection.

Corresponding author : E-mail, sckang@daegu.ac.kr; Tel, +82-53-850-6553

Multiresidue Analysis Method for Determining Pesticides in Agricultural Products by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (농산물에 대한 LC-MS/MS를 이용한 농약의 다성분분석법 확립)

Young-Hwan Jeon^{1)*} · Jeong-In Hwang¹⁾ · Jung-Min Kim¹⁾ · Da-Rong Seok¹⁾ · Eun-Hyang Lee¹⁾ · Sang-Oh Jeon¹⁾ · Jung-Ah Do²⁾ · Jae-Ho Oh²⁾ · Jin-Hwan Hong²⁾ · Young-Deuk Lee³⁾ · Jang-Eok Kim¹⁾
전영환^{1)*} · 황정인¹⁾ · 김정민¹⁾ · 석다룡¹⁾ · 이은향¹⁾ · 전상오¹⁾ ·
도정아²⁾ · 오재호²⁾ · 홍진환²⁾ · 이영득³⁾ · 김장억¹⁾

¹⁾School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

²⁾Korea Food and Drug Administration, Osong 364-951, Korea

³⁾Division of Life and Environmental Science, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

¹⁾경북대학교 응용생명과학부, ²⁾식품의약품안전평가원, ³⁾대구대학교 생명환경학부

This study was carried out in order to establish a multiresidue analysis method applicable to the Positive List System(PLS) in Korea. A simple, sensitive selective method with liquid chromatography-tandem mass spectrometry(LC-MS/MS) has been developed to detect 91 pesticides in brown rice, orange and green pepper. This method was using the official method of KFDA for multi class pesticide multiresidues. Samples were prepared using acetonitrile saturated with sodium chloride, followed by solid phase dispersive clean up. The quantification was done with matrix-matched calibration curves. The limits of quantification were in the range 0.0003-0.01 mg/kg. The recoveries at 0.01 and 0.1 mg/kg were within 55-162%(n=6) associated relative standard deviations <25%.

Based on these results, this multiresidue analysis method described here has been proven to be a highly efficient, robust and accurate approach suitable for the monitoring of LC amenable pesticides in accordance with PLS requirements. This method can surely be used as the official method for monitoring pesticides applicable to the PLS of imported agricultural products in Korea.

Key words : PLS, Pesticides, Multiresidue analysis, LC-MS/MS

Corresponding author : Jang-Eok Kim, jekim@knu.ac.kr

PC-10

농산물 중 Dichlorprop의 잔류분석방법 개선 (Development of Analytical Method for Dichlorprop Residue in Agricultural Commodities)

이상목¹⁾ · 김재영¹⁾ · 김태훈¹⁾ · 이한진¹⁾ · 최시원¹⁾ · 조운제¹⁾ · 도정아¹⁾ · 김명애¹⁾ · 김희정¹⁾ · 장문익¹⁾ · 김미경¹⁾ · 이규식¹⁾
Sang-Mok Lee¹⁾ · Jae-Young Kim¹⁾ · Tae-Hoon Kim¹⁾ · Han-Jin Lee¹⁾ · Si-Won Choi¹⁾ · Yoon-Jae Cho¹⁾ ·
Jung-Ah Do¹⁾ · Myung-Ae Kim¹⁾ · Hee-Jeong Kim¹⁾ · Moon-Ik Chang¹⁾ · MeeKyung Kim¹⁾ · Gyu-Seek Rhee¹⁾

¹⁾식품의약품안전처 식품의약품안전평가원 식품위해평가부 잔류물질과

¹⁾Pesticide and Veterinary Drug Residues Division, Department of Food Safety Evaluation,
National Institute of Food and Drug Evaluation, Ministry of Food and Drug Safety,
Cheongwon 363-700, Republic of Korea

Dichlorprop(DCPP)는 phenoxyalkanoic acid계의 생장조정제로서 국내에서 장기간 널리 사용해 온 auxin 유사활성의 화합물이다. 또한, 인체에 유해한 Fenoprop, 2,4-D 및 Daminozide의 대체 약제로 국내에서 이용되고 있다. 그러나 중국 등에서는 수박 및 오이 등 농산물에 생산량 증대를 목적으로 불법적인 사용 사례가 빈번하게 나타나고 있어, 생장조정제인 DCPD에 대한 국내 유통 농산물의 잔류 실태 모니터링을 실시하고자 하였다. 이를 위해서 현재 DCPD가 허용된 사과(0.05 mg/kg)를 제외한 농산물에 대한 모니터링을 수행하고자 현행 시험법을 개선하였다.

DCPD는 pKa가 3.0인 약산성 화합물로서 pH 1 이하로 조절하면 유기용매로 전량 가용된다. 따라서 0.2 M H₂SO₄을 첨가하여 pH를 조절한 후, acetone으로 추출하였다. 추출물은 감압 여과하여 농축한 후, ion-associated partition법으로 유지 등의 불순물을 제거하였다. 먼저 4% K₂HPO₄를 첨가하여 약염기화시킨 후, acid 대상성분을 수용성화 시켜 dichloromethane으로 분배하여 유지와 같은 비극성 불순물을 제거하였다. 이 과정에서 남은 수용액 층은 pH를 1 이하로 조절하여 대상 acid 성분을 유용성의 비해리 형태로 전환하였고, 다시 dichloromethane을 첨가하여 분배한 후, 대상 성분을 효율적으로 회수하였다. 이 dichloromethane층을 농축하고, 5 mL의 methanol로 재용해하였다. 이 중 2 mL를 취해 BF₃-methanol 용액을 첨가하고 heating block에서 80℃로 가온하여 15분간 methylation하였다. 이를 5% NaCl 수용액과 hexane을 이용해 분액갈때기에 옮긴 후, 분배하여 hexane층을 취하였다. hexane층은 농축하고, 2 mL의 hexane으로 재용해 한 후, GC/ECD로 분석하였다. DCPD는 2개의 염소원자를 가지고 있고, methylation에 의해 휘발성이 증대됨으로써 GC/ECD로 우수한 감도 결과를 얻을 수 있었다.

분석법의 검증을 위해 5종의 대표 농산물에 적용하여 회수율, 정량한계 및 분석오차를 국제식품 규격위원회(CODEX) 가이드라인에 준하여 실시하였다. 그 결과, DCPD의 정량한계는 모든 검체에 0.05 mg/kg이었고, 회수율은 감귤 89.5-94.3%, 감자 79.4-87.4%, 고추 90.5-102.2%, 대두 78.8-101.1%, 현미 90.5-100.4%였으며, 분석오차는 감귤 2.5-9.5%, 감자 1.4-2.6%, 고추 2.7-3.9%, 대두 3.4-7.3%, 현미 1.2-2.1%이었다. 검증 결과는 모두 CAC 가이드라인 규정에 만족하는 수준으로 개선된 분석법은 농산물 중 잔류하는 생장조정제 DCPD의 분석법으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서 개선된 분석법은 국내 유통 농산물을 대상으로 생장조정제 잔류 실태 조사 연구에 활용될 계획이다.

주제어 : Dichlorprop, Pesticide, Growth regulator, Analytical method, GC/ECD

주요연구자 연락처 : E-mail, 1004@korea.kr; Tel, 82-43-719-4204

미나리 중 Azoxystrobin과 대사체 R230310의 잔류특성 및 안전성 평가 (Residual Characteristics of Azoxystrobin and Its Metabolite R230310 in Water Celery and Their Risk Assessment)

노현호 · 이재윤^{*} · 정오석 · 김혜성 · 진미지 · 윤상순¹⁾ · 안만영¹⁾ · 경기성
Hyun Ho Noh · Jae Yun Lee^{*} · Oh Suk Jung · Hye Seong Kim ·
Me Jee Jin · Sang Soon Yun¹⁾ · Man Young An¹⁾ · Kee Sung Kyung

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, ¹⁾국립농산물품질관리원 충북지원
Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environmental Sciences,
Chungbuk National University, ¹⁾Chungbuk National Agricultural Products Quality Management Service

이 연구는 미나리 중 azoxystrobin과 대사체 R230310의 잔류특성을 구명하고 그에 따른 안전성을 평가하기 위하여 수행하였다. 포장시험은 충북 청원군에 위치한 미나리 시설재배지를 임차하여 수행하였으며, 시험농약을 수확 3일 전까지 1회 및 2회 살포한 후 수확 예정일에 일시 수확하여 HPLC-DAD로 분석하였다. 시험농약의 검출한계(limit of detection, LOD)는 azoxystrobin과 R230310 모두 0.02 mg/kg이었으며, 분석법의 회수율은 각각 87.60-96.33과 90.62-93.23%로 양호하였다. 잔류농약 분석결과 azoxystrobin의 대사체 R230310의 잔류량은 모두 검출한계 미만으로 나타났으며, azoxystrobin의 잔류량은 수확 3일전 2회 처리구에서 4.08 mg/kg으로 가장 높게 나타났다. 시험농약의 잔류량을 바탕으로 안전성을 평가한 결과 잔류량이 가장 높은 수확 3일 전 2회 처리구에서의 일일섭취추정량(estimated daily intake, EDI) 대비 최대섭취허용량(maximum permissible intake, MPI)은 0.05%로 나타났다.

주제어 : Azoxystrobin, 미나리, 안전성평가, 잔류특성

주연기자 연락처 : E-mail, kskyung@cbnu.ac.kr; Tel, 043-261-2939

PC - 12

블루베리 중 Chlorantraniliprole, Methoxyfenozide 및 Thiamethoxam의 경시적 잔류특성 (Residual Patterns of Chlorantraniliprole, Methoxyfenozide and Thiamethoxam in Blueberry)

박효경 · 이대원 · 김 균 · 장희라*

호서대학교 바이오응용독성학과 및 안전성평가센터

대상 약제인 chlorantraniliprole, methoxyfenozide 및 thiamethoxam은 블루베리에 대하여 국내 잔류허용기준(maximum residue level, MRL)이 설정되어 있지 않아 약제 살포 후 농약 잔류량의 감소추이를 파악하여 농약의 안전사용기준 설정(안)을 마련하기 위한 기초자료로 활용하고 더불어 생산단계 농약잔류허용기준 설정의 기초자료로 활용코자 본 연구를 수행하였다. 시험품종은 보편적으로 보급되어 있는 페트리어트를 선정하였고 시설재배 조건에서 안전사용기준설정 시험계획서에 따라 대상약제별로 1회 및 2회 처리한 후 약제 살포 당일, 1, 2, 3, 4, 7, 9 및 14일까지 총 8회 시료를 채취하여 잔류량을 확인하였다. Chlorantraniliprole, methoxyfenozide 및 thiamethoxam 분석법의 검출한계는 각각 0.004, 0.004 및 0.002 mg/kg이었고, 정량한계는 모두 0.01 mg/kg이었다. 정량한계의 10배 및 50배 수준에서 평균회수율은 chlorantraniliprole은 93.26-107.2%, methoxyfenozide 88.90-107.4%, thiamethoxam은 104.8-118.4%이었다. 블루베리 중 chlorantraniliprole, methoxyfenozide 및 thiamethoxam의 잔류량 결과로부터 산출된 반감기는 1회 처리구에서 각각 7.9일, 6.5일 및 2.3일이었으며, 2회 처리구에서 11.3일, 7.8일 및 2.1일이었다. 1회 및 2회 약제처리 후 7일차의 잔류량을 확인한 결과, chlorantraniliprole은 0.15 mg/kg, 0.40 mg/kg, methoxyfenozide는 0.32 mg/kg, 0.54 mg/kg, thiamethoxam은 0.11 mg/kg, 0.25 mg/kg으로 확인되었다.

주제어 : Pesticide residues, Blueberry, Chlorantraniliprole, Methoxyfenozide, Thiamethoxam

주연구자 연락처 : E-mail, hrchang@hoseo.edu; Tel.82-41-540-9696

상추와 오이 중 Rotenone의 잔류 특성 구명 (Residual Characteristics of Rotenone in Lettuce and Cucumber)

노현호^{*} · 이재윤 · 정오석 · 김혜성 · 진미지 · 최지희¹⁾ · 엄애선¹⁾ · 경기성

Hyun Ho Noh^{*} · Jae Yun Lee · Oh Seok Jeong · Hye Sung Kim ·

Me Jee Jin · Ji Hee Choi¹⁾ · Ae Son Om¹⁾ · Kee Sung Kyung

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, ¹⁾한양대학교 식품영양학과

Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environmental Sciences, Chungbuk National University, ¹⁾Department of Food Science and Nutrition, College of Human Ecology, Hanyang University

이 연구는 상추와 오이 중 친환경 농자재 rotenone의 잔류특성을 구명하기 위하여 수행하였다. 시험약제를 1,000배 희석하여 비닐하우스에서 재배중인 상추와 오이에 1주일 간격으로 1회 및 2회 경엽 살포하였으며, 경시적 잔류량 변화를 구명하기 위하여 최종 약제 살포 후 0일차부터 7일차까지 5회 시료를 채취한 후 고성능액체크로마토그래프(high performance liquid chromatograph, HPLC)를 이용하여 잔류농약을 분석하였으며, 상추와 오이 중 rotenone의 검출한계는 각각 0.02와 0.001 mg/kg이었다. 분석법의 적합성을 검증하기 위하여 회수율 시험을 수행하였으며, 90.9-99.5%로 적합한 수준이었다. 최종 약제살포 후 0일차 1회 및 2회 처리구 상추 중 rotenone의 평균 잔류량은 각각 0.91과 1.15 mg/kg이었으며, 7일차 시료의 경우 각각 0.16과 0.19 mg/kg이었다. 오이 중 rotenone의 경우 1회 및 2회 처리구 모두 약제살포 후 1일차까지만 검출되었으며, 각각 0.001-0.005와 0.001-0.006 mg/kg이었다. 생육이 빠른 작물의 특성상 생육에 의하여 시험작물 중 rotenone의 농도가 희석된 결과로 판단되었다. 또한 저장 기간 중 시험 약제의 안정성을 시험한 결과 상추와 오이 각각 저장 59일과 64일 후까지의 회수율은 91.6-96.6%이었다.

주제어 : Rotenone, 상추, 오이, 잔류분석

주연구자 연락처 : E-mail, kskyung@chungbuk.ac.kr; Tel, 043-261-2562

PC - 14

상추와 오이 중 친환경 농자재 Matrine의 잔류특성 (Residual Characteristics of Environment Friendly Agricultural Material Matrine in Lettuce and Cucumber)

노현호 · 이재윤 · 정오석 · 김혜성 · 진미지^{*} · 박소현¹⁾ · 최지희²⁾ · 엄애선²⁾ · 경기성

Hyun Ho Noh · Jae Yun Lee · Oh Seok Jeong · Hye Sung Kim ·

Me Jee Jin^{*} · So Hyun Park¹⁾ · Ji Hee Choi²⁾ · Ae Son Om²⁾ · Kee Sung Kyung

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, ¹⁾한국생물안전성연구소, ²⁾한양대학교 식품영양학과

Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture,

Life and Environmental Sciences, Chungbuk National University · ¹⁾Korea Bio-Safety Institute Co. Ltd.

²⁾Department of Food Science and Nutrition, College of Human Ecology, Hanyang University

상추와 오이 중 친환경 농자재 matrine의 잔류특성을 구명하기 위하여 고삼의 뿌리 추출액인 matrine을 1,000배 희석한 후 비닐하우스에서 생육중인 상추와 오이에 7일 간격으로 1회 및 2회 살포하고 경시적으로 시료를 채취하여 잔류농약을 분석하였다. 상추와 오이 중 matrine의 검출한계는 각각 0.02와 0.001 mg/kg이었으며, 시험 약제의 회수율은 두 농약 모두 80.49-96.92%, 변이계수는 모두 5% 미만으로 양호하였다. 상추 중 matrine의 잔류량은 0.05-0.34 mg/kg 의 범위이었으며, 경시적으로 잔류량은 감소하는 경향이였다. 오이의 경우 0일차의 잔류량은 0.003 mg/kg이었으나 1, 3, 5, 7일차의 경우 1회 및 2회 처리구 모두 검출한계 미만으로 검출되었다.

주제어 : Matrine, 상추, 오이, 잔류분석

주연구자 연락처 : E-mail, kskyung@cbnu.ac.kr; Tel, 043-261-2562

식물추출물을 이용한 병해충관리자재 중 농약 다성분 분석법 개발 (Pesticide Multi-residue Analysis Method Development in Pest Control Agent from Plant Extracts)

곽준성^{1)*} · 진초롱¹⁾ · 김진호¹⁾ · 오경석¹⁾ · 김두호¹⁾ · 최근형¹⁾

Jun Sung Kwak^{1)*} · Cho Long Jin¹⁾ · Jin Hyo Kim¹⁾ ·

Kyoung Seok Oh¹⁾ · Doo Ho Kim¹⁾ · Geun Hyoung Choi¹⁾

¹⁾국립농업과학원 농산물안전성부 화학물질안전과

¹⁾Chemical Safety Division, National Academy of Agricultural Science, RDA

현재 농업의 추세는 농업환경의 개선과 농산물의 안전성이며 해결방안의 하나로 친환경농자재의 사용이 증가하고 있다. 이러한 친환경농자재는 식물추출물 또는 유용미생물의 주성분으로 얻어지는 살균 및 살충제이며, 본 연구에서는 식물추출물을 주성분으로 구성된 친환경농자재를 대상으로 하였다. 친환경농자재의 생산과정 중 식물자체에 유기오염물질이 잔류하여 식물추출물에 혼입되거나 친환경농자재의 약효를 증가시키기 위한 의도적인 혼입을 가정하여 친환경농자재 중 유기오염물질 및 농약검출 가능성을 모색하고 GC에 의한 최적의 검출법을 개발하는데 목적이 있다. 실험방법은 현재유통 중인 친환경농자재 희석액에 혼입우려가 높은 살충제 및 살균제 56종을 처리하여 ENVI-carb cartridge 정제과정을 거친 후 GC-FID로 분석하여 회수율을 확인하였다. 시험농약 56종의 검출한계는 0.5mg/kg~4.4mg/kg, 정량한계는 1.6mg/kg~14.8mg/kg범위에서 확인되었고, RSD값은 4성분을 제외한 47성분이 10%이하였으며, 회수율 70~110%범위는 34성분으로 회수율 범위별로 70~79%성분은 16개, 80~99%범위는 17개, 100~110%범위는 1개였다. 회수율범위 69%이하의 17개, 시험농약56종 중 hymexazole, hexaflumuron, acephate등 5개 성분은 미검출 되었는데 이는 휘발성이 높고 GC온도조건에서 열분해된 결과로 보이며, 회수율 허용범위에 미달, 초과되는 성분은 친환경농자재 제품의 성상에 따라 변화할 수 있어 앞으로 회수율 향상을 위한 실험을 진행해야할 것으로 판단된다.

주제어 : 친환경농자재, 농약, 다성분 분석

주연기자 연락처 : Email, tendergreen@korea.kr; Tel, +82-31-290-0522