

## 魚類中 Dipterex 및 O,O-Dimethyl O-(2,2-Dichlorovinyl) Phosphate (DDVP)의 分離確認

李 海 金\*

(Received December 15, 1972)

Hae Kum Lee: Identification of Dipterex and O,O-Dimethyl O-(2,2-Dichlorovinyl) Phosphate (DDVP) in Fishes

**Abstract**—Trace-amounts of Dipterex and DDVP in fishes could be separated and identified by thin layer chromatography and gas chromatography with DEGS-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> column.

有機磷製劑의 分析法으로 全磷의 定量法, 比色法, chromatograph法, polarograph法 및 醇素法等<sup>1,2,6,7,10-12</sup>이 있으나 殘留試驗의 경우 이러한 方法은 그대로 適用할 수 없을 뿐 더러 共存物質의 妨害가 커서 前處理를 必要로하는 경우가 있다.<sup>2,3</sup>

Coulson 등<sup>4</sup>이 最初로 gas chromatograph를 農藥分析에 利用한 以來 有機鹽素劑, 有機磷製劑의 分析 및 食品中 殘留農藥分析에 賴用되고 있으나<sup>5,8,9</sup> 比較的 毒性이 낮고 揮發性이 강한 Dipterex 나 O,O-dimethyl O-(2,2-dichlorovinyl) phosphate (DDVP)의 경우 殘留試驗에 關한 報告는 別로 많지 않을 뿐더러 Dipterex 와 DDVP가 混合되어 있을 경우 이를 分離確認하는 方法이 報告된바 없어 今般 著者는 海產魚類의 乾燥時 殺蟲 또는 防蟲目的으로 誤用될 可能性이 많은 Dipterex 에 對하여 TLC 및 GLC를 兼用하여 分離確認을 試圖한 結果 微量의 Dipterex 와 DDVP를 分離確認하였기 이에 報告하는 바이다.

### 實 驗 方 法

**Support Coating 및 Column Packing**— Chromosorb G Aw-DMCS 一定量에 對하여 diethylen glycol succinate(DEGS)와 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>가 각각 5%, 1%의 比率이 되도록 Me<sub>2</sub>CO에 溶해시키고 이를 support에 均等히 吸着시키기 위하여 40-45°의 水浴上에서 rotary evaporator로 Me<sub>2</sub>CO를 溜去시킨다음 105°의 乾燥器內에서 2시간 乾燥하였다.

이와같이 coating한 support를 吸引振盪하면서 1/8"OD×6ft stainless steel tube에 充填시켰다. 充填된 column은 N<sub>2</sub> gas를 通過시키면서 200°에서 13시간 conditioning시킨후 分析에 使用하였다.

\* Gang Won Provincial Hygienic Laboratory, Chun Chon, Korea.

可檢物의 抽出— 0.2% Dipterox 용액에 20分 間浸漬시킨후 約 3日 間 乾燥한 明太 約 50g 를 細切하여 200ml 의  $\text{CHCl}_3$  으로 抽出하여 常壓에서 蒸發 濃縮시켜 微褐色의 油狀物質 約 0.5ml 를 얻었다.

抽出物中 不純物인 魚體成分과 農藥을 分離精製하기 위하여 TLC 로 展開하였다. TLC 로 分離된 斑點位置에서 薄層을 削取하여 遠心分離管에 넣고 EtOH 約 0.5ml 를 加하고 遠心分離하여 얻는 上澄液을 GLC 用 檢體로 하였다.

### 結果 및 考察

薄層크로마토그램— Silica Gel G 薄層(20×20cm)에  $\text{CHCl}_3$  抽出物과 標準農藥을 點滴하여 N-Hexane-EtOH(2:1)로 展開시킨후 0.5% O-toluidine EtOH 용액을 분무한 결과 2個의 黃色斑點이 分離되었다. ( $R_f$  值: Dipterox, 0.27; DDVP, 0.6)

Getz 等<sup>10)</sup>은 42 種의 有機磷製劑에 對하여 Silica gel, Aluminiumoxide, 및 Magnesium oxide 를 結合劑없이 薄層板을 만들어 5 種의 三元展開溶媒와 3 種의 發色劑를 使用한 比較分析에서 좋은 結果를 얻었으나 本 實驗에서는 5% 結合劑를 含有하는 Silica gel 에서도 좋은 結果를 얻었다. 展開溶媒는 N-hexane 과 ethyl acetate 4:1, 2:1, 1:1 로 展開시킨 結果 2:1 比率이 가장 좋은 移動比를 나타냈다.

Gas Chromatogram— TLC 에 分離된 斑點이 Dipterox 와 DDVP 인가를 再確認하기 위하여 各部位를 削取하여 EtOH 로 抽出한 용액을 Hamilton microsyringe 로 0.5 $\mu$ l 취하여 GLC 에 注入한 結果 Fig.1 과 같이 各各 單一한 peak 만이 나타났으며, 또한 標準 Dipterox

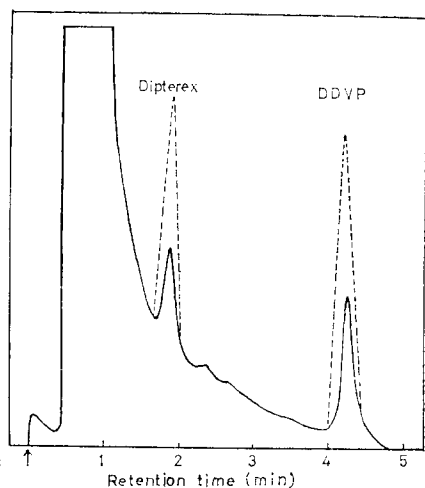


Fig. 1—Gas chromatogram of sample, Dipterox and DDVP

— chromatogram of sample

..... chromatogram of st. Dipterox and DDVP

Temp. : 175°C

Carrier Gas :  $\text{N}_2$  14ml/min

Detector : FID

Attenuation : 10×

Range : 4

Chart speed : 20mm/min

Model : PERKIN ELMER 900

와 DDVP 를 各各 0.02 $\mu$ l, sample 0.46 $\mu$ l 를 同一 syringe 內에 取하여 GLC 에 注入한 結果 圖 2 의 點線部位와 같이 同一位置에서 peak 가 크게 나타나 TLC 에 分離된 斑點이 Dipterox 와 DDVP 임을 再確認하였다.

Watts 等<sup>9)</sup>은 10% DC-200, 2% DEGS, 15% QF, 10% DC-200 等量混合 column 等 3種과

KCl-thermoionic detector를 사용하여 220°, 210°, 200°, 180°, 160° 등 다양한 온도에서 60餘種의有機磷製劑를分析하였다.

그 결과 10% DC-200은 220°에서 Dipterex와 DDVP가檢出되지 않았고 200°에서는檢出되나  $t_R$ 이 0.46min未滿이었고, 180°에서 0.9min이었다. DC-200/QF1은 220°에서 전혀檢出되지 않았고 200°에서  $t_R$ 은 0.67min이었다. 2% DEGS는 220°와 210°에서檢出되지 않았으나 165°에서 DDVP만이檢出되고  $t_R$ 은 0.67min이었다.

上述한바와 같이 Watts 등의實驗에서는一般的으로 휘발성이 강한 Azodrin, Bidrin, Dimethoate 등은 전혀檢出되지 않았고 200° 이상의 온도에서 Dipterex나 DDVP가檢出되어도  $t_R$ 이 1min未滿이어서實用分析에는有用하지 못하다.

그 이유는高温, 過량의 carrier gas는 sample의熱分解와流出途度を促進시킬 수 있기 때문이다.

따라서 著者は本實驗에서 sample의熱分解防止와 Sample의流出을遲延시키기 위하여 injection port와 column溫도를 175°로 낮추고 Carrier gas流量을 14ml/min로 줄인結果 Dipterex와 DDVP를滿足하게分離確認할 수 있었다.

## 結 論

Dipterex로處理乾燥한魚類로부터殘留 Dipterex와 DDVP를 TLC 및 GLC로分離確認하는方法을設定하였다.

## 文 獻

1. 流山., 最新農藥研究法, 南山堂, 東京, 1965, p-291
2. 石川 等, 薄層크로마토그래피, 改正第三版, 南山堂 1968, p.193
3. W.P. Mackinley, *et al.*, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 47, 863 (1964)
4. D.M. Coulson, *et al.*, *ibid.*, 7, 250 (1959)
5. J. Burke, *et al.*, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 47, 5 (1964)
6. C.O. Knoweles, *et al.*, *J. Agr. Food Chem.*, 14, 6 (1966)
7. W. Winterlin, *et al.*, *ibid.*, 16, 5 (1968)
8. 池川等, 最近 가스크로마토그래피, 第五版, 廣川書店, 1970, p-802
9. R.R. Watts, *et al.*, *ibid.*, 52, 3 (1969)
10. M.E. Getz, *et al.*, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 51, 5 (1968)
11. P.E. Giang, *etal.*, *J. Agr. Food Chem.*, 2, 25 (1954)
12. B.W. Arthur, *et al.*, *ibid.*, 5, 3 (1957)