

# 생약의 잔류농약 동시분석법 사례 및 해설서

■ 생약의 잔류농약 동시분석법 사례 및 해설서 ■ 2011년 10월 ■ 생약연구과 ■ 식품의약품안전평가원 ■

## 개요

생약은 일반적으로 건조된 상태이므로 검체의 특성 상 생약의 잔류농약 시험법은 일반적인 식품의 잔류농약 시험법과는 다르게 수행되며 식품의약품안전청에서는 생약 등의 잔류농약 기준 및 시험방법에 대하여 생약 등의 잔류·오염물질 기준 및 시험방법(식품의약품안전청 고시 제 2010-75호)을 통하여 설정하고 있다.

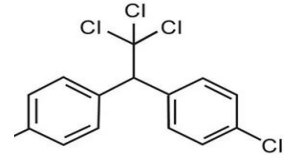
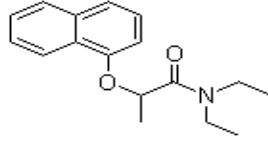
본 고시에서는 식품 기준을 따르는 갱미 등 31품목을 제외한 갈근 등 43품목의 생약에 대하여 생약에 따른 잔류 농약 기준을 설정하고 있으며 나프로파마이드 등 41개 농약에 대한 동시분석법과 메티란 등 17개 농약에 대한 15개의 개별분석법에 대한 시험법을 고시하고 있다.

이번 「생약의 잔류농약 동시분석법 사례 및 해설서」에서는 분석의 편의성을 위하여 나프로파마이드 등 41개 잔류농약의 동시분석 시, 농약을 그룹핑하는 방법에 대하여 제안하고 있으며, 제안된 그룹핑 방법에 따라 시험한 표준품 크로마토그램을 수재하여 시험법에 대한 이해에 도움을 주고자 하였다. (단, 제공된 분석 그룹에 따른 농약의 분석 조건은 시험자의 편의에 따라 변경할 수 있으며, 크로마토그램 데이터 중 각 농약 피크의 유지시간은 분석기기나 컬럼 등의 상태에 따라 달라질 수 있다.)

이번 해설서의 마련으로 한약재 검사기관 및 관련 업계의 생약의 품질관리를 위한 분석 업무의 효율성을 높일 수 있기를 기대한다.

## INDEX

1. 생약의 잔류농약 동시분석 시험법	2
-시험 및 사용기기	
2. 분석 조건에 따른 농약의 그룹핑	6
-분석 그룹에 따른 농약의 분석 조건	
-분석 그룹에 따른 농약의 그룹핑 데이터	



# 1. 생약의 잔류농약 동시분석 시험법

## 1.1 시약 및 사용기기

### 1.1.1 표준물질 및 시약

- 용매: 잔류농약 시험용 또는 이와 동등한 것
- 말: 증류수 또는 이와 동등한 것
- 후로리실(Florisil): 후로리실(1 g)이 충전되어 있는 카트리지(용량 6 mL)
- 여과보조제: 셀라이트 545(celite 545)
- 표준액: 각 농약의 표준품 아세톤 등에 녹여 100 mg/kg으로 만든다.
- 표준액: 표준액을 각각 아세톤에 녹여 적당한 농도로 혼합. 희석한다.
- 기타시약: 잔류농약 시험용 또는 등급

### 1.1.2 기구

- 회전감압농축기
- 질소농축기
- 호모제나이저
- GC



그림 1. 회전감압농축기와 GC

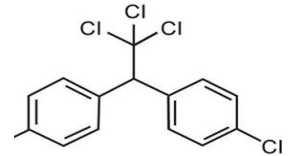
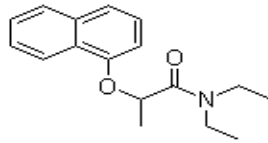
### 1.1.3 시험 방법

#### 1.1.3.1. 추출

- 1) 시료(500 ~ 600 g)를 잘 분쇄한 후 약 5 g을 달아 물 40 mL를 넣고 4시간 방치한다(필요에 따라 시료의 양은 적절히 조정할 수 있다).
- 2) 여기에 아세톤 90 mL를 넣고 균질기(homogenizer)로 5분간 균질한 후 진공퍼프와 가지 달린 삼각플라스크 및 브크너깔때기로 감압여과한다.
- 3) 이 여액을 500 mL 분액깔때기에 옮기고 포화 식염수 50 mL와 증류수 100 mL를 가한다
- 4) 이에 디클로로메탄 70 mL를 넣고 심하게 흔들어 섞은 다음 정지하여 층을 분리시킨다.
- 5) 아래층(디클로로메탄층)은 다른 분액깔때기에 모은다. 밑층에 다시 디클로로메탄 70 mL를 넣고 심하게 흔들어 섞은 후 정지하여 층을 분리시킨 다음 아래층(디클로로메탄층)을 모은다.
- 6) 디클로로메탄층을 무수황산나트륨을 통과시켜 탈수하고 감압농축기에 넣어 농축한 다음 헥산 4 mL에 녹인다.

#### 1.1.3.2. 정제

- 1) 미리 후로리실 카트리지(6 mL, 1 g)에 헥산 6 mL를 넣고 2분간 멈춘 다음 유출시켜 버리고, 이 카트리지에 20% 아세톤 함유 헥산 6 mL를 위와 같은 방법으로 유출하여 버린다. (분석자의 편의에 따라 오픈 컬럼, 후로리실 및 유출용매 양 등을 변경할 수 있으며, 이 경우 밸리데이션 자료를 구축해야 한다.)
- 2) 이어서 추출액을 카트리지 상단에 넣고 2분간 컬럼에 머무르게 한 다음 서서히 유출액을 받는다.
- 3) 카트리지 상단에 넣고 2분간 컬럼에 머무르게 한 다음 서서히 유출액을 받는다. 카트리지가 용매에 젖어 있는 상태에서 헥산·디클로로메탄·아세톤 (50:40:5:1.5) (프로클라라즈(Prochloraz) 및 티플루자마이드(Thifluzamide)의 경우에는 아세톤·헥산 (3:7)으로 한다.) 5 mL로 유출하여 유출액을 모은다
- 4) 유출액은 수욕상(40 °C 이하)에서 감압농축시켜 용매를 날려 보낸 다음 20% 아세톤 함유 헥산 2 mL에 녹여 시험용액으로 한다.



## <생약의 다중농약 동시분석 Flow Chart>

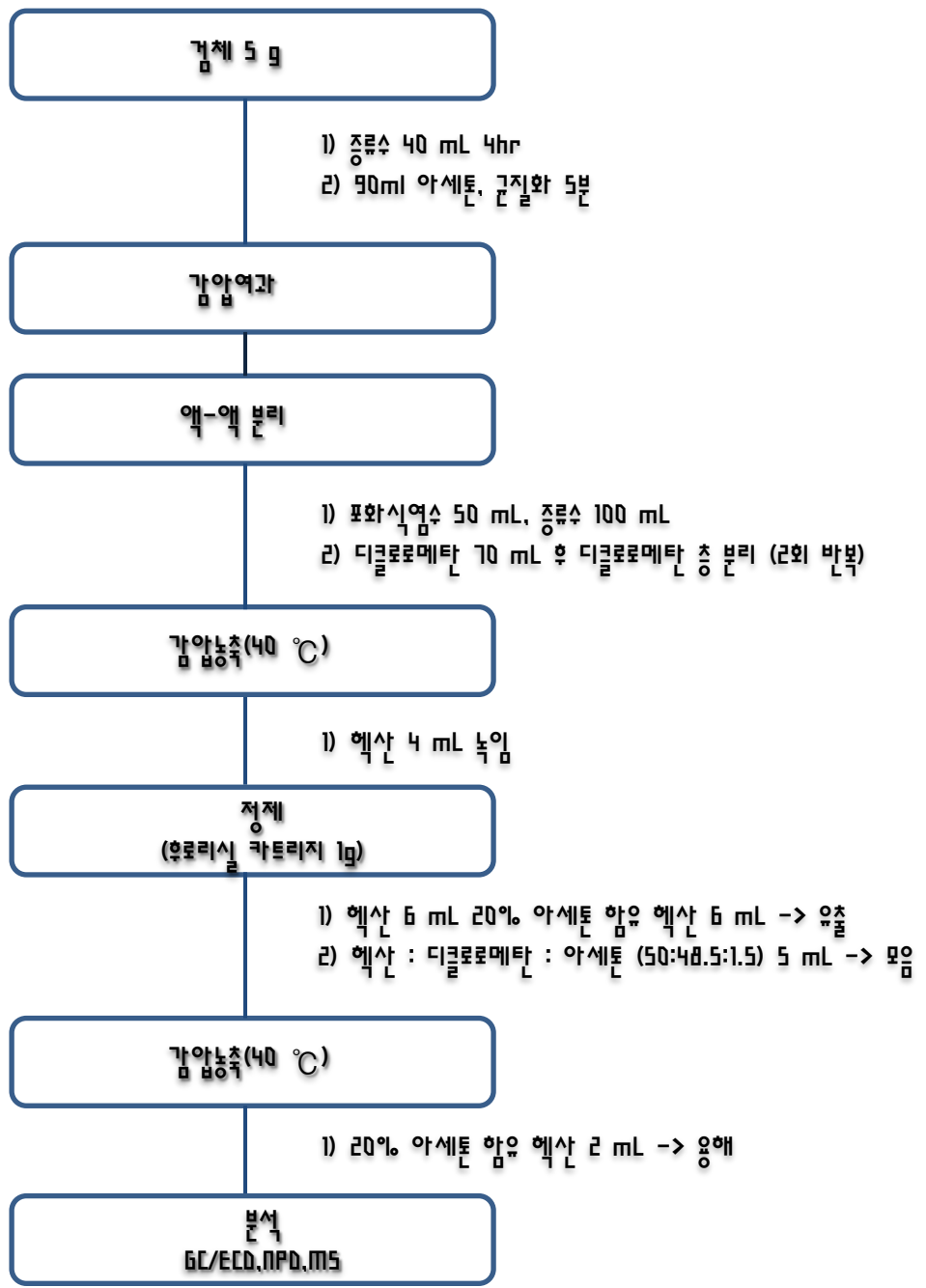
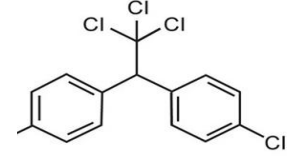
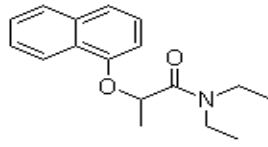


그림 2. 생약의 다중농약 분석 Flow Chart



### 1.1.4. 기기분석

#### 1.1.4.1. 가스크로마토그래프의 측정조건

##### (1) 전자포획검출기(GC-ECD)

- 칼럼 : 안지름 0.25 mm, 길이 30 m의 규산유리제 캐필러리 칼럼관에 가스크로마토그 래프용 5 % 메칠실리코을 0.25  $\mu$  m의 두께로 코팅한 것, 안지름 0.25 mm, 길이 30m의 규산유리제 캐필러리 칼럼관에 가스크로마토그래프용 50 % 페닐, 50% 메칠실리코을 0.25  $\mu$  m의 두께로 코팅한 것 또는 이와 동등한 것
- 캐리어가스 및 유량: 질소, 1.0 mL/분
- 칼럼온도: 80 $^{\circ}$ C 에서 시료를 주입하고 2분간 유지한 다음 분당 10 $^{\circ}$ C 의 비율로 280 $^{\circ}$ C 까지 온도를 상승시켜 10분 이상(50% 페닐, 50% 메칠실리코을 0.25  $\mu$  m의 두께로

코팅한 것은 15분 이상)유지한다.

\*구체적인 기기분석 조건은 '리. 분석그룹에 따른 농약의 그룹핑' 을 참고한다.

- 주입부: 250 $^{\circ}$ C, split mode(10:1)
- 검출기온도: 280 $^{\circ}$ C

##### (2) 질소-인검출기(GC-NPD)

- 칼럼 : 안지름 0.25 mm, 길이 30 m의 규산유리제 캐필러리 칼럼관에 가스크로마토그 래프용 5% 메칠실리코을 0.25  $\mu$  m의 두께로 코팅한 것, 안지름 0.25 mm, 길이 30 m의 규산유리제 캐필러리 칼럼관에 가스크로마토그래프용 50% 페닐, 50% 메칠실리코을 0.25  $\mu$  m의 두께로 코팅한 것 또는 이와 동등한 것
- 캐리어가스 및 유량: 질소, 1.0 mL/분
- 칼럼온도: 80 $^{\circ}$ C 에서 시료를 주입하고 2분간 유지한 다음 분당 10 $^{\circ}$ C 의 비율로 280 $^{\circ}$ C 까지 온도를 상승시켜 10분 이상(50% 페닐, 50% 메칠실리코을 0.25  $\mu$  m의 두께로

코팅한 것은 15분 이상)유지한다.

\*구체적인 기기분석 조건은 '리. 분석그룹에 따른 농약의 그룹핑' 을 참고한다.

- 주입부: 250 $^{\circ}$ C, split mode(10:1)
- 검출기온도: 280 $^{\circ}$ C]]

##### (3) 질량분석기(GC-MSD)

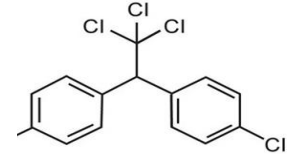
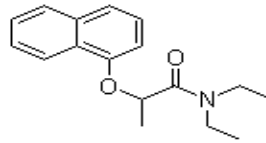
- 칼럼 : 질량분석기용 안지름 0.25 mm, 길이 30 m의 규산유리제 캐필러리 칼럼관에 가스크로마토그래프용 5 % 메칠실리코을 0.25  $\mu$  m 의 두께로 코팅한 것 또는 이와 동등한 것
- 캐리어가스 및 유량: 헬륨, 0.9 mL/분
- 칼럼온도: 칼럼온도: 100 $^{\circ}$ C 에서 시료를 주입하고 2분간 유지한 다음 분당 10 $^{\circ}$ C 의 비 율로 280 $^{\circ}$ C 까지 온도를 상승시켜 15분 이상 유지한다.
- 주입부 온도: 250 $^{\circ}$ C, split mode(10:1)
- Interface 온도: 280 $^{\circ}$ C
- 이동상 유량: 1.0 mL/분

#### 1.1.4.2. 정성시험

- 위의 조건으로 얻어진 크로마토그램상의 각 피크를 표준액의 피크와 비교할 때 어느 측 정조건에서도 그 머무름 시간이 일치하여야 한다.
- GC-MSD 검출기를 이용하여 머무름시간 및 질량스펙트럼으로 각 농약의 성분을 확인 할 수도 있다.

#### 1.1.4.3. 정량시험

- 정성시험과 동일한 조건에서 얻어진 시험결과에 의해 피크높이법 또는 피크면적법에 따라 정량한다.



## 2. 분석 조건에 따른 농약의 그룹핑

### 2.1. 분석그룹에 따른 농약의 분석 조건

#### 2.1.1. 분석그룹 1,2,3

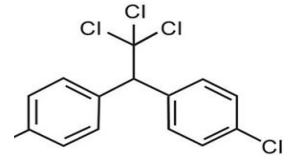
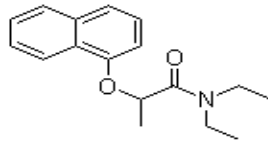
GC-(ECD/NPD)		
변수	조건	
Detector	ECD	NPD
Column	DB-5 (30m * 0.25mm ID * 0.25um Df)	HP-5 (30m * 0.32mm ID * 0.25um Df)
Column flow	0.6 mL/min (N2)	1.0 mL/min (N2)
Injector	250℃ (split 50:1) 1.0ul	250℃ (splitless) 2.0ul
Detector	300℃	325℃
Additional factor	Anode gas :6.0 mL/min Makeup gas :60.0 mL/min	H2 gas :4.0 mL/min Air gas :60.0 mL/min Makeup gas :5.0 mL/min
Oven temperature program		
5℃/min                      5℃/min		
160℃ (2min) -> 225℃ (10min) -> 280℃ (20min)		

(2005. 한약재 중 유해물질 모니터링 및 가용성추출 분석연구, 한국과학기술평가원, 식약청)

#### 2.1.2. 분석그룹 4

GC-(ECD/NPD)		
변수	조건	
Detector	ECD	
Column	DB-5 (30m * 0.25mm ID * 0.25um Df) DB-17 (30m * 0.25mm ID * 0.25um Df)	
Column flow	1.0 mL/min (He)	
Injector	250℃ (split 20:1) 1.0ul	
Detector	300℃	
Additional factor	Makeup gas :30.0 mL/min	
Oven temperature program		
10℃/min		
80℃ (2min) -> 280℃ (20min)		

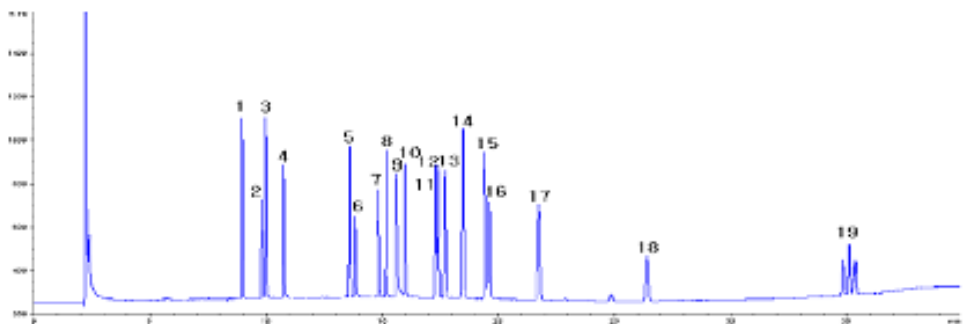
(2010 생약의 잔류농약 분석법 실무자 교육자료, 식약청 생약연구과)



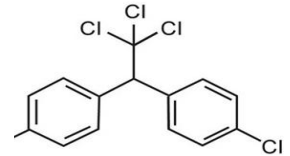
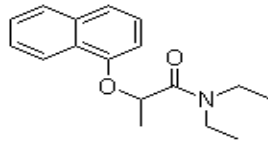
2.2. 분석그룹에 따른 농약의 그룹핑 데이터

2.2.1. 분석그룹 1

GC-ECD (분석그룹 1)		
	농약명	Ret Time
1	$\alpha$ -BHC	8.955
2	$\beta$ -BHC	9.804
3	$\gamma$ -BHC	9.983
4	$\delta$ -BHC	10.755
5	Aldrin	13.583
6	Triadimefon	13.829
7	Pendimethalin	14.845
8	Captan	15.167
9	Triflumizole	15.607
10	op'-DDE	15.979
11	pp'-DDE	17.307
12	Dieldrin	17.430
13	op'-DDD	17.702
14	Endrin	18.466
15	pp'-DDD	19.422
16	op'-DDT	19.603
17	pp'-DDT	21.738
18	Methoxychlor	26.398
19	Cypermethrin	34.831 35.103 35.286 35.393

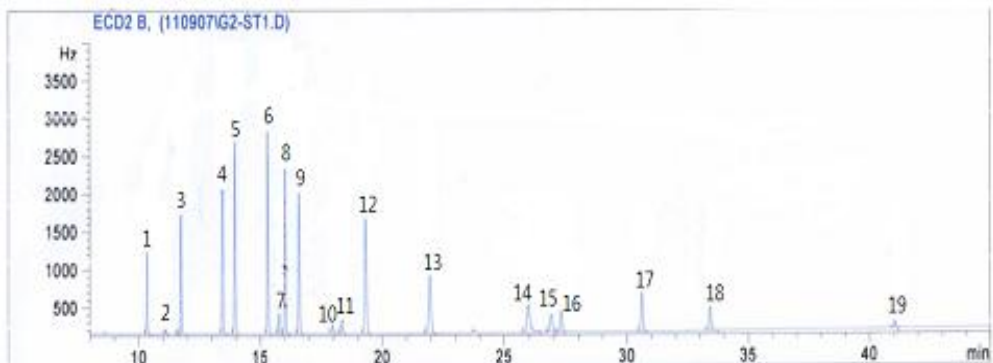


(2006, 한약재 중 유해물질 모니터링 및 대응성질 분석연구, 한과약기산연구원, 식약청)

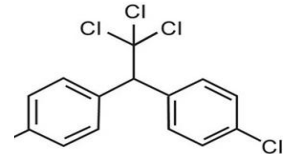
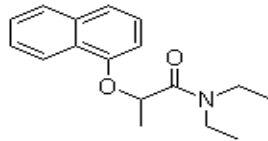


2.2.2. 분석그룹 2

GC-ECD (분석그룹 2)		
	농약명	Ret Time
1	Quintozene	10.350
2	Chlorothalonil	11.109
3	Pentachloraniline	11.741
4	Methylpentachlorophenyl-sulfide	13.450
5	Chlorpyrifos	13.963
6	Tolyfluanid	15.312
7	Procymidone	15.769
8	Chinomethionat	16.021
9	$\alpha$ -Endosulfan	16.589
10	Myclobutanil	17.965
11	Kresoxim-methyl	18.339
12	$\beta$ -Endosulfan	19.318
13	Endosulfan-sulfate	21.944
14	Acetamiprid	25.936
15	Bifenthrin	26.884
16	Fepropathrin	27.291
17	Fenarimol	30.616
18	Prochloraz	33.414
19	Azoxystrobin	41.029

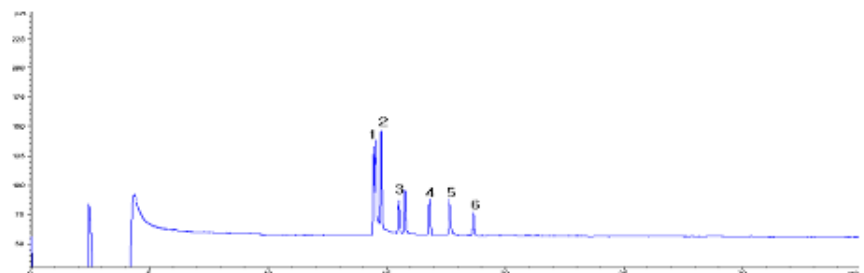


(2011 충북테크노파크 바이오센터)



2.2.3. 분석그룹 3

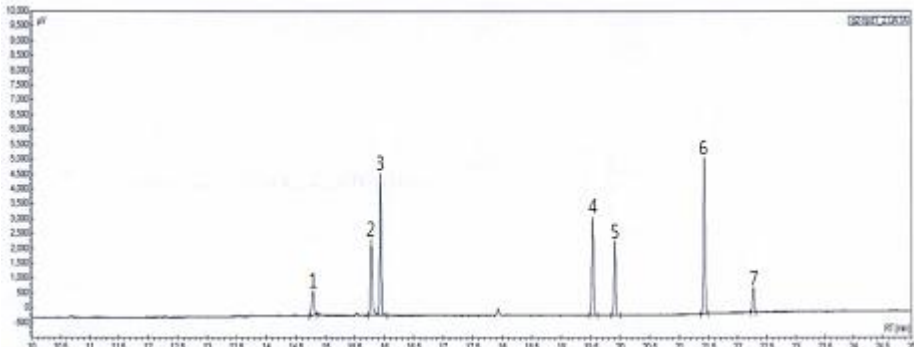
GC-NPD (분석그룹 3)		
	농약명	Ret Time
1	Fosthiazate	14.340, 14.427
2	Cyprodinil	14.646
3	Triadimenol	15.346, 15.614
4	Napropamide	16.683
5	Fludioxonil	17.432
6	Chlorfenapyr	18.480



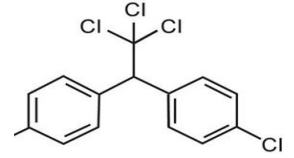
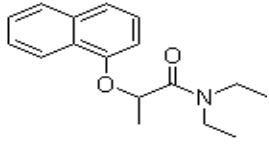
(2006. 한약재 중 유해물질 모니터링 및 가용성시험 분석연구, 한국과학기술평가원, 식약청)

2.2.4. 분석그룹 4

GC-NPD (분석그룹 4)		
	농약명	Ret Time
1	Cadusafos	14.79
2	Terbufos	15.78
3	Pyrimethanil	15.94
4	Hexaconazole	19.54
5	Thiifuzamide	19.91
6	Tebuconazole	21.43
7	Tebuconazole	22.27



(2001) 충북테크노파크 바이오센터)



## 생약의 잔류농약 동시분석법 사례 및 해설서

발행처 : 식품의약품안전평가원

발행일 : 2011년 10월

발행인 : 김승희

편집위원장 : 김동섭

편집위원 : 김도훈, 강인호, 김종환, 김지연,  
염태경, 이종화, 현성예, 이병희,  
김선호, 이윤정, 김민경

문의처 : 식품의약품안전평가원 생약연구과

전화 : 043)719-4805

팩스 : 043)719-4800

