

## 생약 중 잔류 농약의 분석법 : GC/MS에 의한 27종 잔류 규제 농약의 분석

박만기\* · 박정일\* · 윤혜란 · 윤인병 · 조술연 · 황귀서\*  
서울대학교 약학대학, \*경원대학교 한의과대학  
(Received October 30, 1995)

### Analysis of Residual Pesticides in Herbal Drugs : GC/MS Analysis of 27 Controlled Pesticides

Man Ki Park\*, Jeong Hill Park\*, Hye Ran Yoon, In Byoung Yoon,  
Sool Yeon Cho and Gwi Seo Hwang\*  
College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
\*College of Oriental Medicine, Kyongwon University, Kyungki 461-701, Korea

**Abstract**—GC/MS analysis of 27 controlled pesticides in herbal drugs was studied. Selected ion monitoring(sim) technique was applied to increase the GC/MS sensitivity. Typical peaks in the mass spectrum of each pesticides were selected as quantitation, confirmation or alternate ion. Twenty seven pesticides were divided into five groups according to their retention time and the peaks for SIM were programmed accordingly. The combination of two ionization methods, electron impact(EI)-SIM-MS and negative ion chemical ionization(NCI)-SIM-MS, were well-fitted for the detection, confirmation and quantitation of multiclass residual pesticides in herbal drugs.

**Keywords** □ Pesticide analysis, herbal drug, GC/MS, SIM, CI.

이제까지 식품 중의 잔류 농약의 분석법은 다양하게 연구되어 왔으나, 의약품으로 사용되는 생약 중의 잔류 농약 분석법에 대해서는 연구가 매우 적다. 생약 중의 잔류 농약 분석은 일반 식품보다 훨씬 복잡한 matrix 속의 다양한 극미량의 성분을 분석해야 하기 때문에 시료의 전처리에서부터 분석 방법, 결과의 해석까지 매우 세심한 주의가 요구된다. 잔류 농약 분석에는 시료로부터 농약을 추출하는 용매 추출 과정, 시료 추출물 중 공존하는 방해 성분을 제거하는 정제 과정, 실제 농약을 분석하는 GC나 HPLC 과정, 분석 결과를 다시 한번 확인하는 과정(주로 mass)이 통상적으로 포함된다.<sup>1-5)</sup>

질량분석기(mass)는 크로마토그래피의 검출기로서 매우 이상적인 특징을 가지고 있다. 즉 질량분석기는 거

의 모든 유기화합물을 검출할 수 있는 검출기이며, 다른 검출기에서 얻기 어려운 물질의 구조에 관한 정보를 제공해 줄뿐만 아니라 electron impact(EI), positive chemical ionization(PCI), negative chemical ionization(NCI) 등의 다양한 기법을 구사하여 분석 대상물질을 특이적으로 검출할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 특정 이온만을 검출하도록 하는 선택이온 검출법(selected ion monitoring, SIM)을 사용하여 극미량을 높은 감도로 확인하고 정량할 수 있다.<sup>6)</sup> 특히 scanning mode를 이용하여 얻은 화합물의 구조에 관한 정보와 함께 선택이온 검출법(SIM)에서의 증가된 감도를 이용하면 GC상에서 잘 분리되지 않고 겹치는 화합물이라 하더라도 각 화합물의 특징적인 이온을 선택하여 높은 감도로 분리할 수 있다.<sup>7-10)</sup>

본 연구진에서는 우리 나라에서 식품 중 잔류 허용 농도를 규제하고 있는 16종의 농약을 GC/ECD 및 GC/

\* 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로  
(전화) 02-880-7880 (팩스) 02-874-8928

NPD를 이용하여 분석하는 방법을 보고한 바 있다.<sup>11)</sup> 본 연구에서는 전보에 이어 특히 선택성이 뛰어나 신뢰도가 높은 GC/MS에 의한 생약 중 잔류 농약 분석법을 검토하였다.

## 실험방법

### 시료

실험에 사용한 건강(乾薑, *Zingiberis rhizoma*), 길경(桔梗, *Platycodi radix*), 구기자(狗杞子, *Lycii fructus*), 진피(陳皮, *Aurantii Nobilis Pericarpium*) 등의 생약시료는 1991년 6월부터 1993년 8월 사이에 서울 경동 한약재 시장의 약국에서 구입하여 세절, 분쇄한 분말을 사용하였다.

### 시약 및 기기

내부 표준품으로 사용된 2,4-dichloro-1-nitrobenzene(2,4-DCNB)은 Fluka AG Co. (Switzerland)사 제품이며, 농약 표준품은 Chem. Service., Polyscience Corp., 또는 Wako Pure Chemical사 제품으로 그 종류와 순도는 다음과 같다.

유기염소제 :  $\alpha$ -BHC(99.5%),  $\beta$ -BHC(98.9%),  $\gamma$ -BHC(99.9%),  $\delta$ -BHC(99.5%), endrin(98.9%), captan(99.5%), captafol(99.5%), p,p'-DDD(98%), p,p'-DDT(99.9%), chlorothalonil(99.9%), chlorpyrifos(99.9%), p,p'-DDE(99.8%), folpet(99.8%), tetradifon(99.6%)

유기인제 : diazinon(99.6%), dimethoate(99.8%), fenitrothion(99.5%), malathion(99.8%), fenthion(99.5%), parathion(99.8%), EPN(99.9%), azinphosmethyl(99.9%), methidathion(99.9%)

카바메이트제 : MIPC(Isoprocarb)(99.8%), omethoate(99.9%), carbaryl(99.7%), carbofuran(99.9%)

정제용 흡착제인 Florisil(60-100mesh, pesticide grade, Mallinckrodt, Inc, USA)은 120°C에서 72시간 활성화시킨 후 사용하였다. 추출, 분배 및 컬럼 크로마토그래피에 사용한 아세톤, 헥산, 디클로로메탄, 아세토니트릴, 디에틸에테르 등의 용매는 잔류 농약 분석용 또는 특급 시약을 사용하였다. 진한 황산(sp.gr.1.84, 98%)은 Duksan Pharmaceutical Co. 제품을 사용하였다. 무수 황산나트륨(Duksan Pharmaceutical Co., LTD, GR Reagent grade, Korea)은 디클

로로메탄으로 2회, 석유에틸로 1회 세척하여 사용하였다. Biospec Products사의 Homogenizer를 사용하였고, GC/MS는 VG Trio-2 mass spectrometer(VG, 영국), Hewlett-Packard GC 5890 series II (Hewlett-Packard, USA)를 사용하였다. 컬럼은 메틸실리코계의 용융 실리카 컬럼인 Ultra-1 (0.33 mm i.d.×25 m) 또는 HP-1 (0.2 mm i.d.×25 m)을 사용하였다.

GC/MS 분석시 농약의 표준품 용액은 각 농약 표준품 약 10 mg을 정밀히 재어 10 ml 용량 플라스크에서 아세톤으로 표선을 맞춘 액을 단계적으로 희석하여 각 농약의 농도가 50~80 ppm 범위의 혼액이 되도록 조제하였다.

내부 표준품인 2,4-DCNB 약 10 mg을 정확히 재어 10 ml 용량 플라스크에서 아세톤으로 표선을 맞춘 액을 단계적으로 희석하여 실제 시료액에 농약 표준품 농도의 약 4배의 농도가 되도록 하였다.

### 시료의 처리

세절한 시료 약 5 g을 정밀히 취해 65% 아세토니트릴 수용액 50 ml를 가하고 homogenizer로 2분간 분쇄하여 감압 여과하였다. 회수를 검토시 여기에 농약 표준품 혼액을 첨가하였다. 여과한 액을 250 ml 분액 깔때기에 옮기고, NaCl 포화 수용액 50 ml 및 hexane/ethylether(1 : 1) 20 ml로 분배 추출하였다. 이중 남은 수층을 다시 한번 hexane/dichloromethane(1 : 1) 20 ml로 용매 추출하여, 앞에서 추출한 유기용매층과 합하였다. 이 유기용매층을 NaCl 포화 수용액 50 ml로 세척하고 무수 황산나트륨으로 탈수시킨 후, Snyder column을 장치한 Kuderna-Danish 농축 장치를 사용하여 용매를 증발시켜 최종 부피가 10 ml가 되도록 하였다.

이 농축액 1 ml를 Florisil 컬럼에 loading한 후 hexane/dichloromethane(1 : 1) 10 ml와 아세톤 10 ml로 용출시켰다. 질소 기류를 이용하여 이 용리액의 용매를 증발시키고, 그 잔사에 아세톤 1 ml를 가한 액을 GC 분석용 시료액으로 하였다.

### GC/MS에 의한 잔류 농약 분석

위의 GC 분석용 시료 용액 3  $\mu$ l를 GC/MS에 주입하였다. 컬럼은 Ultra-1 (0.2 mm i.d.×25 m) 또는 HP-1 (0.2 mm i.d.×25 m)을 사용하였고, 검출기로

**Table I** — Retention window for the GC/SIM-MS analysis of pesticides

Group	Retention window(min)	Compound
1	3.0~7.2	2,4-DCNB, MIPC, omethoate
2	7.2~11.0	$\alpha$ -BHC, $\beta$ -BHC, $\gamma$ -BHC, $\delta$ -BHC, carbofuran, dimethoate, diazinon, chlorothalonil
3	11.0~14.0	carbaryl, fenitrothion, malathion, fenthion, chloropifos, kparathion
4	14.0~18.5	Captan, folpet, methidathion, DDE, endrin
5	18.5~25.0	DDD, DDT, captafol, EPN, tetradifon, azinphos-methyl

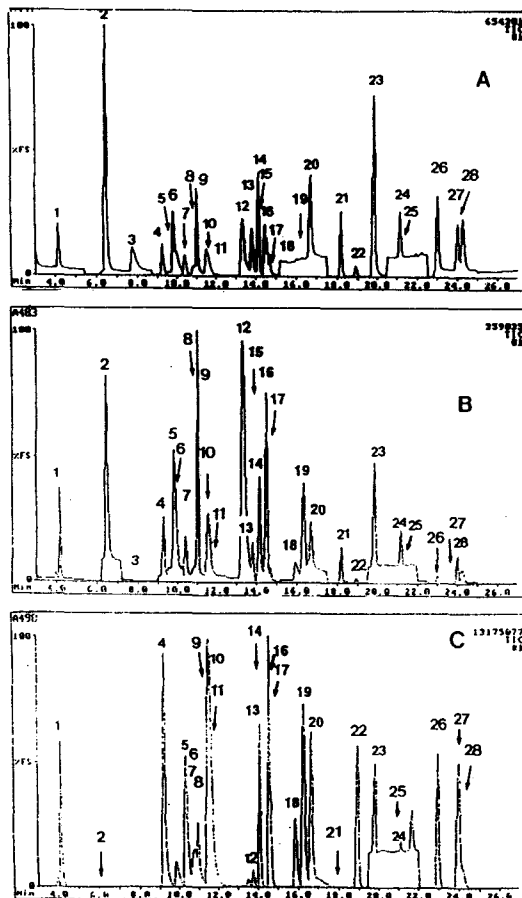
VG Trio II Mass spectrometer를 사용하였다. Oven 온도는 140°C(0.5 min)에서 275°C(2 min)까지 분당 5°C 씩 승온하였다. Carrier gas는 He( $\mu$ =25 cm/sec)를 사용하였고, CI reagent gas는 메탄을 사용하였다. Scanning mode에서의 scanning의 범위는 50~550 amu로 하였고 1회 scan에 소요되는 시간은 0.9초로 하였으며 SIM mode에서는 Table I에서와 같이 정량을 위해 선택한 이온에 대해 시간에 따라 5 그룹으로 나누어 SIM 프로그램을 수행하였다.

**결과 및 고찰**

**정량을 위한 SIM이온의 선택**

27종의 농약 표준품과 내부 표준물질인 2, 4-DCNB에 대해 GC/MS의 EI, PCI, NCI 모드에서 얻은 mass spectrum을 기초로 하여, 각 농약의 분자량과 정량 및 확인을 위해 이온을 선택하였다. EI, PCI, NCI 모드에서 정량을 위해 선택한 이온은  $m/z$  100 이상에서 상대 강도가 50% 이상인 피크를 선택하였으며, 이러한 피크가 없는 경우는 base peak를 선택하였다. SIM 프로그램은 선택이온을 성분의 분리 시간 순서에 따라 5그룹으로 나누어 수행하였다(Table I). Table II는 각 농약의 정량 또는 확인을 위하여 선택된 이온을 정리한 것이다. Fig. 1은 농약 표준품 혼액을 GC/SIM-MS 방법을 이용하여 분석한 결과를 total ion chromatogram으로 보인 것이다.

대부분의 농약이 양호하게 분리되었으나 carbofuran과 dimethoate, diazinon과 chlorothalonil, tetradifon과 azinphos-methyl은 retention time이 거의 같아 TIC에서 잘 분리되지 않았다. 그러나 SIM 크로마토그램에서는 carbofuran( $m/z$  164)과 dimethoate( $m/z$  87), diazinon( $m/z$  179)과 chlorothalonil( $m/z$  266), tetradifon( $m/z$  159)과 azinphos-methyl( $m/z$  160)은 각각 retention time이 같더라도 선택된 이온에 따라



**Fig. 1** — GC/MS total ion chromatograms of pesticide standards A: EI-SIM B: PCI-SIM C: NCI-SIM

분리 정량할 수 있었다.

**검출 방법에 따른 감도의 비교**

GC/ECD, GC/NPD에서 S/N=3일 때의 농약의 검출 감도를 검토한 결과 GC/ECD에서의 유기염소계 농약의 검출 감도는 0.4~2 pg, GC/NPD에서의 유기인계 농약의 검출 감도는 1~3 pg 수준이었다. 이는 GC 주입

Table II — Selected ions for the SIM analysis of pesticides using EI, PCI and NCI

Compound	RT <sup>a)</sup>	EI			PCI			NCI		
		Q <sup>b)</sup>	C <sup>c)</sup>	A <sup>d)</sup>	Q <sup>b)</sup>	C <sup>c)</sup>	A <sup>d)</sup>	Q <sup>b)</sup>	C <sup>c)</sup>	A <sup>d)</sup>
1. 2,4-DCNB (IS) <sup>e)</sup>	3.39	191(90)	109(100)	133(89)	192(100)	194(72)	-	191(100)	193(70)	161(43)
2. MIPC	5.41	121(100)	136(43)	-	144(100)	145(48)	173(27)	147(100)	127(32)	-
3. Omethoate	6.81	110(100)	156(87)	207(42), 55(73)	137(95)	149(55)	58(100)	141(100)	143(9)	-
4. $\alpha$ -BHC	8.02	181(100)	183(96)	-	147(100)	149(77)	113(90), 219(38)	71(100)	73(77)	255(0.8)
5. Carbofuran	8.32	164(100)	149(58)	219(95)	165(62)	58(100)	-	166(100)	-	-
6. Dimethoate	8.32	87(100)	93(56)	57(48)	74(100)	199(30)	-	157(100)	-	-
7. $\beta$ -BHC	8.88	181(100)	183(96)	125(41)	147(100)	149(77)	113(90), 219(38)	71(100)	73(77)	255(0.8)
8. $\gamma$ -BHC	9.05	181(100)	183(96)	219(95)	147(100)	149(77)	113(90), 219(38)	71(100)	73(77)	255(0.8)
9. Diazinon	9.87	137(100)	179(92)	219(95)	305(100)	-	-	169(90)	-	-
10. Chlorothalonil	9.89	266(100)	264(77)	152(63)	267(100)	265(80)	269(53)	266(100)	264(78)	268(58)
11. $\delta$ -BHC	10.51	181(100)	183(96)	268(50)	147(100)	149(77)	113(90), 219(38)	71(100)	73(77)	255(0.8)
12. Carbaryl	12.22	144(100)	115(57)	219(95)	166(100)	-	-	166(100)	127(38)	141(27)
13. Fenitrothion	12.48	125(100)	109(93)	116(38)	248(100)	278(72)	57(62)	277(100)	141(95)	168(62)
14. Malathion	12.82	173(75)	127(100)	277(53)	129(100)	127(38)	173(28)	157(100)	172(55)	-
15. Fenitron	13.15	278(100)	125(48)	125(73)	279(100)	307(18)	247(17)	141(100)	168(95)	277(18)
16. Chlorpyrifos	13.29	197(86)	190(84)	109(42)	352(100)	57(100)	121(50)	169(100)	214(92), 212(90)	212(90)
17. Parathion	13.33	291(67)	97(100)	97(100)	292(100)	262(100)	263(23)	154(100)	-	169(11)
18. Methidathion	14.32	145(100)	85(29)	109(95)	145(80)	147(100)	109(22), 95(22)	157(100)	291(22)	-
19. Captan	14.73	79(100)	149(29)	93(22)	152(77)	57(100)	-	150(100)	-	-
20. Folpet	15.31	104(100)	79(100)	117(23)	148(100)	57(64)	-	146(100)	-	148(47)
21. DDE	16.83	246(100)	248(64)	76(90)	283(35)	171(32)	57(100)	70(100)	147(87)	308(17)
22. Endrin	17.46	263(38)	67(100)	318(73)	57(100)	55(84)	-	70(100)	72(57)	-
23. DDD	18.29	235(100)	237(70)	265(28)	137(83)	139(45)	57(100)	71(100)	73(55)	-
24. DDT	19.68	235(100)	237(72)	165(44)	137(62)	249(25)	57(100)	71(100)	73(59)	148(49)
25. Captafol	19.99	79(100)	150(12)	165(50)	152(100)	-	-	150(100)	73(70)	-
26. EPN	21.46	157(100)	169(53)	207(10)	294(100)	110(68)	324(52)	138(100)	-	323(34)
27. Tetradifon	22.45	159(100)	111(97)	141(32)	357(100)	355(70)	319(56)	320(100)	154(68)	322(42)

a) RT : retention time

b) Q ion : Quantitation ion

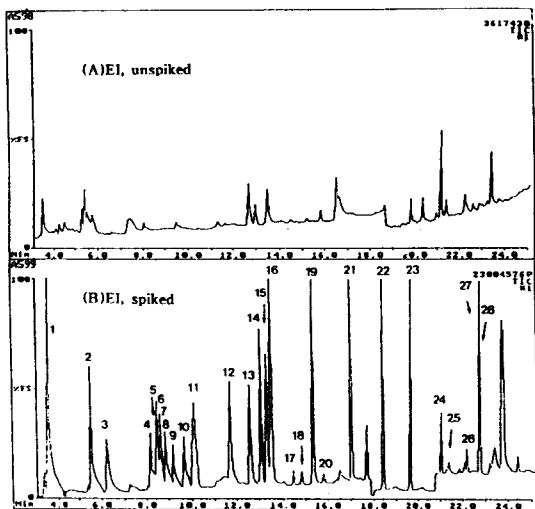
c) C ion : Confirmation ion

d) A ion : Alternate ion

e) internal standard

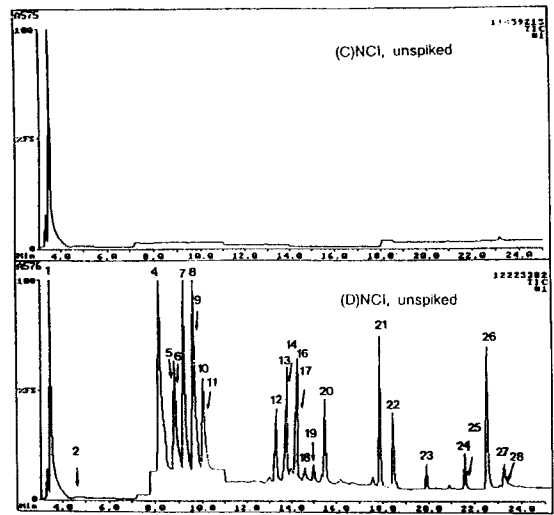
**Table III**— Comparison of detection limits (S/N=3) of pesticides analyzed by different detection modes

	Compound	Limit of Detection (pg)			
		ECD/NPD	NCI	EI	PCI
OCs	α-BHC	0.4	0.007	0.4	5.0
	β-BHC	0.6	0.002	0.5	8.0
	γ-BHC	0.6	0.01	0.5	6.0
	δ-BHC	0.6	0.01	0.6	5.0
	Chlorothalonil	1.3	0.006	0.3	1.0
	Chlorpyrifos	1.7	0.03	0.5	3.0
	Captan	1.7	1.5	0.9	24.0
	Folpet	1.7	0.2	1.1	2.0
	DDE	1.3	0.02	0.2	4.0
	Endrin	1.3	0.05	8.0	24.0
	DDD	2.5	0.23	0.5	5.0
	DDT	1.7	0.25	6.0	8.0
	Captafol	5.0	0.08	21.0	13.0
	Tetradifon	2.5	0.005	7.6	1.0
OPs & Carbamates	MIPC	3.0	0.01	0.1	0.3
	Omethoate	-	2.4	4.7	0.5
	Dimethoate	-	49.0	0.6	2.0
	Carbofuran	1.3	0.02	0.3	5.0
	Diazinon	0.6	0.01	0.6	1.0
	Carbaryl	1.2	2.1	1.4	1.0
	Fenitrothion	1.2	0.1	0.3	20.0
	Malathion	1.4	0.008	0.1	2.0
	Fenthion	1.3	-	0.1	4.0
	Parathion	1.2	0.09	0.1	39.0
	Methidathion	-	0.03	0.2	13.0
	EPN	6.0	0.06	0.6	22.0
	Azinphosmethyl	-	0.04	3.3	22.0



**Fig. 2**— Total ion chromatograms (EI) of Platycodi Radix extract analyzed by GC/SIM-MS  
\* peak numbers are as in Table II

용 검액의 농도로 유기염소제의 경우  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  ppm까지, 유기인제와 카바메이트제의 경우 수 ppm에 해당하는 양이다(Table III). 전체 농약을 다섯 개의 그룹으로



**Fig. 2**— Total ion chromatograms (NCI) of Platycodi Radix extract analyzed by GC/SIM-MS

나누어 SIM 프로그램을 수행하면서 GC/MS의 검출 모드를 EI, PCI, NCI로 바꾸어 검출 모드에 따른 각 농약의 검출한계(S/N=3)를 구하였다. Table III에 나타난 것과 같이 EI-SIM에서 유기염소제와 유기인제의 경우

**Table IV** — Recoveries(%) and detection limits(MDL) for pesticides spiked to Platycodi Radix

Compound	NCI-SIM			EI-SIM		
	recovery(%)	RSD <sup>a)</sup>	MDL(pg)	recovery(%)	RSD <sup>a)</sup>	MDL(pg)
α-BHC	90.6	22.5	2.9	98.3	7.7	19.0
Dimethoate	114.6	1.0	0.3	82.3	8.5	17.0
Carbofuran	-	-	-	107.7	9.2	1.9
β-BHC	121.4	14.0	0.2	90.4	8.7	26.0
γ-BHC	80.7	9.2	0.2	114.8	9.4	1100.0
δ-BHC	84.8	32.0	2.7	99.8	7.2	260.0
Chlorothalonil	62.1	24.3	4.8	73.9	6.5	5.1
Diazinon	120.2	1.0	25.3	104.3	7.8	12.0
Carbaryl	-	-	-	109.0	8.3	12.0
Fenitrothion	100.0	0.5	0.9	100.3	7.6	81.0
Maathion	80.6	2.3	1.0	108.8	10.1	630.0
Fenthion	-	-	-	113.4	12.2	6.6
Parathion	121.1	1.7	0.4	106.3	9.5	8.5
Chloropyrifos	80.4	4.1	3.9	87.7	3.7	48.0
Captan	30.2	1.1	220.0	48.0	2.3	5.0
folpet	95.0	1.4	0.2	95.0	5.2	17000.0
Methidathion	121.0	3.3	0.7	118.6	8.3	160.0
DDE	113.4	3.7	40.0	107.7	7.6	51.0
Endrin	-	-	-	99.5	6.8	38.0
DDD	108.2	11.3	43.0	121.0	7.5	13.0
DDT	85.3	0.9	0.5	113.4	8.3	0.7
EPN	81.5	22.6	0.008	110.2	9.2	110.7
Tetradifon	91.4	4.6	2.1	101.8	8.3	7.7
Azinphosmethyl	81.5	0.6	-	121.4	10.3	8.7
Mean±SD		93.2±8.3			96.8±7.9	

<sup>a)</sup> RSD : relative standard deviation

0.1~1.4 pg이었고, NCI-SIM에서는 유기염소제의 경우 0.005~0.02 pg, 유기인제의 경우 0.01~0.09 pg이었으며, PCI-SIM에서는 유기염소제의 경우 1~8 pg, 유기인제의 경우 0.3~13 pg이었다. 이상의 결과에서 ECD, NPD는 GC/EI-SIM-MS와 거의 비슷한 수준의 검출 감도를 보여 주었고, GC/NCI-SIM-MS는 EI에 비해 10배 이상 향상된 감도를 보여 주었다. 한편 β-BHC 및 tetradifon의 경우 NCI-SIM이 EI-SIM에 비해 감도가 약 250~1000배 정도 향상되었고, 유기인제의 경우 대부분 10배 이상의 감도 증가가 있었으며, dimethoate는 오히려 NCI-SIM이 EI-SIM에 비해 80배 정도 감도가 감소하였다. 또한 PCI-SIM은 EI-SIM에 비해서 대부분의 농약에 있어서 감도가 떨어졌다.

### 생약 중의 잔류 농약 분석

GC/EI-SIM-MS와 GC/NCI-SIM-MS의 검출한계(MDL)를 구하였다. 생약 시료인 길경(Fig. 2), 건강, 진피 등에 농약 표준품을 첨가하여 아세트니트릴로 추출하고 hexane/dichloromethane으로 분배한 유기층을 Florisil로 정제한 후 앞에서 확립된 GC/MS분석 조

건에 따라 EI, PCI, NCI 기법을 이용하여 SIM 크로마토그램을 얻었다.

생약 중 길경의 경우(Fig. 2) SIM에서 거의 방해 물질의 피크가 나타나지 않는 반면 건강의 경우 6~9분, 18~23분 사이에서 큰 방해 피크가 나타났다. Table IV는 EI-SIM과 NCI-SIM으로 생약 시료를 3~4회 실험하여 회수를 및 각 성분에 대한 이 방법의 검출한계를 나타낸 것이다. 길경의 경우 EI-SIM에서는 평균 회수율 98.1%와 상대 표준편차 8.4%를 나타내었으며 NCI-SIM에서는 평균 회수율 105.8%와 상대 표준편차 8.0%로 EI-SIM과 비슷한 양호한 결과를 나타내었으며 MIPC와 omethoate는 방해 성분의 영향으로 회수율이 불량하였다. 또한 EI-SIM에서 검출한계는 20 pg이하였고, NCI-SIM은 MDL이 0.2~2 pg으로 EI-SIM보다 10~100배 이상 향상된 감도를 보여 주었다.

한편 건강, 진피, 구기자 등의 경우에서도 EI-SIM과 NCI-SIM에서 대체로 양호한 회수율을 나타내었으며 길경의 경우에서와 같이 NCI-SIM이 EI-SIM보다 향상된 감도를 보여 주었다. EI-SIM에서는 γ-BHC, δ-BHC 및 malathion이 NCI-SIM에서는 diazinon,

**Table V**—Concentration(ppm) of pesticide residues found in commercial herbal drugs

Compounds	Zingiberis Rhizome	Platycodi Radix	Lycii Fructus	Aurantii Nobilis Pericarpium
2. MIPC	-	-	-	-
3. Omethoate	-	-	-	-
4. $\alpha$ -BHC	0.06	-	-	-
5. $\beta$ -BHC	-	-	-	-
6. $\rho$ -BHC	-	-	-	-
7. $\delta$ -BHC	0.09	-	-	-
8. Carbofuran	-	0.14	0.064	0.088
9. Dimethoate	-	-	-	0.38
10. Diazinon	-	0.54	0.26	0.088
11. Chlorthalonil	0.14	-	0.54	-
12. Carbaryl	-	-	-	-
13. Fenitrothion	-	-	-	-
14. Malathion	-	-	-	-
15. Fenthion	0.06	-	-	-
16. Chlorpyrifos	0.28	-	-	-
17. Parathion	0.02	0.02	-	-
18. Methidathion	-	-	0.16	0.16
19. Captan	0.56	-	-	0.38
20. Folpet	-	-	-	-
21. DDE	0.04	0.02	0.08	0.024
22. DDD	-	-	-	-
23. DDT	-	-	0.024	-
24. Endrin	-	-	-	-
25. Captafol	-	-	-	-
26. EPN	-	0.05	0.52	-
27. Tetradifon	-	0.54	-	-
28. Azinphosmethyl	-	-	0.15	-

captan, DDE, DDD가 background noise가 커서 검출한계가 매우 높았다.

이상의 결과를 종합해 보면 GC/SIM-MS는 특히 NCI 모드에서 검출 감도가 우수했으며, 선택성도 매우 뛰어나 농약의 존재를 확실하게 확인할 수 있었고, GC/SIM-MS 방법으로 한번의 시료 처리로 다성분 잔류 농약 분석이 가능하였다.

이 방법을 실제 시중에서 유통되고 있는 건강, 길경, 구기자, 진피에 적용한 결과 Table V에서와 같이 미량이나마 다양한 종류의 농약이 검출되었다.

**문 헌**

- 1) Taylor, I. S. and Thier, H. P.: Status report on clean-up and determination procedures. *Pure and Appl. Chem.* **51**, 1605 (1979).
- 2) Hemingway, R. J.: Improved cost-effective approaches to pesticide residues analysis. *Pure and Appl. Chem.* **56**, 1132 (1984).
- 3) Ambrus, A. and Thier, H. P.: Application of

multiresidue procedures in pesticides residues analysis. *Pure and Appl. Chem.* **58**, 1035 (1986).

- 4) Holland, P. T.: Mass spectrometric determination of pesticide residues. *Pure and Appl. Chem.* **62**, 317 (1990).
- 5) Kelly, A. G., Curz, I. and Wells, D. E.: Polychlorobiphenyls and persistent organochlorine pesticides in sea water at pg l<sup>-1</sup> level. Sampling apparatus and analytical methodology. *Anal. Chim. Acta.* **276**, 3 (1993).
- 6) Omura, M., Hashimoto, K., Ito, T., Ueda, S., Ando, K., and Hiraide, H.: Relative retention time diagram as useful tool for gas chromatographic analysis and electron-capture detection of pesticides *J. Assoc. off. Anal. Chem.* **73**, 300, (1990).
- 7) Damico, J. N., Barron, R. P. and Ruth, J. M.: The mass spectra of some chlorinated pesticidal compounds. *Org. Mass Spectrom.* **1**, 331 (1968).
- 8) Damico, J. N. and Benson, W. R.: The mass

- spectra of some carbamate pesticides. *J. Assoc. off. Anal. Chem.* **48**, 344 (1965).
- 9) Oehme, M., St ehl, D. and Kn ppel, H.: Comparison of the reproducibility of negative ion chemical ionization mass spectra obtained by different reagent gases on two commercial quadrupole instrumentse. *Anal. Chem.* **58**, 554 (1986).
- 10) Sphon, J. A.: Use of mass spectrometry for confirmation of animal drug residues. *J. Assoc. off. Anal. Chem.* **61**, 1247 (1978).
- 11) 박만기, 박정일, 윤혜란, 이은정, 이수연, 노일협: 생약중 잔류 농약 분석(I)-GC에 의한 16종의 잔류 규제 농약의 분석. *약학회지* **37**, 54 (1993).