J. Fd Hyg. Safety 20(3), 159–164 (2005)

GC-NPD를 이용한 Simetryn과 Buprofezin의 동시 분석법 연구

김은정† · 김성단 · 이재규 · 김수진 · 이상미 · 한선희 · 강희곤
서울시보건환경연구원 강북농수산물검사소 농산물검사팀

Simultaneous Determination of Simetryn and Buprofezin by Gas Chromatography with Nitrogen Phosphorus Detector

Eunjeung Kim†, Sungdan Kim, Jaekyoo Lee, Soojin Kim, Sangmi Lee, Sunhee Han, and Heegon Kang
Seoul Metroplitan City Institute of Health & Environment, Seoul, Korea
Gangbuk, Agricultural Products Inspection Team
(Received March 20, 2005; Accepted August 30, 2005)

ABSTRACT – This method was described for the simultaneous determination of simetryn and buprofezin in rice, vegetables, and fruits by gas chromatography(GC) with nitrogen phosphorus detector. The GC method of simetryn and buprofezin was shown to give a linear detection ranges between 0.019~9.306mg/kg, 0.023~11.27mg/kg, respectively. For evaluation of GC method, simetryn spiked into rice, vegetables and fruits at the level of 4.653mg/kg was determined. The recoveries of simetryn by GC method were ranged from 57.9 to 115.9%. For evaluation of GC method, buprofezin spiked into rice, vegetables and fruits at the level of 2.817mg/kg was determined. The recoveries of buprofezin by GC method were ranged from 56.5 to 121.5%.

Key words: simultaneous determination, simetryn, buprofezin, GC

국내 수입쌀 시장 동향을 살펴보면 현재 20만 5000t인 의무수입 물량을 매년 단계적으로 늘려 2014년에는 지금보다 배가 많은 40만 8700t이 수입될 것이며 국제 상황이 급변해 관세화 유예가 의미가 없다고 판단될 경우 바로 관세화로 전환키로 했기 때문에 사실상 쌀 시장의 완전 개방시대가 다가오고 있는 실정이다. 지금까지 수입쌀은 가공용 등에 쓰였지만 이르면 2005년 6월부터 할인점 등에서 소비자가 직접 외국산 쌀을 마음대로 사먹을 수 있게 된다. 그러므로 국내 쌀 시장은 이제 완전 경쟁의 직전 단계로 들어섰다고 볼 수 있다.

국내산 쌀이 경쟁력을 갖추고 외국산 쌀의 무분별한 소비를 막기 위해서는 쌀에 주로 사용되는 농약 검사에 대한 규격기준 강화와 더불어 보다 철저한 검사가 이루어져야 한다.

현재 쌀에 사용되고 있는 농약 중 simetryn [*N,N'*-diethyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine- 2,4-diamine, MW:213.3](그림 1)은 triazine계 제초제로서 식물체내의 전자전달을 방해하여 광합성을 억제하며, 물에 대한 용해도가 커서(400mg/l, 20°C)[1] 관개수를 통한 수환경 오염이 문제가 되므로[2-3] 강물 등 물에서 simetryn의 검출에 관한 연구[4-7]가 많이 이루어져 왔다.

†Author to whom correspondence should be addressed.

그러나 쌀에서 simetryn의 검출에 대한 연구는 liquid chromatography mass spectrometry법[8]과 gas chromatography with nitrogen phosphorus detecter를 이용한 방법이 보고[9]되어 있을 뿐 거의 없는 실정이다.

Buprofezin[2-[1,1-dimethylethyl)imino]tetrahydro-3-(1-methylethyl)-5-phenyl-4*H*-1,3,5-thiadiazin-4-one, MW:305.4](그림 1)은 thiadiazine계 살충제로서 쌀과 토마토의 leafhoppers와 과일류 및 채소류의 whitefly에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다[10].

농약의 분석방법으로는 단성분 분석법과 다성분 동시분석법이 있으며 다성분 동시분석법은 단성분 분석법에 비하여 짧은 시간 안에 농산물 중의 다수 농약들을 screen하고 검출하는데 매우 효과적이므로[11] 최근의 농약분석법에 대한 연구는 단성분 분석법 보다는 다성분을 동시 분석하는 방향으로 연구되고 있다[12-13].

Simetryn과 buprofezin 모두 현재 쌀에 대해 기준이 설정되어 있지만 식품공전의 분석법은 단성분 분석법으로서[14] 추출 및 정제과정이 복잡하여 시간과 노력이 많이 드는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 신속하고 간편하게 simetryn과

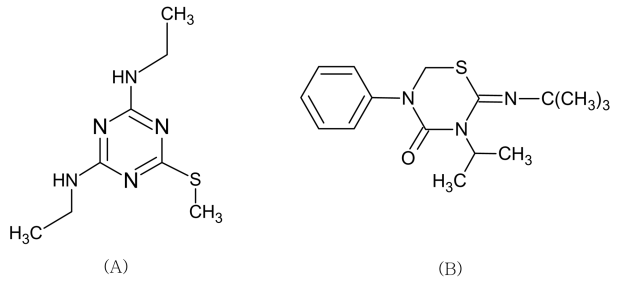

Fig. 1. Chemical structures of simetryn(A) and buprofezin(B).

buprofezin을 분석하기 위하여 곡류(쌀)뿐 만 아니라, 다소비 농산물인 채소류 7종(시금치, 갓, 배추, 파프리카, 고추, 오이, 토마토)과 과일류 3종(감, 사과, 키위)에 대하여 GC-NPD와 GC-MSD를 이용한 동시 다성분 분석법을 적용하고 그 가능성을 평가하고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 시약

시중에서 판매되고 있는 농산물 중 곡류 1종(쌀), 채소류 7종(시금치, 갓, 배추, 파프리카, 고추, 오이, 토마토)과 과일류 3종(감, 사과, 키위)을 구입하여 시료로 사용하였으며, simetryn 표준품은 Dr. Ehrenstorfer(Germany)제품을 사용하였고 buprofezin의 경우 (주)和光純藥(Japan)제품을 사용하였다. 추출용매인 acetonitrile은 Honeywell(USA)제품인 잔류농약 분석용을 사용하였고, NaCl은 TEDIA(USA), 그 외 분석시약은 잔류농약 분석용 시약 및 특급시약을 사용하였다. 여과지는 Sharkskin 여과지(E&K filter, U.S.A), filter는 13mm×0.2μm nylon syringe filter(Whatman, U.S.A)를 사용하였다.

장비

시료전처리 장비로 곡류의 분쇄기는 food mixer(한일), 채소류 및 과일류의 분쇄기는 Robot Coupe Blixer 5 Plus (France)를 사용하였으며, 추출기는 omni mixer(International Waterbury, U.S.A)를 사용하였다. gas chromatography법을 사용하여 분석하였으며 detector는 mass selective detector와 nitrogen phosphorus detector를 사용하였고 software는 chemstation으로 분석하였다.

시험용액의 조제

Simetryn과 buprofezin을 분석하기 위한 시료의 전처리는 Fig. 2와 같다. 쌀은 1 kg이상의 시료를 분쇄하여 20g을 취한 다음 20ml의 물을 넣고 2시간 불린 후 100ml의 acetonitrile을 혼합하여 omni mixer로 2분 동안 균질화 하였으며 채소류 및 과일류는 2kg 이상의 시료를 분쇄하여 그 중 50g을 취해 100ml의 acetonitrile을 혼합하여 omni mixer로 2분 동안 균질화 하였다.

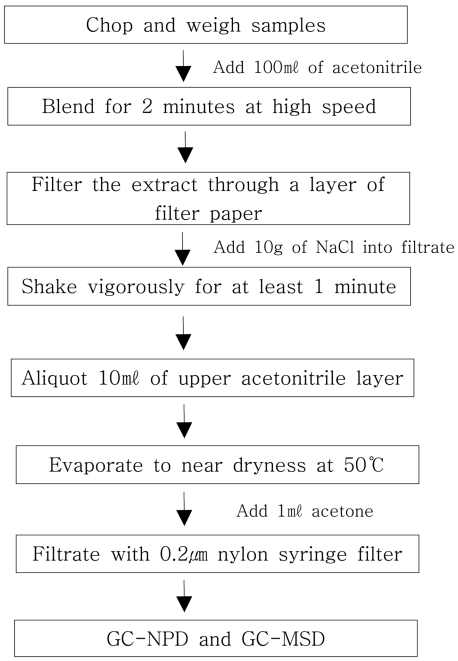

Fig. 2. Schematic diagram of simetryn and buprofezin znalysis.

질화 된 시료를 sharkskin filter를 이용하여 여과하였다. 여과액에 10~15g의 NaCl을 넣어 진탕 추출 한 후 acetonitrile층을 분리하고 acetonitrile층 10ml를 취해 증발농축한 다음 acetone 1ml에 용해시킨 후 여과하여 시험용액으로 하였다. 이 시험용액을 GC-NPD 와 GC-MSD로 측정하였으며 그때의 분석 조건은 Table 1, 2와 같다.

회수율 측정

Simetryn 표준원액 186.12mg/l를 희석하여 0~9.306mg/l 농도의 표준용액으로 사용하였으며 buprofezin은 표준원액 112.7 mg/l를 희석하여 0~11.27mg/l 농도의 표준용액으로

Table 1. Instrumental condition of GC-NPD for simetryn and buprofezin analysis

Column	DB-1701(30.0 m × 320 μm × 0.25 μm)
Oven temperature	110°C(1 min)→15°C/min→200°C(8 min) →10°C/min→260°C(7 min)
Injection temperature	210°C
Detector temperature	300°C
Gas flow	N_2(1.4 ml/min)

Table 2. Instrumental condition of GC-MSD for simetryn and buprofezin analysis

Instrument		5973 GC-MSD
Column		HP-5MS(30.0m×250μm×0.25μm)
Oven temperature		100°C(2min) → 10°C/min → 280°C(15min)
Injection temperature		230°C
Carrier gas		He(Splitless, 1.0ml/min)
MSD	Ionization method	EI
	Ion source temperature	230°C
	Transfer line temperature	150°C
	scan range	50-450m/z

사용하여 검량선을 작성하였다. 첨가 회수 실험은 제품 유형별로 곡류(쌀), 엽채류(시금치, 갓, 배추), 과채류(파프리카, 고추, 오이, 토마토)와 과실류(감, 사과, 키위) 각각에 simetryn은 4.653mg/kg, buprofezin은 2.817mg/kg의 농도가 되도록 표준용액을 첨가 한 후 시료와 동일하게 처리하여 회수율을 측정하였다.

결과 및 고찰

Simetryn의 확인 및 정량

본 연구의 분석조건에 따라 표준물질을 GC-NPD로 분석한 결과 머무름 시간은 14.14분으로 검출되었고(Fig. 3) GC-MSD로 확인되었다(Fig. 4). GC-NPD로 분석한 결과 0.019~9.306mg/kg에서 직선성을 나타내었으며(R:0.99) 검출한계는 0.019mg/kg 였다. 우리나라 식품공전에서 simetryn에 대한 농약 잔류 허용 기준은 쌀에서 0.05mg/kg로 규정 되어 있으며[14] 본 연구의 분석조건하에서 검출이 가능한 것으로 나타났다.

Buprofezin의 확인 및 정량

본 연구의 분석조건에 따라 표준물질을 GC-NPD로 분석한 결과 머무름 시간은 16.96분으로 검출되었고(Fig. 3), GC/MSD로 확인되었으며(Fig. 5) GC-NPD에서 0.023~11.27mg/kg에서 직선성을 나타내엇으며(R:0.99) 검출한계는 0.023mg/kg였다. Valverde 등[15]은 buprofezin을 GC-NPD로 분석 하였을 때 buprofezin의 정량 한계를 0.02mg/kg로 보고하였으며 이는 본 연구 결과와 일치하였다.

또한 우리나라 식품공전에서 buprofezin의 쌀에서의 기준치는 1.0mg/kg이며, 최저기준치가 감자에서 0.1mg/kg로 규정되어 있으므로[14] 이 보다 낮은 농도의 buprofezin이 검출될 수 있음을 알 수 있었다.

Simetryn에 대한 회수율 조사

GC-NPD로 곡류 1종(쌀), 채소류 7종(시금치, 갓, 배추, 파프리카, 고추, 오이, 토마토)과 과일류 3종(감, 사과, 키위)에 4.653mg/kg 수준으로 simetryn 표준용액을 첨가하여 회수율을 구한 결과는 Table 4와 같다. 11종 농산물에 대한 회수율은 57.9%에서 115.9%로 나타났다. 사과와 키위에서의 simetryn 회수율이 57.9, 68.8%로서 실험한 11종 농산물 중에서 보다 낮은 것으로 나타났으며 쌀과 시금치에서의 simetryn 회수율은 112.5, 115.9%로서 가장 높게 나타났다.

Mashiro 등[8]은 LC-MS로 측정한 쌀에서의 simetryn 회수율이 83%였다고 보고하고 있어 GC-NPD로 측정한 본 연구의 결과가 보다 높은 것으로 나타났다. 또한 Kazuhiro(9)가 보고한 현미, 소맥, 대두에서 simetryn의 회수율 72.5, 78.5, 80.3% 보다도 높은 것으로 나타났다. 채소류에서의 simetryn의 회수율은 83.9~115.9%로 나타났다.

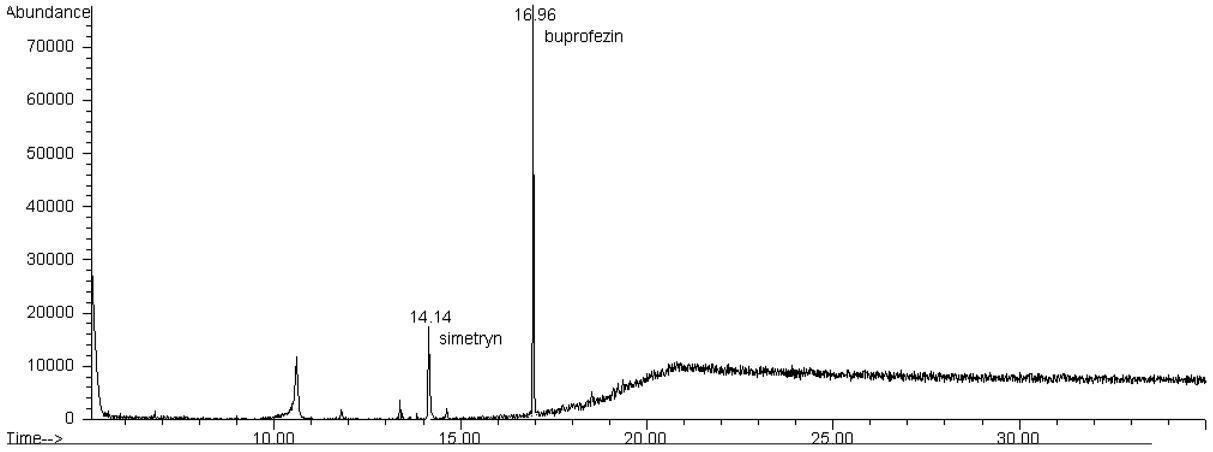

Fig. 3. GC-MSD chromatograms of simetryn standard solution and buprofezin standard solution.

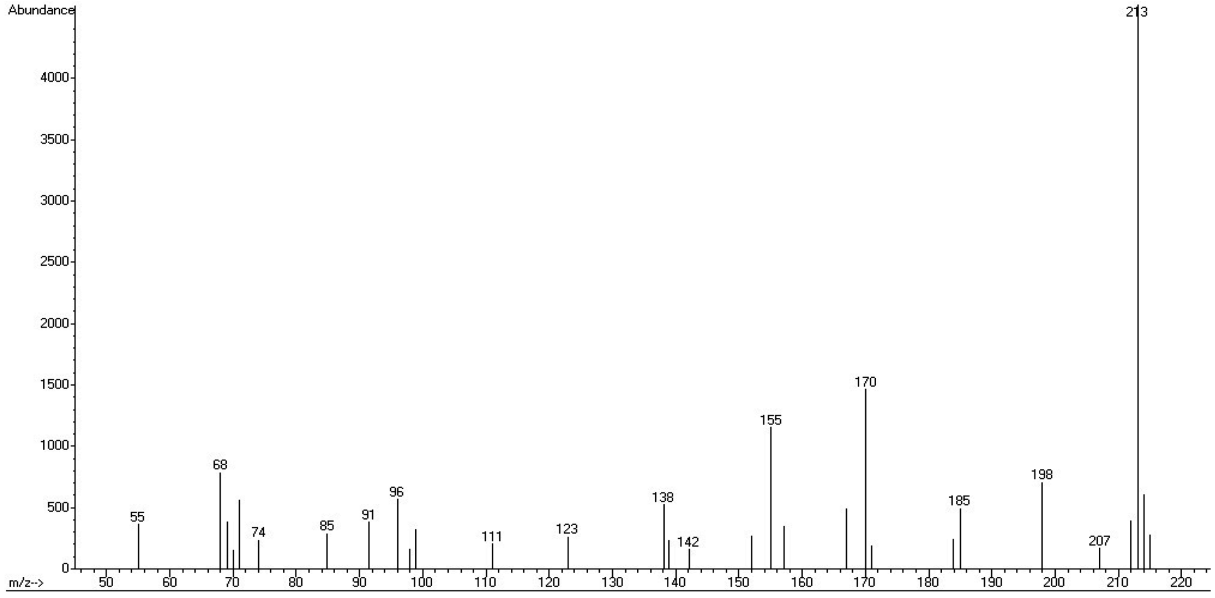

Fig. 4. Mass spectrum of simetryn.

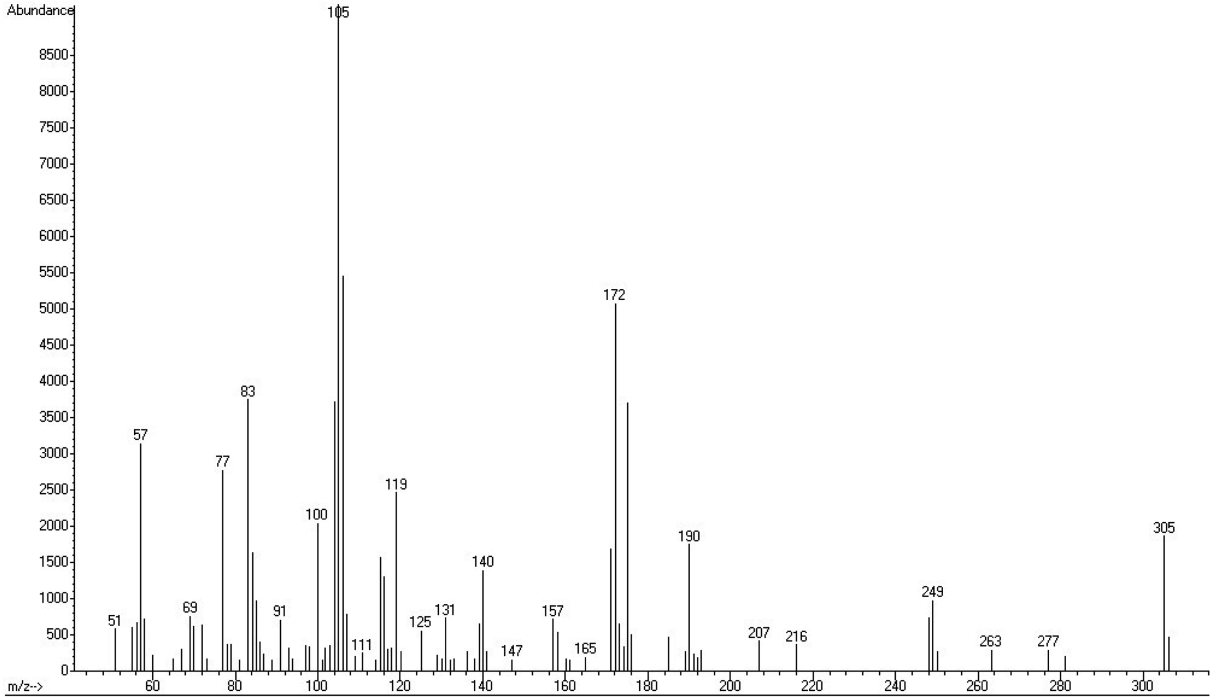

Fig. 5. Mass spectrum of buprofezin.

Buprofezin에 대한 회수율 조사

GC-NPD로 곡류1종(쌀), 채소류 7종(시금치, 갓, 배추, 파프리카, 고추, 오이, 토마토)과 과일류 3종(감, 사과, 키위)에 2.817mg/kg 수준으로 buprofezin 표준용액을 첨가하여 회수율을 구한 결과는 Table 5와 같다. 11종 농산물에 대한 회수율은 56.5%에서 121.5%로 나타났다.

쌀과 시금치에서의 회수율이 115.8, 121.5%로서 가장 높게 나타났으며, 기타 채소류에서의 회수율은 92.6~106.5%로서 매우 양호한 결과를 나타냈다.

Valverde 등[15]은 고추에서 GC-NPD를 이용하여

Table 4. Recoveries of simetryn in spiked samples by GC-NPD

	Recoveries(%, mean±S.D. n=5)
Rice	112.5 ± 6.3
Spinach	115.9 ± 10.9
Leaf mustard	84.8 ± 5.1
Korean cabbage	92.1 ± 4.2
Paprika	83.9 ± 3.1
Green pepper	94.7 ± 5.5
Cucumber	98.4 ± 0.7
Tomato	89.3 ± 11.3
Persimon	95.9 ± 2.1
Apple	57.9 ± 0.5
Kiwi	68.8 ± 16.7

Table 5. Recoveries of buprofezin in spiked samples by GC-NPD

	Recovery rate (%, mean±S.D. n=5)
Rice	115.8 ± 12.9
Spinach	121.5 ± 10.3
Leaf mustard	95.8 ± 1.9
Korean cabbage	95.9 ± 5.6
Paprika	99.8 ± 3.5
Green pepper	102.6 ± 0.9
Cucumber	106.5 ± 5.9
Tomato	92.6 ± 11.5
Persimon	102.0 ± 1.4
Apple	56.5 ± 2.4
Kiwi	65.1 ± 15.8

buprofezin의 회수율을 조사했을 때 0.02mg/kg 수준에서 99.1%로 보고 하였으며, 다만 GC-MSD의 SIM mode로 분석하였을 때 오이에서의 회수율은 77.9%라고 보고한 바 있다[16].

채소류에서의 buprofezin의 평균회수율은 89~100%라고 보고[15]하고 있어서 본 연구 결과와 일치하는 경향을 보였다.

Ibrahim 등[17]은 토양에서 buprofezin의 회수율을 측정 했을 때 회수율이 90.5~92.75%로 보고 하였다.

사과와 키위에서의 buprofezin의 회수율은 56.5, 65.1%로 나타났으며 simetryn에서와 같이 실험한 시료 중 낮은 회수율을 나타냈다.

곡류인 쌀의 경우 112.5%의 회수율을 나타내었는데, Hideo 등[18]이 alkali flame ionization detector를 이용한 GC 분석에서 85%로 보고한 결과 보다 높게 나타났다.

국문요약

곡류1종(쌀), 채소류 7종(시금치, 갓, 배추, 파프리카, 고추, 오이, 토마토)과 과일류 3종(감, 사과, 키위)에서의 simetryn 과 buprofezin을 GC-NPD와 GC-MSD로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 1. Simetryn을 GC-NPD로 분석한 결과 검출한계는 0.019mg/kg였으며 buprofezin을 GC-NPD로 분석한 결과 검출한계는 0.023mg/kg로 측정되었다. 2. 곡류 1종, 채소류 7종, 과일류 3종 등 총 11종의 농산물에 표준용액을 첨가하여 회수 실험을 수행한 결과 곡류인 쌀에서 simetryn은 112.5%, buprofezin은 115.8%로 양호한 결과를 나타내었으며 채소류에서의 회수율은 simetryn이 83.9~115.9%, buprofezin은 92.6~121.5%, 과일류에서의 회수율은 simetryn이 57.9~95.9%, buprofezin은 56.5~102%를 나타내었다. 3. 농산물에 사용되고 있는 농약은 종류가 매우 다양하기 때문에 단일농약 성분을 검출하는 방법보다는 여러 농약 성분을 동시에 분석하는 방법이 농산물의 안전성 확보를 위해 더욱 실용적이다. 식품공전상 simetryn과 buprofezin은 단성분 분석법에 따르도록 되어 있으나 본 연구를 통하여 동시분석법으로의 적용이 가능한 것을 확인하였으며, 따라서 보다 효율적인 검사가 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Tomlin : The pesticide manual, 10th Ed. British Crop Protection Council, (1995).
2. Marion, G, Dieter, M., Bernd, M.G., Thomas, W., Aiqian, Z., Xie, Q., Cheng, S., Jingwen, C., Bernhard, P., Ernst, L. and Antonius, K.: Triazines in the aquatic systems of the Eastern Chinese Rivers Liao-He and Yangtse. *Chemosphere*, **47**, 455-466 (2002).
3. Seiichi, N. and Toshio, I.: Pesticide residues in water and an aquatic plant, *nelumbo nucifera*, in a river mouth at lake kasumigaura, Japan. *Chemoshere*, **33(7)**, 1409-1416 (1996).
4. Frias, S., Sanchez, M.J. and Rodriguez, M.A.: Determination of triazine compounds in ground water samples by micellar

electrokinetic capillary chromatography. *Analytica Chimica Acta*, **503**, 271-278 (2004).
5. Akiko, T., Hideko, M., Kuniaki, K. and Masaski, S.: Monitoring of herbicides in river water by gas chromatography-mass spectrometry and solid-phase extraction. *J. Chromatogra. A*, **754**, 159-168 (1996).
6. Hideo, O., Mingyu, P., Isao, A., Miki, S., Takuya, O. and Masahisa, N.: Algal growth inhibition by river water pollutants in the agricultural area around Lake Biwa, Japan. *Environ. pullution,* **117**, 411-419 (2002).
7. Ralf, E. and Janusz, P.: Design of automated solid-phase microextraction for trace analysis of orgainc compounds in aqueous samples. *J. Chromatogra. A*, **776**, 293-303 (1997).
8. Masahiro, O., Kazuhiko, A., Hirotaka, O. and Shinjiro, H.: Determination of triazine herbicides in foods with liquid chromatography mass spectrometry. *Analyst*, **125**, 1966-1969 (2000).
9. Kazuhiro, H.: Application for Rapid and simultaneous Determination Method on Analysis of Simetryn, Triazophos, Pyraflufen-ethyl and Pyrimethanil in Brown Rice, Wheat and Bean. 福岡市保健環境研究所, 27, 140-143 (2002).
10. Sergio, A., Guillermo, Q., Javier, M., Salvador, G. and Miguel, G.: Fourier transform infrared spectrometric strategies for the determination of Buprofezin in pesticide formulations. *Analytica Chimica Acta*, **468**, 81-90 (2002).
11. Pylypiw, H.M.: Rapid gas chromatographic method for the multiresidue screening of fruits and vegetables for organochlorine and organophosphate pesticides. *J. AOAC International*, **76**, 1369-1373 (1993).
12. Obana, H. and Hori, S.: Latest analytical methods for the residual pesticides in foods. Jpn. *J. Toxicol. Environ. Health*, **42**, 1-16 (1996).
13. Lee, S.M., Papathakis, M.L., feng, H.C., Hunter, G.F. and Carr, J.E.: Multipesticide residue method for fruits and vegetables : Califormia Department of Food and Agriculture. *Fresenius J. Anal. Chem*., 376-383 (1991).
14. KFDA. Food Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea. (2003).
15. Antonio, V.G., Gonzalez, P.E., and Aguilera, R.A.: Analysis of Buprofezin Residues in Vegetables. Application to the Degradation Study on Eggplant Grown in a Greenhouse. *J. Agric. Food Chem*., **41**, 2319-2323, (1993).
16. Antonio, V.G. and Amadeo, R.F.A.: Analysis of Buprofezin Residues in Vegetable Crops by Gas Chromatography with Mass Selective Detection in Selected Ion Monitoring Mode. *J. AOAC International*, **77(4)**, 1041-1046, (1994).
17. Ibrahim, M.S., Magboul, K.M.A. and Kamal, M.M.: Voltammetric determination of the insecticide buprofezin in soil and water. *Analytica Chimica Acta*., **432**, 21-26, (2001).
18. Hideo, N., Massao, S., Takashi, S. and Matazaemon, U.: Simple Cleanup Procedure for Analysis of Buprofezin Residues and Its Metabolite in Crops by Gas Chromatography. *J. AOAC International*, **77(6)**, 1631-1633, (1994).