

Research Article



CrossMark

Open Access

축산물 중 살균제 Chinomethionat의 개별 잔류분석법 확립

양승현^{1,2}, 김정환³, 최 훈^{1,2*}

¹원광대학교 농식품융합대학 생물환경화학과, ²원광대학교 생명자원과학연구소, ³서울대학교 농업생명과학대학 농생명공학부

Development of Analytical methods for Chinomethionat in Livestock Products

Seung-Hyun Yang^{1,2}, Jeong-Han Kim³ and Hoon Choi^{1,2*} (¹Department of Bio-Environmental Chemistry, College of Agriculture and Food Sciences, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea, ²Institutue of Life Science and Natural Resources, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea, ³Department of Agricultural Biotechnology and Research Institute of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea)

Received: 4 June 2021/ Revised: 22 June 2021/ Accepted: 23 June 2021

Copyright © 2021 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Hoon Choi

<https://orcid.org/0000-0002-9115-9636>

Seung-Hyun Yang

<https://orcid.org/0000-0002-5013-3237>

Jeong-Han Kim

<https://orcid.org/0000-0003-1914-6870>

Abstract

BACKGROUND: The analytical method was established for determination of fungicide chinomethionat in several animal commodities using gas chromatography (GC) coupled with electron capture detector (ECD).

METHODS AND RESULTS: In order to verify the applicability, the method was optimized for determining chinomethionat in various livestock products including beef, pork, chicken, milk and egg. Chinomethionat residual was extracted using acetone/dichloromethane(9/1, v/v) with magnesium sulfate and sodium chloride (salting out-associated liquid-liquid extraction). The extract was diluted by direct partitioning into dichloromethane to remove polar co-extractives in the aqueous phase. The extract was finally purified with optimized silica gel 10 g.

CONCLUSION: The method limit of quantitation (MLOQ) was 0.02 mg/kg, which was in accordance with the maximum residue level (MRL) of chinomathionate as 0.05 mg/kg in livestock product. Recovery tests were carried out at two levels of concentration (MLOQ, 10 MLOQ) and resulted in

good recoveries (84.8~103.0%). Reproducibilities were obtained (Coefficient of variation <5.2%), and the linearity of calibration curves were reasonable ($r^2 > 0.995$) in the range of 0.01-0.2 $\mu\text{g/mL}$. This established analytical method was fully validated and could be useful for quantification of chinomathionat in animal commodities as official analytical method.

Key words: Analytical Method, Chinomethionat, Livestock Product

서 론

국민들의 생활수준 향상과 함께 고단백질 식단의 변화로 인해 축산 식품 소비는 매년 꾸준히 증가하였다. 2018년도 통계청 자료(통계로 본 축산업 구조 변화)에 의하면 1인당 육류 소비량은 39년(80~18년)간 연 평균 소고기 4.3%, 돼지고기 4.3%, 닭고기 4.8% 증가하였고, 계란 및 우유 소비량은 21년(70~18년)간 각각 2.6%, 8.5% 증가하였다. 육류 소비량 증가와 함께 수입 물량 또한 증가하였으며, 고기류 및 우유는 연 평균 12.2%, 14.1% 증가하였다. 따라서 국민건강과 직결되는 축산물의 안전성은 국내 생산 물량뿐만 아니라, 수입 축산물에서도 함께 보증 될 필요가 있다.

축산물의 안전성을 저해하는 요소로는 가축생산 중 사용되는 동물용의약품과 가축 사료를 통해 유입될 수 있는 잔류

*Corresponding author: Hoon Choi

Phone: +82-63-850-6678; Fax: +82-63-850-7308;

E-mail: hchoi0314@wku.ac.kr

농약 등이 있다. 사료를 통해 축산물에 잔류될 수 있는 농약의 안전관리를 위해 사료급여실험, 최대농약섭이량(Dietary Burden) 산출 등 관련 연구 자료를 토대로 위해평가를 실시하고 잔류허용기준을 설정·운용하고 있다. 사료작물 생산 시 사용등록 된 농약성분은 제외국마다 상이하기 때문에 국내로 수입되는 축산물은 보다 광범위한 잔류농약을 대상으로 관리할 필요가 있다. 현재 식품의약품안전처에서는 축산물 중 128개의 농약성분에 대해 농약잔류허용기준(Maximum residue level)을 설정하였으며, 국내 수입되는 축산물의 잔류농약 모니터링을 위해 다중농약다성분 분석법을 운용하고 있다.

Chinomethionat는 과수 및 채소류 재배 시 발생하는 노균병 방제를 위해 보호 및 치료 목적으로 사용되는 비침투성 퀴녹사린계 살균제로, 토양에 강하게 흡수되어 용탈되는 경향이 거의 없는 것으로 보고되어 있다[1]. Chinomethionat의 높은 휘발특성(0.026 mPa)으로 인해 주로 gas chromatography(GC)를 이용하여 잔류분석법이 개발 되어 왔다. 과실류를 대상으로 electron capture detector (ECD)를 이용하여 분석된 바 있으나, 회수율이 낮게 보고된바 있다[2]. 최근 QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, effective, rugged and safe)법 도입에 따라 GC-MS (mass spectrometry)를 이용한 사례가 다수 보고되고 있으며, 상추[3, 4], 토마토, 사과, 바나나[3, 5], 포도, 브로콜리[3], 소 지방[6], 차[7], 계란[8, 9], 파, 배추, 원두콩[10] 등 다양한 매질에서 분석법 검증이 이루어져 왔다. 하지만 앞서 보고된 모든 문헌에서 chinomethionat 회수율이 저조한 문제점을 가지고 있었다. Chinomethionat의 식품공전에 분석법은 다중농약다성분 분석법으로만 제시되어 있을뿐 개별 시험법은 부재한 상황이다. 본 연구에서는 기존의 보고된 분석법의 제한점을 개선하여 보다 정밀한 정량분석법을 개발하고자 하였으며, 이를 위해 chinomethionat의 추출, 분배, 정제 각 과정에 최적화를 수행하였다. 축산물 중 잔류농약 안전관리에 활용코자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 초자

본 연구에 사용된 표준품 chinomethionat(순도 99.9%)의 표준품은 Sigma-Aldrich (USA)에서 구입 후 사용하였으며, 시험농약의 화학적 구조는 Fig. 1와 같다. 유기용매 acetonitrile는 J.T Baker(USA), acetone, ethyl acetate, dichloromethane 및 n-hexane는 Daejung Chemicals & Metals(Korea), formic acid(순도 99%)는 Wako(Japan)에서 구매하였다. 고체시약 Magnesium sulfate 및 sodium chloride은 Junsei chemical(Japan)에서 구매하였다. 정제에 사용된 충전제 Florisil (0.150-0.250 mm) 및 silica gel(0.063-0.200 mm)는 Merck (Germany)에서 구입하여 사용하였다. 고기류 균질기로 MG516 Meat grinder Pro 1600 (Kenwood, UK), 시료 추출 진탕기 MMV-1000W(Eyela, Singapore), 원심분리기 Combi-408 (Hanil, Korea), 추출액 농축기로 R-114 (Buchi, Switzerland)을 각각 사용하였다.

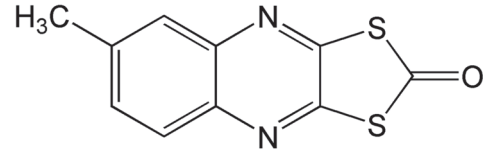


Fig. 1. Chemical structures of chinomethionat.

축산물 시료

대표 축산물 시료의 경우 식품공전 및 1인당 식품 소비량, 지방 함량을 고려하여 소고기 등심(2++ 이상), 돼지고기 삼겹살, 닭고기 다리살, 우유, 계란으로 결정하였다. 고기류는 고기 분쇄기를 이용하여 균질화 하였고, 계란의 경우 껍질을 제거 후 균일하게 섞어준 뒤 사용하였다. 균질화 된 고기류는 -20°C 냉동고에서 보관하였고 우유 및 계란은 전 처리할 때마다 구매하여 균질화 후 사용하였다.

표준용액 조제

표준품의 일정량을 acetone에 녹여 100 mg/L의 stock solution을 조제하였다. Stock solution은 -20°C에서 냉동 보관하였고 필요시 마다 일정량을 취하여 acetone에 희석하여 0.01-0.2 µg/mL의 working solution을 조제하여 사용하였다.

GC-ECD 기기분석

Chinomethionat의 분석을 위해 6890 GC Model Agilent Technologies(USA)에 ⁶³Ni-ECD를 부착하여 사용하였다. 분석 column은 DB-5 MS capillary column(30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 µm, Agilent, USA)를 사용하였으며, 이동상 기체로는 N2를 사용하여 유속은 1 mL/min였으며 make-up gas 유속은 60 mL/min이었다. Oven 승온 조건은 다음과 같이 설정하였다. 80°C에서 2분간 고정된 뒤에 분당 15°C/min씩 승온 하여 180°C까지 승온 하고 분당 10°C/min 승온 하여 250°C에서 5분간 고정하여 분석하였다. Injector port 온도는 260°C이었고, detector block 온도는 300°C이었고, 기기주입량은 1 µL으로 split mode(2/1)로 분석하였다.

정량한계 및 직선성 확인

Chinomethionat의 표준용액 0.01-0.2 µg/mL를 1 µL씩 주입하여 chromatogram상의 s/n ratio(signal과 noise의 비)가 3 또는 10 이상인 농도를 기기 검출한계(Instrumental Limit of Detection, ILOD)와 기기정량한계(Instrumental Limit of Quantitation, ILOQ)를 설정하였다. Chinomethionat의 표준용액 0.01 mg/L를 7번 반복 분석하여 재현성을 확인하였으며, 0.01-0.2 µg/mL의 working solution을 분석하여 표준 검량선 작성 및 직선성을 확인하였다.

추출용매 검토

Chinomethionat의 추출용매를 최적화하기 위해 닭고기, 우유 및 계란을 이용하여 추출법을 검토하였다. 각 시료 10 g

에 chinomethionat 10 µg/mL, 1 mL씩 첨가한 후 추출 조건을 확인하였다. 검토한 추출 용매로는 acetone, acetonitrile, dichloromethane을 이용하여 각각 매질별로 100 mL씩 첨가하여 200 rpm에서 30 분간 진탕 추출 후 원심분리 한 후 분석하였고 추출의 용이성을 확인하기 위해 추출용액 첨가 후 MgSO₄ 4 g과 NaCl 1 g을 첨가하여 재 진탕 후 원심분리 한 후 분석하였다.

분배법 검토

Chinomethionat의 액-액 분배법을 최적화 하기 위해 dichloromethane 이용하여 액-액 분배법을 검토하였다. 각 표준원액 10 µg/mL, 1 mL씩 첨가한 후 분배조건을 확인하였다. 고기류(돼지고기, 소고기, 닭고기)추출액 100 mL 중 50 mL를 분취 한 뒤 포화식염수 50 mL와 과량의 물을 넣은 후 dichloromethane 50 mL로 두 번 분배 하였다. 계란 및 우유의 경우, 추출물 30 mL 중 15 mL을 분취 한 뒤 포화식염수 10 mL와 250 mL의 물을 넣은 후 dichloromethane 50 mL로 두 번 분배하는 방법을 검토하였다. 또한 고기류의 지질을 제거하기 위해 n-hexane/acetonitrile 분배법을 검토하였다. Acetonitrile이 포화된 n-hexane 30 mL에 chinomethionat 10 µg/mL, 1 mL을 첨가한 후 n-hexane이 포화된 acetonitrile을 이용하여 2회 분배 추출하였으며, 1 % formic acid를 함유하고 n-hexane이 포화된 acetonitrile을 이용하는 방법도 검토하였다. 또한, 지질 제거 효과를 검증하기 위해 소고기, 돼지고기, 닭고기 시료 10 g에 추출용매 acetone/dichloromethane (9/1, v/v) 100 mL 첨가하여 30분 동안 200 rpm에서 진탕 추출하고 농축한 후 추출 고형물의 무게를 측정 후 확립된 n-hexane/acetonitrile 분배법을 통해 제거된 지질의 양을 측정하였다.

정제조건 확립

Chinomethionat의 정제조건을 확립하기 위해 Florisil 10 g 및 silica gel 10 g을 활용하여 검토 하였다. 두 충전제 모두 n-hexane 50 mL로 활성화시킨 후 chinomethionat 표준용액 1 µg/mL, 1 mL를 질소 건조 한 다음 n-hexane 5 mL로 재용해 한 용액을 첨가한 뒤, ethyl acetate/n-hexane 혼합용액을 이용하여 최적의 용출조건을 확립하였다.

결과 및 고찰

GC-ECD 분석조건 확립

Chinomethionat의 경우 logP_{ow} 값이 3.8인 비극성 화합물이기 때문에 비극성 농약 성분 분석할 때 주로 사용되는 capillary column DB-5MS column을 선정하여 기기분석 조건을 최적화 하였다. Chinomethionat의 경우 분자 내에 sulfur 및 nitrogen을 각각 2개씩 함유하고 있으므로 검출기는 NPD 또는 FPD가 모두 가능하며 안전성과 선택성이 보다 우수한 FPD가 우선적으로 채택되나, 최근 일선분석기관에서 FPD 검출기를 보유하고 있지 않은 경우가 많기 때문에

보다 보편적이고 감도가 우수한 NPD를 이용한 분석법을 개발하고자 하였다. 하지만 최근 문헌에서 ECD를 이용한 분석법이 보고되고 있어, NPD와 ECD 간의 감도 및 분리능을 확인한 결과 NPD의 경우 ILOQ (S/N≥10)가 0.1 µg/mL, ECD의 경우 ILOQ 0.01 µg/mL로 확인되어 최종 검출기는 ECD를 이용하여 분석하였다. 해당 분석조건에서 chinomethionat의 머무름 시간은 16.0분이었으며 기기상 정량한계 농도인 0.01 µg/mL를 7번 반복 분석한 결과 변이계수(C.V.)는 1.8 %로 10 % 이내를 만족하였고, 표준 검량선의 결정계수(r²)는 모두 0.998이상으로 우수한 직선성을 보였다(Fig. 2).

추출용매 최적화

추출법을 최적화하기 위해 닭고기, 우유, 계란시료를 이용하였으며, 추출용매로써 앞선 문헌과 같이 acetone 및 acetonitrile을 우선 검토하였다. Acetone으로 추출 시 닭고기와 우유 시료에서는 추출율이 43.4%이었고, 계란시료에서는 회수되지 않았으며 2회 추출 하여도 추출되지 않았다. Acetonitrile로 추출 시 닭고기 및 우유 추출율은 각각 53.2%, 45.2%인 반면 계란에서는 전혀 추출되지 않았다. 이러한 결과는 앞선 문헌들과 동일하게 chinomethionat 추출용매로 acetone 및 acetonitrile이 적절하지 않음을 시사하였다. 따라서, chinomethionat (logP_{ow} 3.8)가 비극성임을 감안하여 추출용매로 dichloromethane 및 acetone/dichloromethane (9/1, v/v)를 추가 검토하였다. 먼저, acetone으로 1회 추출한 후 dichloromethane으로 추가 추출 한 결과 닭고기와 우유에서 각각 97.5%, 97.8%로 회수되었지만 계란에서는 여전히 추출되지 않았다. 추출용매 acetone/dichloromethane (9/1, v/v) 혼합용매를 이용하여 추출 한 결과 앞선 결과와 동일하게 닭고기와 우유에서 각각 85.8%, 105.1%로 추출되었으나 계란에서는 전혀 추출되지 않았다. 추출용매 및 추출 횟수 조정으로는 만족할만한 추출율을 확보하기 어려웠다.

계란의 매질 특이성을 해소하고 추출율을 향상시키기 위해 추출첨가제를 검토하였다. 추출물 중 수분을 제거할 목적으로 사용되는 MgSO₄ 및 추출물 포화를 위해 사용하는 NaCl을 첨가하여 추출 용매 최적화를 진행하였다. 추출용매로 30분 추출한 후 MgSO₄ 4 g 및 NaCl 1 g을 첨가하고 1분간 진탕한 다음 추출율을 확인하였다. Acetone으로 추출 시 닭고기, 우유에서 각각 53.2%, 45.2%로 추출되었지만 계란에서는 추출되지 않았고, acetonitrile을 이용한 추출율은 닭고기, 우유 및 계란에서 각각 47.2%, 48.2%, 45.8%로 나타났다. 한편, acetone/dichloromethane(9/1, v/v) 혼합용매로 추출 시 닭고기, 우유 및 계란에서 각각 92.5%, 91.2%, 102.5%의 높은 회수율 결과를 얻었다.

[8]는 chinomethionat의 낮은 회수율은 계란의 복잡한 매질 특성과 높은 수분함량으로 인한 가수분해에 의한 것으로 보고하였으며, chinomethionat는 추출물 내에 불포화 지방산이 다량 함유 시 광분해가 현저하게 가속화된다고 알려져 있다[11-13]. 이와 같은 사유로 본 연구에서도 앞선 문헌에서 보고된 바와 같이 계란에서 추출율이 낮게 도출된 것으로

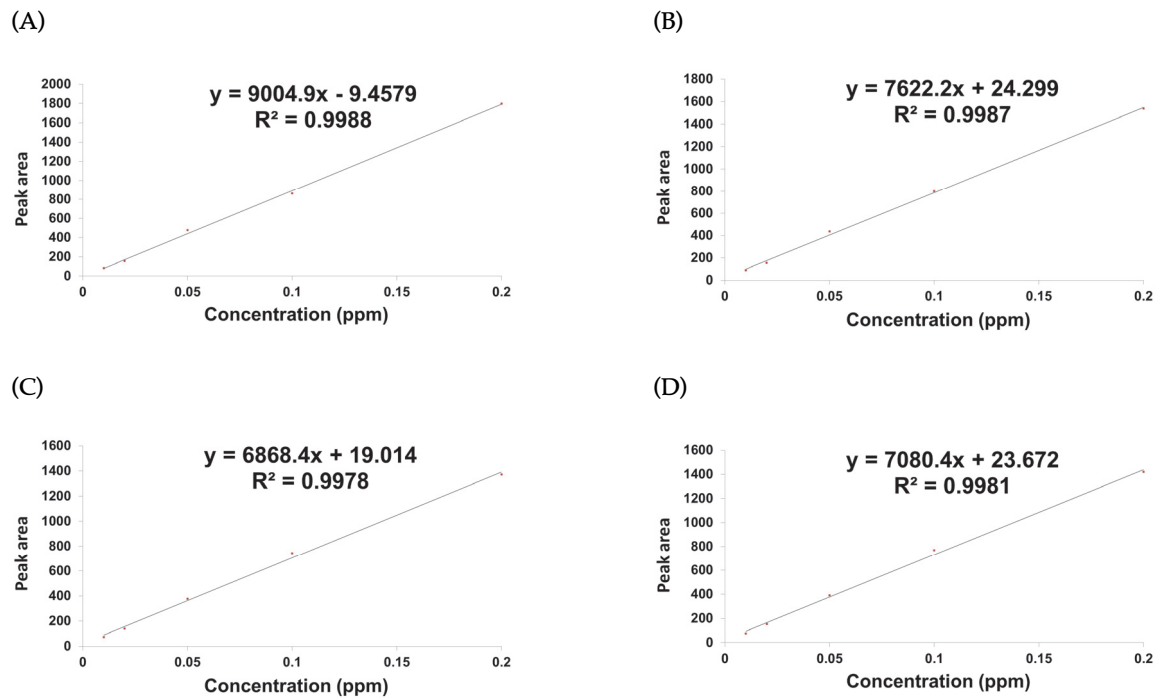


Fig. 2. Calibration curve of chinomethionat in animal commodities. (A; Pork, B; Beef, C; Chicken, D; Egg & Milk).

Table 1. Extraction efficiency(%) of chinomethionat by different solvent

Extraction Solvent	Efficiency (%) ^{a)}		
	Chicken	Milk	Egg
Acetone	43.4	43.4	-
Acetone, add 4 g MgSO ₄ , 1 g NaCl	53.2	45.2	-
Acetone(×1) & dichloromethane(×1) ^{b)}	97.5	97.8	-
Acetonitrile	35.2	45.1	-
Acetonitrile, add 4 g MgSO ₄ , 1 g NaCl	47.2	48.2	45.8
Acetone/dichloromethane(9/1, v/v)	85.8	105.1	-
Acetone/dichloromethane(9/1, v/v), add 4 g MgSO ₄ , 1 g NaCl	109.7	109.9	98.5

^{a)} Mean, n=2

^{b)} Extraction with acetone, followed by extraction with dichloromethane

사료된다. 요컨대, 축산물 중 chinomethionat의 추출조건을 최적화하였으며, 추출용매 acetone/dichloromethane(9/1, v/v) 혼합용매로 추출 후 추출첨가제 MgSO₄ 및 NaCl를 첨가하는 추출법으로 최종 확립하였다.

분배조건 확립

축산물 시료 추출 후 액-액 분배법을 검토한 결과, 모든 분배법에서 92.1% 이상의 우수한 분배 회수율을 보였다 (Table 2). 고기류의 경우 추출 후 과량의 물을 첨가 한 후 dichloromethane으로 분배하는 과정으로 확립하고, 계란 및 우유의 경우 추출 후 250 mL의 물을 첨가한 후 dichloromethane으로 분배하는 과정으로 확립하였다.

고기류에 추출 시 다량의 유지 성분을 함유하고 있어, 지질

제거에 효과가 좋은 n-hexane/acetone 분배법을 검토하였다. 분배 시 formic acid 첨가 유무에 관계없이 분배 회수율은 약 84.0% 이상의 만족스러운 수준으로 나타났고, 소고기, 돼지고기 닭고기 시료의 추출 후 농축 후 건조물의 무게를 측정 한 뒤 n-hexane/acetone 분배법을 통한 추출액의 지질 제거율은 89.5% 이상 높은 지질 제거 효과를 보였다(Table 3). 요컨대, 고기류의 경우 액-액 분배 후 n-hexane/acetone 분배법을 활용하여 지질 제거하는 조건으로 확립하였다.

정제조건 확립

Chinomethionat의 분배액에 잔존하는 간섭물질들을 제거하기 위해 Florisil 10 g 및 silica gel 10 g을 이용하였으며, 분석물질이 비극성이기 때문에 용출용매로 ethyl acetate/

n-hexane(1/50, v/v) 혼합용매를 검토하였다. 두 증진제 모두 99.4% 이상의 만족스러운 회수율을 보였다(Table 4). 돼지고기 시료를 활용하여, 앞서 확립한 추출, 분배, 정제조건을 적용해 본 결과, Florisil 보다 silica에서 간섭물질 제거가 더 효과적으로 나타나(Fig. 3) 최종적으로 silica 10 g을 사용하였다.

축산물 중 chinomethionat의 분석정량한계 및 회수율

무처리 시료의 GC-ECD크로마토그램에서 chinomethionat과 동일한 머무름시간에 간섭물질이 존재하지 않음을 확인하였으며(Supplemental S1), 분석기기의 ILOQ 0.01 µg/mL, 시료량, 분석과정 중 농축배율 등을 계상하여 산출된 chinomethionat의 정량한계(MLOQ, Method Limit of Quantitation)는 0.02 mg/kg으로 결정되었다. 식품의약품안전처에서 발행하는 식품공전 잔류농약실무해설서(MFDS 2017)와 Codex(Codex Alimentarius Commission 2020)

에서 권장하는 잔류농약분석법 기준인 0.05 mg/kg 이하 또는 허용기준의 1/2 이하의 정량한계 기준에 부합하였다.

본 연구의 최적화 된 분석법에 따라 회수율을 확인하였다. 처리수준 MLOQ 및 MLOQ 10배가 되도록 각 축산물 무처리 시료에 chinomethionat 표준용액을 첨가하고, 상기에서 확립한 분석법에 따라 각 3반복으로 분석하여 회수율을 확인하였다. 그 결과, MLOQ 수준에서는 84.8-100.9%, MLOQ 10배 수준에서는 85.7-103.0%의 우수한 회수율을 보였으며, 분석오차는 최대 5.2%로 재현성 역시 양호하였다. 따라서, 축산물 시료 및 처리수준에 관계없이 회수율 70~120% 범위와 분석오차 10% 이내의 잔류분석기준을 만족하였다(Table 5).

본 연구에서 확립한 chinomethionat의 잔류분석법은 국내 · 외 축산물의 잔류농약 검사 및 분석에 적용 가능할 것으로 기대된다.

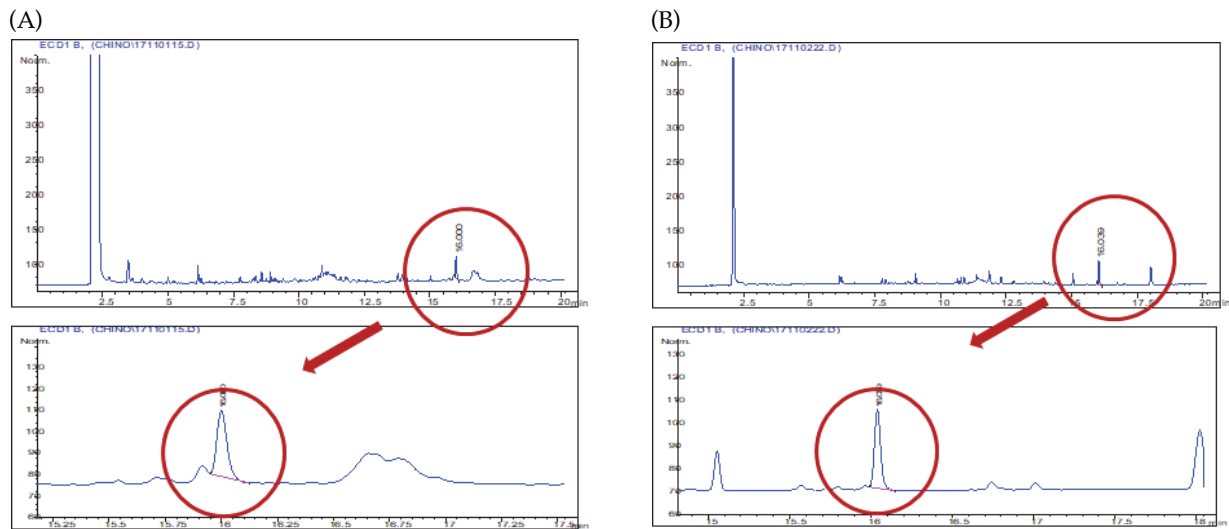


Fig. 3. GC chromatogram of chinomethionat in pork extracts fortified at MLOQ(0.02 mg/kg). (A; Florisil 10 g; B; silica 10 g)

Table 2. Liquid-liquid partition of chinomethionat

Compounds	Efficiency (%) ^{a)}	
	Meat ^{b)}	Milk & Egg ^{c)}
Chinomethionat	92.1	97.5

^{a)} Means n=2

^{b)} 50 mL of sat.NaCl, 450 mL of distilled water, 50 mL of dichloromethane (×2)

^{c)} 10 mL of sat.NaCl, 250 mL of distilled water, 50 mL of dichloromethane (×2)

Table 3. Removal of fat (%) of livestock products

	Fat content (g) ^{a)}		
	Beef	Pork	Chicken
Fat content in extracts	4.3	4.6	5.3
Fat content after n-hexane/acetonitrile partition	0.28	0.48	0.27
Removal of fat (%)	93.4	89.5	94.9

^{a)} Means n=2

Table 4. Elution profile of chinomethionat for Florisil and silica column

Elution Solvent (v/v)	Stationary phase	Recovery (%) ^{a)}			
		I	II	III	Total
Ethyl acetate/n-hexane(1/5, v/v)	Florisil (10 g)	-	92.1	6.2	98.3
Ethyl acetate/n-hexane(1/5, v/v)	silica (10 g)	-	80.2	18.2	98.4

^{a)} Pre-washed with 50 mL of n-hexane, followed by elution with ethyl acetate/n-hexane(1/5, v/v) 50 mL (I), followed by second elution with the same solvent (50 mL) (II), and followed by third elution with the same solvent (50 mL) (III).

Table 5. Recoveries of chinomethionat from various livestock products

Livestock products	Fortification (mg/kg)	Recovery (%) ^{a)}	C.V. (%) ^{b)}	MLOQ (mg/kg)
Beef	0.02	96.7±0.7	0.7	0.02
	0.2	95.9±2.6	2.7	
Pork	0.02	87.7±4.6	5.2	0.02
	0.2	85.7±2.2	2.5	
Chicken	0.02	97.8±2.0	2.1	0.02
	0.2	86.6±1.8	2.1	
Milk	0.02	100.9±1.0	1.0	0.02
	0.2	91.9±1.5	1.6	
Egg	0.02	84.8±3.9	4.7	0.02
	0.2	103.0±3.6	3.5	

^{a)} Mean±SD, n=3

^{b)} Coefficient variation

요 약

본 연구는 축산물 중 퀴녹사린계 살균제 chinomethionat의 잔류분석법을 확립하였다. 소고기, 돼지고기, 닭고기, 우유, 계란을 대표 시료로 선정하고 GC-ECD를 이용한 chinomethionat 단성분 정량 시험법을 개발하였다. 축산물 중 chinomethionat 잔류물을 acetone/dichloromethane (9/1, v/v)로 추출하고 추출첨가제 MgSO₄ 및 NaCl을 첨가한 후, dichloromethane로 분배하고 Florisil 흡착제로 정제하였다. 축산물 중 chinomethionat 정량한계는 0.02 mg/kg으로 결정되었으며, MLOQ 수준의 회수율은 84.8-100.9%, MLOQ 10배 수준에서는 85.7-103.0%의 우수한 회수율을 보였으며, 분석오차는 최대 5.2%로 재현성 역시 양호하였다. 본 연구에서 확립한 chinomethionat의 잔류분석법은 국내·외 축산물의 잔류농약 검사 및 분석에 적용 가능할 것으로 기대된다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

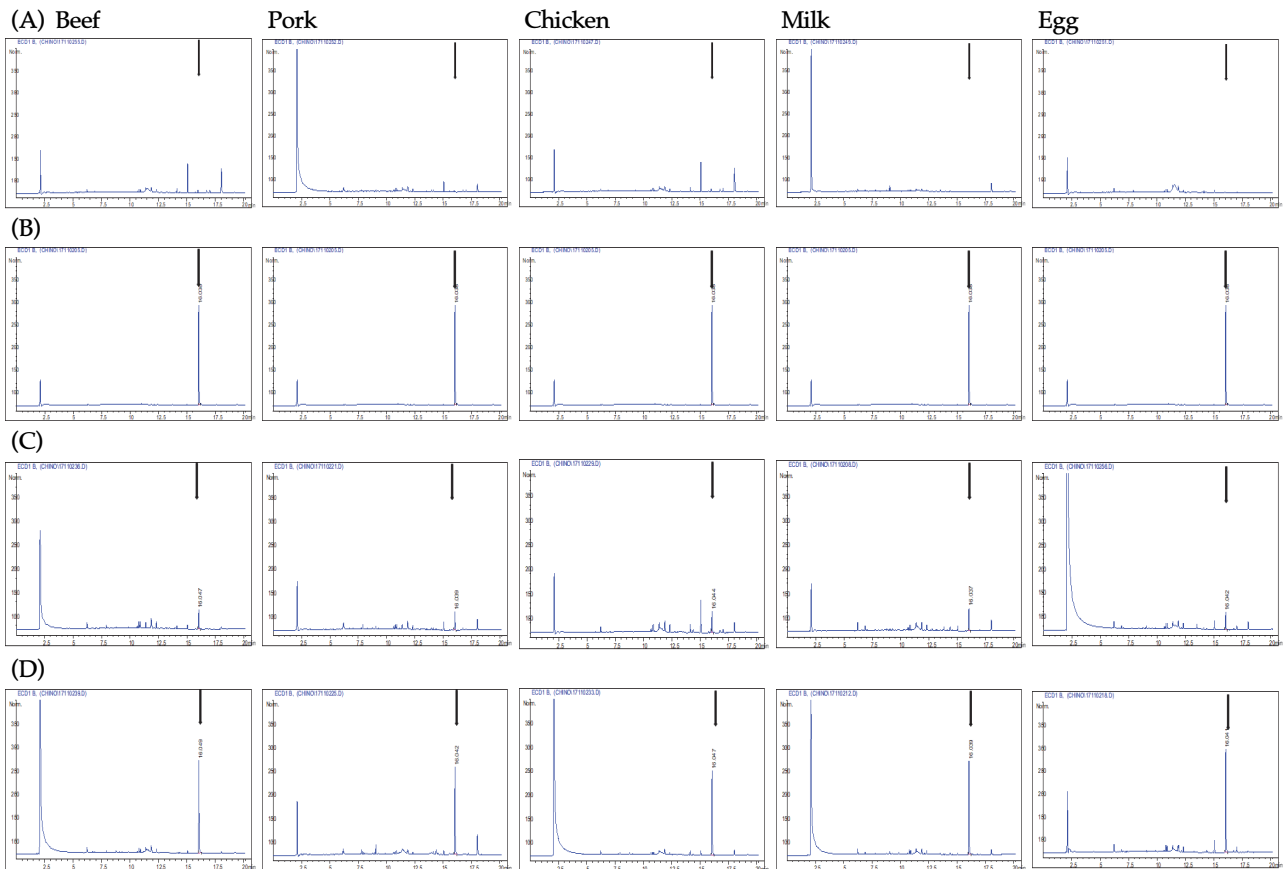
This research was supported by the Ministry of Food and Drug Safety, Republic of Korea (grant number: 16162MFDS586).

References

- Vettorazzi, G. (1977). State of the art of the toxicological evaluation carried out by the joint FAO/WHO expert committee on pesticide residues. III. Miscellaneous pesticides used in agriculture and public health. *Residue Reviews*, 137-184. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-6352-4_4.
- Tseng S, Lin Y, Lee H, Su S, Chou S, Hwang D (2007) A multiresidue method for determining 136 pesticides and metabolites in fruits and vegetables: Application of macroporous diatomaceous earth column. *Journal of Food and Drug Analysis*, 15(3), 316-324.
- Okishashi M, Kitagawa Y, Akutsu K, Obana H, Tanaka

- Y (2005) Rapid method for the determination of 180 pesticide residues in foods by gas chromatography/mass spectrometry and flame photometric detection. *Journal of Pesticide Science*, 30(4), 368-377. <https://doi.org/10.1584/jpestics.30.368>.
4. Park JW, Kim AK, Kim JP, Lee HH, Park DW, Moon SJ, Ha DR, Kim ES, Seo KW (2014) Multi-residue analysis of pesticides using GC-TOF/MS, ECD, NPD with QuEChERS sample preparation. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 18(4), 278-295. <https://doi.org/10.7585/kjps.2014.18.4.278>.
 5. Vargas-Pérez M, Domínguez I, González FJE, Frenich AG (2020) Application of full scan gas chromatography high resolution mass spectrometry data to quantify targeted-pesticide residues and to screen for additional substances of concern in fresh-food commodities. *Journal of Chromatography A*, 1622, 461118. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461118>.
 6. Kim YJ, Choi YH, Shin BW, Lee JH (2011) Comparison between the liquid-liquid partition method and modified QuEChERS method for the analysis of pesticide residues in beef fat. *Korean Journal of Veterinary Service*, 34(4), 429-439. <https://doi.org/10.7853/kjvs.2011.34.4.429>.
 7. Wu CC (2017). Multiresidue method for the determination of pesticides in Oolong tea using QuEChERS by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 229, 580-587. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.081>.
 8. Hildmann F, Gottert C, Frenzel T, Kempe G, Speer K (2015) Pesticide residues in chicken eggs—A sample preparation methodology for analysis by gas and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1403, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.024>.
 9. Sturm J, Wienhold P, Frenzel T, Speer K (2018) Ultra turrax® tube drive for the extraction of pesticides from egg and milk samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410, 5431-5438. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1254-9>.
 10. Chuang WC, Chen JW, Huang CH, Shyu TH, Lin SK (2019) FaPEX® Multipesticide residues extraction kit for minimizing sample preparation time in agricultural produce. *Journal of AOAC International*, 102(6), 1864-1876. <https://doi.org/10.1093/jaoac/102.6.1864>.
 11. Nutahara M, Murai T (1984) Accelerating effect of natural unsaturated fatty acids on photodecomposition of chinomethionat (Morestan®). *Journal of Pesticide Science*, 9(4), 667-674. <https://doi.org/10.1584/jpestics.9.667>.
 12. Maštovská K, Lehotay SJ (2004) Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues. *Journal of Chromatography A*, 1040(2), 259-272. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.04.017>.
 13. Katagi T (2004) Photodegradation of pesticides on plant and soil surfaces. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 1-78. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9098-3_1.

Supplemental S1



GC-ECD chromatograms of chinomethionat (A; Control, B; standard at 0.1 ppm, C; fortified at 0.02 mg/kg, D; fortified at 0.2 mg/kg).