

主穀中の 殘留農藥分析에 關한 研究

朴 勝 熙

Comparative Studies on the Analysis of Pesticide Residues. in Rice, Barley and Wheat

Seung Heui Park

Abstract

Recently, the pesticides pollutions in connection with the maintenance of dietary life are poised as serious sanitary problems. Author have established an appropriate analysis method in this connection and, at the same time, analysed the levels of pesticides residues, such as organochloride pesticides and organic mercurials, contained in main cereals (rice, barley, and wheat) collected throughout the country.

Using gas liquid chromatography method, comparative analyses were made of organochloride pesticides with electron capture detector, and organic mercurials with electron capture detector and the Dithizone Method. As a result, the organic mercurials analysis using gas liquid chromatography is believed to hold out an especially good method for both in terms of its sensitivity and its practical applications.

The summary obtained from these results is as follows;

The detectable limit of organochloride pesticides is 5×10^{-10} grams and that of organic mercurials is 5×10^{-9} grams. The detections using the Dithizone Method are difficult. The gas liquid chromatographic analysis of organic mercurials is very simple in its operation and high in its sensitivity, compare with the analysis using the Dithizone Method. Therefore, this analysis is expected to be a good method applicable to the pesticide residues analysis.

The levels of pesticide residues contained in samples are very little for tolerance and, therefore, no problem is foreseen for eating. The appropriate conditions of gas liquid chromatographic analysis obtained from these results are expected very useful for the date establishing an officially authorized analysis method.

緒 論

食糧増産을 爲한 農作物의 病虫害防除과 營農의 省力化에 따른 農藥의 施用은 더욱 活發해지고 있으며, 또한 藥劑抵抗害虫의 發生은 農藥의 施用量增加의 要因이 되고 있다.

이에따라 農業環境은 勿論, 農産物이나 食品은 殘留農藥으로 汚染되어⁴⁶⁾, 그 毒性은 모든 生態系에 미치고⁴⁵⁾, 特히 food chain에 따라 人畜의 健康에 危脅을 加하고 있다⁵⁰⁾.

이같은 問題解決을 爲하여 先進國에서도 無公害農藥의 開發을 試圖하고 있으나 아직도 그 實用化에 이르지 못하고 있어, 앞으로도 相當期間 現在와 같은 農藥

農村振興廳·放射線利用研究官室

Office of Rural Development, Suweon, Korea

使用은 不可避한 現實이기 때문에 殘留農藥의 水準把握⁴⁶⁾, 除去 또는 無毒化(detoxification)와 普通화된 分析方法의 確立과 規制²⁾¹⁴⁾¹⁵⁾는 重要한 研究對象이 되고 있다.

殘留農藥에 關한 國內研究로는 Radioactive phenylmercuric acetate-203Hg 를 水稻에 適用 한 例³⁶⁾를 비롯하여 散發的인 報告²¹⁾³²⁾³³⁾가 있고, 日本에 있어서는 1953~7年의 Minamata 病³⁸⁾의 發生을 起點으로 有機水銀化合物¹⁰⁾¹⁷⁾을 비롯하여 農藥全般의 殘留問題에 關한 研究가 繼續遂行되고 있으며, 其他 諸國에 있어서도 關聯된 研究가 活潑하다.

이같은 兪件에서 著者는 殘留農藥의 分析과 關聯되는 基礎資料를 얻고져, 食生活과 直結되는 主穀인 쌀, 보리와 밀을 對象으로, 全國의인 主要産地로서 6個地域을 選定하여 採取한 試料中の 有機水銀劑를 中心한 殘留農藥의 含有水準의 把握과 分析操作의 一般化와 特性을 究明할 目的으로 常法으로 通用되고 있는 Dithizone 法과, Thin Layer Chromatography (TLC)法을 兼用한 Gas Liquid Chromatography (GLC)法을 適用하여 比較檢討한바, 이에서 얻은 結果와 知見을 報告하는바이며, 아울러 이 實驗의 遂行에 助力하여준 丁京燮·玉恒錫 兩氏에게 깊은 謝意를 表합니다.

材料 및 方法

I·實驗材料 및 機器

① 供試穀物은 全國産地中 6個地域(鎭川, 禮山, 羅州, 裡里, 安東, 金海)에서 採取한 쌀, 보리와 밀로서 貯藏期間 6個月前後인 것을 60~80mesh 로 粉碎後 이를 desiccator 속에서 乾燥하여 使用했다.

② 標準農藥은 有機鹽素劑로서 P.P'-DDT, r-BHC, Aldrin, Endrin, Dieldrin 과 Heptachlor (chromato grade, Shimadzu central lab. 提供)과 有機水銀化合物로는 phenyl-mercuric chloride (PMC)와 phenyl-mercuric acetate (PMA) (G.R. grade, wako Co. 製)를 再精製하여 標準品으로 使用했다.

③ 主要試藥으로는 Selenium powder (radiochemical pure, KAERI 提供), Florisil(60/80 mesh, GC-grade, Floridin Co.)은 130°C 에서 5時間 活性化, Dithizone (G.R. grade, Wako Co. 製)은 AOAC法⁵⁴⁾으로 精製後 冷暗保營 (5~10°C), hydroxyl-amine hydrochloride, sodium hypochlorite, sodium thiosulfate, reduced glutathion (GSH)은 Wako, G. R. grade 를 使用했다

④ TLC 用 吸着劑는 Silicagel (Wako B-5, TLC grade)을 0.9% NaCl 로 處理, 두께 1mm 로, 110°C 에서 30 分間 活性化하였고, 展開劑는 chloroform/ethanol

(99:1), 發色劑는 0.005% Dithizone(chloroform)을, 抽出溶媒는 n-hexane/benzene=1:1 과 ethyl ether/petroleum ether=6:94 를 sodium sulfate (anhyd)를 加하여 脫水後 使用했다.

⑤ 使用機器로서 有機水銀化合物과 有機鹽素劑의 分離에는 Gas Chromatograph (Varian, Aerograph model-1200)에 檢出器는 ECD(3H source, 250mCi)를 有機水銀化合物의 分離·回收와 精製를 目的으로 使用한 TLC 는 Mitamura Riken 製를, 吸光度의 測定에는 Spectrophotometer (Coleman Junior-II), 遠心分離는 Ultra-rapid centrifuge (Marusan Co., 30,000r. p. m)를 使用했다.

II. 實驗方法

[1] Dithizone 法에 依한 有機水銀化合物의 分析: ① 試料의 分解는 既報³⁶⁾의 操作에 準하였으며, 아질산의 分解를 爲하여 15 分間 加熱하였고, 分解液의 完全回收를 爲하여 dil-H₂SO₃ 와 蒸溜水로 分解裝置의 連結部分을 洗滌(3回)處理하였는데, 試料分解에 使用한穀物量은 各各 20gr 을 擇하였다. ② 分解液의 Dithizone 에 依한 抽出과 比色에 있어서 Dithizone-chloroform solution 의 濃度는 Dithizone 6μg/ml 로서 그 操作은 前報³⁶⁾와 같고, 吸光度의 測定波長은 490mμ 으로 標準液濃度範圍는 0~1ppm 으로 했다.

[2] GLC 에 依한 有機水銀化合物 分析: ① 試料의 調製는 Furutani,¹¹⁾ Sumino⁴²⁾等의 方法에 準하였으나 抽出된 benzene layer 에 GSH (100μg/ml)을 加하여 2回抽出하고, 이에 10ml 의 1N-HCl 을 加한후 benzene (20ml)으로 再抽出하고, 이를 Kuderna-Danish 型 濃縮器로 濃縮하여 얻은 溶液을 實驗材料④項의 條件으로 starting point 에 옆으로 길게 spotting 하여 展開 (10cm)하고, chromato-plate 의 兩便 一部分을 分離하여 發色시켜서 分離位置(Rf)를 確認하고, 發色시키지 않은 部分만을 끊어내어 benzene 으로 抽出, 이를 다시 濃縮하여 精製한것을 injection sample 로 使用했다.

② 機器(GLC)의 設定 및 操作條件은 다음과 같다.

Column: U-shaped glass coulumn(3'×1/8")에 10% Diethylene glycol succinate/chromosorb-W (60/80 mesh)로 packing 하고, 210°C 에서 48時間 aging (conditioning).

Temperature: column oven 185°C

Detector oven 210°C

Injection port 185°C

Carrier gas: Nitrogen gas, 90ml/min.

(Molecular Sieve 5A trap을 通過시켜 不純物除去).

Electrometer : $10^{10} \times 8$ (attenuator)
 Chart speed : 0.5 inch/min
 Recorder response : 1 mV full scale
 Injection volume : 5 μ l (Hamilton 701 micro-syringe).

③ 검량은 peak shape 를考慮하여 peak height value 로擇하였고,再現性이良好하여 internal standard 는使用치 않았으며, calibration curves 는 benzene 에 standard sample 2 p.p.m. 으로溶解시켜, 이를 1/2 濃도가 되게하여 차례로 . 段階로稀釋하여作成했다. 分析操作全般을 통하여 留意할點은 前報³⁴⁾³⁷⁾에準하였으 며, 後記한 [3]項도 같은 要領에 依했다.

[3] 有機鹽素系農藥의 殘留分析: ① 試料의 調製方法은 Burk, Giuffrida 等⁶⁾과 Levi 等²⁴⁾의 報告에 따랐다. ② 機器(GLC)의 設定 및 操作條件은 다음과 같다.

Column : U-shape glass column (6' \times 1/8") 에 3% - Silicone DC-200/Chromosorb-W, A.W. (60 /80 mesh) 로 packing 하고 200°C 에서 48時間 aging.

Temperature : Column oven 180°C
 Detector oven 200°C
 Injection port 190°C

Carrier gas : Nitrogen gas, 90ml/min (Molecular Sieve) 5A trap 을 通過시켜 不純物除去).

Electrometer : $10^{-9} \times 16$ (attenuator).
 Chart speed : 0.5 inch/min.
 Recorder response : 1 mV full scale
 Injection volume : 5 μ l

③ 검량에 있어서 calibration curves 는 前記한 要領과 같으나, 溶媒는 再精製한 n-hexane 으로 하고 standard sample 別로 作成했는데, chromatop-peak 의 處理는 前在³⁵⁾에 準하여 面積法 (peak area = peak height \times base width \times 1/2 mm²) 을擇하였다.

結果 및 考察

諸般成分의 微量分析에 있어서 共通의 隨伴되는 機器의 操作條件과 個人差는 極微量을 檢出하는 殘留農藥의 分析에 있어서 그 傾向이 顯著²²⁾하다. 水銀化合物分析에 있어서 Dithizone 法은 試料處理와 分離操作에 많은 影響을 받는 것이 通例이고, GLC 法에 있어서는 detector²⁶⁾⁴⁷⁾, column condition⁶⁾의 多樣한 選擇에 따라서 感도와 再現性에 많은 差異를 보이고 있어, 이

Table 1. Recovery of Organic mercury compounds (PMC) from cereals; comparison of GLC and Dithizone methods.

Cereals	GLC			Dithizone		
	add, ppm	found, ppm	%, recovery	add, ppm	found, ppm	%, recovery
Rice	1.0	0.97	97	1.0	0.84	84
	1.0	0.98	98	1.0	0.97	97
	1.0	1.03	103	1.0	0.97	97
Barley	1.0	0.96	96	1.0	0.96	96
	1.0	0.98	98	1.0	0.98	98
	1.0	0.95	95	1.0	0.95	95
Wheat	1.0	0.97	97	1.0	0.75	75
	1.0	0.99	99	1.0	0.68	68
	1.0	1.02	102	1.0	0.84	84
Average	1.0	0.98	98	1.0	0.83	83

같은 特性을 檢討코져, Dithizone 法과 GLC 法으로 有機水銀分析을 比較實驗하여, 그 recovery³⁾³⁹⁾ 를 본바 그 結果는 Table 1과 같다.

分析試料의 調製過程에서 分離對象化合物이 極微量 (nano-gram level) 이기 때문에 그 回收率을 높이기 爲하여 分離抽出에 있어서는 TLC 를 併用⁴⁰⁾하여 injection sample 을 調製한바 이는 不純物의 除去에도 適用되었다고 본다.

有機水銀化合物은 生體內에서 -SH group 과 쉽게 結合⁴¹⁾하므로, 動植物試料에서는 mercaptide 로 存在하기 때문에 acetone, ethyl acetate 等으로 洗滌하고, 鹽酸性으로 하여 有機水銀을 遊離시킨後, 이를 有機溶媒로 反復抽出하여 不純物을 除去하고, 有機水銀을 完全히 抽出할 수 있었다.

특히 reduced glutathion (100 μ g/ml) 溶液으로 溶媒抽出液을 2回抽出하여, 이를 抽出溶媒로 洗滌한 後

Table 2. Phenyl mercuric compound in cereals.

(Unit : ppm)

local	Sample Methods No.	Rice		Barley		Wheat	
		GLC	Dithizone	GLC	Dithizone	GLC	Dithizone
A	1	0.012	0.041	T	ND	T	ND
	2	0.015	0.038	0.004	ND	T	ND
	3	0.013	0.046	T	ND	0.006	ND
B	4	0.025	0.053	0.015	ND	0.021	0.017
	5	0.024	0.050	0.012	ND	T	ND
	6	0.022	0.032	0.014	0.032	0.014	0.028
C	7	T	ND	0.017	ND	T	ND
	8	T	ND	0.015	0.024	0.006	ND
	9	0.060	ND	0.018	0.032	T	ND
D	10	T	ND	0.024	0.027	T	ND
	11	0.003	ND	T	ND	0.008	ND
	12	T	ND	T	ND	T	ND
E	13	0.015	0.024	0.025	ND	0.011	0.023
	14	0.012	0.025	0.010	T	T	ND
	15	0.014	0.027	0.024	ND	0.013	0.027
F	16	0.034	0.048	0.030	0.051	0.025	0.033
	17	0.032	0.035	0.021	ND	0.007	ND
	18	0.036	0.067	0.023	ND	0.020	0.031

GLC—Gas liquid chromatography.

ND—not detectable.

T—Trace.

鹽酸酸性으로 하여, 有機溶媒로 再抽出한 injection sample 은 협잡 peak 가 적은 gas-chromatogram 을 얻을 수 있었고, 또한 有機水銀의 確認과 peak 處理에 便利했다. 表의 recovery 를 볼때 Dithizone 法 (83% 에 比하여 GLC 法 (98%) 은 越等히 좋은 成績을 보이고 있는.

感度面에서는 recorder 에 따른 選擇性도 있겠으나 이實驗에서는 full chart (11 inch) 를 使用했기 때문에 相對的인 peak area response 가 커서 peak 處理와 積算에 便利했다. 한편 感度を 높이기 爲하여 지나치게 electrometer setting 에 置重했을 때는 base line 의 不安定과 雜多한 ghost peak 의 出現으로 peak 處理에 依한 檢量을 複雜하거나 또는 不可能케 하는 要因이 되었다. 供試穀物中의 有機水銀 (phenyl mercury) 의 殘留値는 Table 2 와 같은데, 이는 採取地域 (表中 A : 鎭川 B : 禮山, C : 羅州, D : 裡里, E : 安東, F : 金海) 別로 各地域의 5 個處에서 無作爲로 採取하여 等量으로 混合한 試料를 分析한바, 地域別로 多小의 差異는 보이고 있으나, 이는 使用한 藥劑散布量과 耕作地土壤中의 蓄積¹¹⁾ 또는 自然賦存量²⁰⁾에 基因한것으로 본다.

또한 全般的인 殘留水準이 最大許容量¹⁶⁾에 越等히 머치지 못하고 있음은 近年에 水銀劑의 施用을 嚴格히 規制²⁾한 成果로 보며, 다만 쌀에 있어서 그 殘留水準이 多少 높은것은 水銀劑使用이 一部許容되고 있는 種子消毒處理의 影響⁴⁴⁾과 過去의 多量散布에 따른 土壤中의 蓄積水銀이 作物體로 移行分布^{18), 53)} 된것으로 推理되며, 水稻栽培에 있어서 規制를 度外視하고 水銀劑를 陰性的으로 施用하는 事例도 있다고 본다.

分析方法에 있어서의 檢出量과 檢出限界量 (detectable amounts) 의 差異를 Table 2 에서 볼수 있는데, 이같은 觀點에서 殘留量規制와 關聯되는 分析機器와 分析方法 및 操作條件等은 精密하게 規定되도록¹⁾ 充分한 檢討가 必要하다고 보며, 殘留農藥의 許容量에 따라 分析方法을 決定토록하여 殘留成分의 未檢出과 含有與否는 特別히 留意할 問題라고 본다.

分析方法²²⁾은 重金屬元素를 對象으로 最近에는 Neutron Activation Analysis (NAA) 法⁴⁾이 活用되어 殘留水銀의 微量分析에 適用한 報告^{13), 28), 48)}도 相當히 있고 感度も 높으나 裝備나 施設面에서 nuclear reactor 나 pulse-height multi-channel analyzer 等の 特殊機器의

保有와 利用制限 등으로 残留農藥의 規制를 爲한 分析으로는 普遍化할 수 없는 問題點이 있고, 感度は 卓越하나, 金屬元素의 放射化로 總量만을 把握할 수 있어서, 水銀과 같이 化合物의 形態에 따라 毒性에 差異가 있는 残留農藥의 檢出에는 不適하다고 본다.

最近에 残留農藥分析에서 普遍化되고 있는 GLC法²⁴⁾²⁵⁾⁴¹⁾으로 electron capture detector (ECD)를 利用한 有機鹽素系農藥의 檢出에 많이 活用되고 있으나, 水銀劑를 對象으로한 例는 比較的 적은바, 이 實驗에서는 有機水銀化合物의 分析條件에 關한 基礎資料를 얻는데 置重한바, 實驗方法 [2]의 ②와 같은 結果였다.

分離對象成分에 따라서 column packing의 選擇은 分析結果의 良否를 決定하는 要因이 되고 있는데, DC-200, DC-550, SE-30, QF-1, OV-17, Apiezon-L等 比較的 많은 種類의 column packing을 檢討한바 10%-DEGS가 最適함을 알수 있었으나, 10%의 單一濃度만을 使用한 結果이기 때문에 그 濃도에 關하여는 앞으로 究明할 問題라고 보는데, chromatogram의 separation factor나 peak shape로 보아, SE-30과 DC-550도 境遇에 따라서는 比較的 良好한 column packing으로 볼수 있었다.

檢出限界와 感度, 檢出分量에 制限을 받을 때는

試料의 clean up과 回收를 높여 分析하여야함으로 TLC⁵¹⁾를 兼하여 不純物을 除去하고, 回收率을 높이기도록 試圖하여 從來에 GLC法을 水銀化合物의 残留分析²²⁾⁴⁹⁾에 適用했을 때 難點이던 重複된 peak의 分離와 ghost peak의 除去는 reduced glutathione의 特性을 利用하여 그 解決이 可能했다.

供試穀物中の 有機鹽素系農藥의 残留分析⁶⁾에 있어서 recovery 實驗結果는 Table 3과 같이 全般的으로 90%를 上廻하는 比較的 높은 數值를 보이고 있는데, 이는 clean up과 column packing의 選定⁴³⁾⁵²⁾, parameter의 設定 등이 適合했던 것으로 본다.

그러나 前述한 7種의 column packing만으로는, 關與要件의 多樣한 組合에 特性을 갖는 GLC法으로서는 그 濃度決定에 缺如된 感이 있어, 앞으로 더욱 幅넓은 適用과, 安價이고 分離能이 높은 材質의 發見이 必要하다고 본다.

試料中の 残留農藥을 分析한 結果는 Table 4와 같은데, 對象農藥은 現在로는 그 施用이 一部規制되고 있는 有機鹽素系農藥으로서, 過去의 多量施用과 残留毒性 등을 考慮하여 BHC 등의 6種으로 決定했다.

分析值를 살펴보면 DDT는 大部分未檢出로서, 이는 使用規制와 流通難에 따른 結果로 보며, BHC는 같은

Table 3. Recovery of chlorinated pesticide chemicals added to 50 g sample of cereals.

Sample	Pesticides	added, ppm	found, ppm	% recovery of add pesticides
Rice	BHC	1.0	0.910	91.0
	DDT	1.0	0.903	90.3
	Aldrin	1.0	1.032	103.2
	Heptachlor	1.0	0.970	97.0
	Dieldrin	1.0	0.923	92.3
	Endrin	1.0	0.950	95.0
Barley	BHC	1.0	0.900	90.0
	DDT	1.0	0.850	85.0
	Aldrin	1.0	0.982	98.2
	Heptachlor	1.0	0.809	89.0
	Dieldrin	1.0	0.900	90.0
	Endrin	1.0	0.880	88.0
Wheat	BHC	1.0	0.930	93.0
	DDT	1.0	0.910	91.0
	Aldrin	1.0	0.940	94.0
	Heptachlor	1.0	0.970	97.0
	Dieldrin	1.0	0.901	90.1
	Endrin	1.0	0.940	94.0

Table 4. Chlorinated pesticide residues in the cereals.

Sample	Site Number	pesticide, p. p. m.					
		BHC	DDT	Aldrin	Heptachlor	Dieldrin	Endrin
Rice	1	0.0025	0.0001	0.0001	0.0002	ND	ND
	2	0.0039	ND	0.0005	0.0013	ND	0.0026
	3	0.0023	ND	ND	0.0018	ND	T
	4	0.0023	ND	0.0013	0.0002	0.0008	ND
	5	0.0056	T	0.0032	T	0.0045	ND
	6	0.0073	ND	0.0012	T	0.0092	ND
Barley	1	0.0067	ND	T	0.0004	0.0031	ND
	2	0.0032	ND	T	0.0006	0.0009	0.0002
	3	0.0064	ND	T	0.0002	0.0035	T
	4	0.0037	ND	T	0.0031	0.0030	ND
	5	0.0028	ND	0.0001	ND	0.0011	ND
	6	0.0090	ND	0.0001	0.0001	0.0023	ND
Wheat	1	0.0004	ND	T	0.0001	0.0005	ND
	2	0.0002	ND	T	T	0.0008	ND
	3	T	ND	T	T	0.0008	ND
	4	T	0.0001	0.0018	T	0.0012	0.0057
	5	T	T	0.0023	T	T	T
	6	T	T	0.0023	T	T	T

ND—not detectable, T-Trace

Table 5. Retention time and peak area response of chlorinated pesticides; Electron capture detection.

Column; 3% Silicone DC-200/chromosorb-W.a.w. (60/80mesh, 180°C). (glass column, 6'×1/8')

Pesticides	Retention time(min)	Area sens.(mm ²)
BHC	0.3	460
Heptachlor	0.5	187
Aldrin	0.64	202
Dieldrin	1.37	476
Endrin	1.67	146
DDT	2.23	165

與件에서 그 殘留水準으로 보아, 過去에 施用된 蓄積 成分의 吸收·移行²⁹⁾과 成分自體의 化學的安定性에 따른 長期殘留에 基因된 結果로 思料된다.

以上과 같은 分析全般을 通하여 適用한 GLC의 operation parameter 에 따른 結果를 檢討하기 爲하여 얻은 recoder response 에서 standard sample의 retention time과 peak area response¹²⁾는 Table 5와 같다. 이 實驗에 있어서는 automatic integrator 를 使用 못할 條件이어서 特히 peak area 와 peak shape 에 留意했는데, chart paper 는 full scale 로 하고, electrometer 는 最

大限 dynamic range 를 넓히도록 調整함이 바람직했다. 또한 peak area 는 同一條件에서 retention time⁵⁾에 逆比例되는 傾向이 있으며, chart speed 에 比例하고, 檢出成分에 따라 差異가 큼으로 多種成分을 peak area 로 定量하려 할 때는 그 peak 特性을 充分히 考慮할 必要가 있었다. 끝으로 本實驗은 有機水銀化合物의 殘留分析을 Dithizone 法과 比較한 GLC 法의 適用에 注力한 結果이지만 試料中の 殘留水準이 公認許容量¹⁶⁾에 比하여 越等히 낮은 安全值임을 明記한다. 그러나 國際적으로²⁷⁾²⁸⁾는 漸次로 許容值를 引下하는 傾向에 있

고, 食生活의 形態에 따라서 ADI (acceptable daily intake)⁸⁾¹⁵⁾를 規定하고 있으며 有害成分의 總量規制도 論議되고있어, 極微量의 安全水準일지라도 그 background level의 把握을 비롯한 關係研究는 더욱 繼續되어야 할것으로 思料된다.

摘 要

産地別로 採取된 쌀, 보리, 밀에 含有된 殘留農藥(有機水銀劑 및 有機鹽素劑)을 Dithizone 法과 GLC 法으로 比較分析한바 이에서 얻은 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. Recovery는 有機水銀에 있어서 TLC法(93%)에 比하여 GLC法(98%)이 良好했고, 有機鹽素劑는 GLC 法으로 平均 約 93%였다.

2. 試料中 有機水銀의 殘留水準은 Dithizone 法으로 쌀에 있어서 ND~0.053, 보리는 ND~0.051, 밀은 ND~0.033ppm 이었고, GLC 法으로는 쌀은 trace (less than 0.002 ppm)~0.036, 보리는 trace~0.030, 밀은 trace~0.025ppm 으로 GLC法이 多少 낮은 數值였다.

3. 有機鹽素劑의 殘留水準은 GLC 法으로, 쌀에 있어서 BHC(trace~0.0090ppm), DDT(ND~0.0001ppm), Aldrin(trace~0.0032ppm), Heptachlor (trace~0.0031 ppm), Dieldrin(ND~0.0092ppm), Endrin(ND~0.0057 ppm)이었는데, 水銀化合物과 모두 公認最大許容量에 越等히 未達되는 安全水準이었다.

4. Column packing은 有機水銀分離에는 10%-DEGS /chromosorb-W,A,W., 有機鹽素劑에는 3%-DC-200/chromosorb-W,A,W.,가 適當하였는데, 有機水銀劑의 injection sample의 調製에 있어서 TLC를 兼한 精製와 reduced glutathione에 依한 抽出處理는 ghost peak의 消去와 成分 peak의 完全分離에 效果가 컸으며 檢出感度도 높았다.

參考文獻

1. Abbott, D.C. 1970. IUPAC commission on the development, improvement and standardization of methods of pesticide residue analysis. J. Ass. Offic. Anal. Chem. 53:1004.
2. Bates, J.A.R. 1968. Reflection on regulations-certain aspects in the official control of pesticides in various countries. Chem. Ind. 1324-1322.
3. Beckman, H. and D. Garber. 1969. Recovery of 65 organophosphours pesticides from Florisil with a new solvent elution system. J. Ass. Offic.

- Anal. Chem. 52:286-293.
4. Bogner, R.L. 1965. Potential of neutron activation analysis of pesticides and metabolites. Radioisotopes in the Detection of Pesticides, IAEA, Vienna. p.78-89.
5. Bowman, M.C. and M. Beroza. 1970. GLC retention times of pesticides and metabolites containing phosphorus and sulfur on four thermally stable column. J. Ass. Offic. Anal. Chem. 53:499-508.
6. Burke, J. and L. Giuffrida. 1964. Investigations of electrons capture gas chromatography for the analysis of multiple chlorinated pesticide residues in vegetables. J. Ass. Offic. Anal. Chem. 47 326-342.
7. Carson, R. 1964. Silent Spring. Shinchosha, Tokyo, Japan(translator, Aoki, R.).
8. Dormal, S. and H. Hurtig. 1962. Principles for the establishment of pesticide residue tolerances. Residue Reviews. 1:140-151.
9. Feucll, A.J. and E.M. Thain. 1970. International co-operation on the problems of pesticide residues in food. Nuclear Techniques for Studying Pesticide Residue Problems, IAEA, Vienna, p.49-53.
10. Fujita, E. 1969. Experimental studies of organicmercury poisoning; the behaviour of the Minamata disease causal agent in maternal bodies, and its transfer to their infants via either placenta or breast milk. J. Kumamoto Med. Soc.,43-47.
11. Furutani, S. and Y. Osajima. 1965. Study on residual components from agricultural chemicals in food. III. Value of mercury in wheat, some vegetables and paddy field soil. Kyushu Daigaku Nogakubu Gakugei Zasshi. 12:45.
12. Gaul, J. A. 1966. Quantitative calculation of gas chromatographic peaks in pesticide residue analysis. J. Ass. Offic. Anal. Chem.49:389-399.
13. Guinn, V.P. 1968. Neutron activation analysis and its application to the analysis of food products. J.Am. Oil. Chem. Soc. 45:767-771.
14. Ishii, A. 1968. The control for pesticide residues in U.S.A., J. Food Hyg. Soc. Japan 9:158-164.
15. Ikeda, Y. 1964. Evaluating of the toxicity of pesticide in food. J. Food Hyg. Soc. Japan 5:169

16. Ikeda, Y. 1965. Tolerance of pesticide residues. *J. Food Hyg. Soc. Japan.* 6:109-112.
17. Isobe, K., M. Takeda, H. Tanabe and I. Kawashiro. 1967. Metabolic fate of organic mercuric compounds. II. Decomposition of organic mercuric compounds in plant tissue. *J. Food Hyg. Soc. Japan,* 8:259.
18. Jensen, S. and A. Jernelöv. 1972. Behaviour of mercury in the environment. IAEA Tech. Report Ser. No. 137. p. 43-47.
19. Korte, F. 1965. Metabolism of chlorinated insecticides. *Radioisotopes in the Detection of Pesticide Residues,* IAEA, Vienna. p.38-48.
20. Kosta, L., A.R. Byrne, P. Stegner and V. Zelenko. 1972. Uptake of mercury by plants and its distribution in living organisms in an environment with increased concentration of this element. *Radiotracer studies of Chemical Residues in Food and Agriculture,* IAEA, Vienna. p. 47-59.
21. Kwon, S.P. 1971. Environmental pollution by use of pesticides and its control; Survey on pesticides consumption, and distribution of heavy metals and pesticides in food, soil and water. *Korea Cent. J. Medicine,* 22:1-19.
22. Lamm, C.G. and J. Ruzicka. 1972. The determination of tracers of mercury by spectrophotometry, atomic absorption, radioisotope dilution and other methods. IAEA Tech. Report Ser.No. 137. p.111-130.
23. Landowne, R.A. and S. Lipsky. 1962. Electron capture spectrometry, an adjunct to gas chromatography, quantitative study of operating parameters and the qualitative and quantitative distinction between compounds containing the same heteroatom. *Anal. Chem.* 34:726-730.
24. Levi, I., P.B. Mazur and T.W. Nowicki. 1972. Rapid screening method for the determination of organochlorine pesticide residues in wheat by electron capture gas chromatography. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 55:794-799.
25. Lovelock, J.E. 1963. Electron absorption detectors and technique for use in quantitative and qualitative analysis by gas chromatography. *Anal. Chem.* 35:474-481.
26. Lovelock, J. E. and S.R. Lipsky. 1960. (Development of electron capture detector). *J. Am. Chem. Soc.* 82:431-435.
27. Lu, F.C. 1970. The activities of FAO/WHO on pesticide residues in food. *Nucl. Tech. for Studying Pesticide Residues Problems,* IAEA, Vienna. p. 55-56.
28. Lubkowitz, J.A., F. Montoly and M. Heurtebise. 1972. A simple method for the activation analysis of mercury in fish. *Radiotracer studies of Chemical Residues in food and agriculture,* IAEA' p. 7-80.
29. Martin, J.T. 1965. Chemical and physical nature of plant cuticles in relation to the decomposition of pesticides. *Radioisotopes in the detection of Pesticide Residues,* IAEA, Vienna. p. 59-66.
30. McCullk, K.A. 1970. Report on multi-residue methods (interlaboratory studies). *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 53:263.
31. Miettinen, J.K. 1970. Organomeccrials as an environmental problem, *Nuclear Tech. for studying Pesticide Residue Problems.* IAEA, Vienna. p. 43-47.
32. Park, C.K. and J.Y. Yoo, 1972. Studies on the residues of chlorinated organic insecticides. I. Heptachlor residues in or on commercial vegetables. *J. Korean Agri. Chem. Soc.,* 15:7-17.
33. Park, C.K., K. S. Lee and J. Y. Yoo. 1974. Studies on the residues of chlorinated organic insecticides. II. BHC residues in or on commercial vegetables. *J. Korean Agri. Chem. Soc.,* 17:177-183.
34. Park, S.H., K.S. Jung and C.K. Lee, 1969. Studies on the simultaneous analysis of organophosphorus pesticides by hydrogen flame ionization gas chromatography. *J. Nuclear Sci.* 9:(1) part 2, 5-19.
35. Park, S.H. and K.S. Jung. 1969. Studies on the gaschroma tographic analysis of Sumithion. *J. Nuclear Sci.* 9:(1) part 2, 29-34.
36. Park, S.H., K.S. Jung and J. Ryu. 1968. Studis on organo-mercuric fungicides applied on rice plants. *J. Nuclear Sci.* 8:(1) part 2, 163-168.
37. Park, S.H. and K.S. Jung. 1970. Studies on the flame ionization detection of pesticides mixture by programmed temperature gas chromatography.

- J. Nuclear Sci. 9:(2)part2, 57-62.
38. Saito, N. 1972. Use of mercury and its compounds in industry and medicine. IAEA Tech. Report Ser. No.137, 35-42.
 39. Smart, N.A. and A.R.C. Hill. 1969. Determination of Hg residues in potatoes, grain, and animal tissues using perchloric acid digestion. *Analyst* 94:143.
 40. Smith, D. and J. Eichelberger. 1965. TLC cleanup of the carbon chloroform extract (of water) resulting in a solution suitable for electron capture gas chromatography. *J. Water Poll. Cont. Federation* 37-77.
 41. Smith, R.J. 1972. Detection of hexachlorobenzene residues in dairy products, meat fat, and eggs. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 55:806-808.
 42. Sumino, K. 1968. Analysis of organic mercury compounds by gas chromatography. Part II. Determination of organic mercury compounds in various samples. *Kobe J. Med. Sci.* 14:131-48.
 43. Thompson, J.F., A.C. Walker and R.F. Moseman. 1969. Evaluation of eight gas chromatographic columns for chlorinated pesticides. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 52:1263-1277.
 44. Tomizawa, C. 1965. Fate of organo-mercury disinfectants sprayed on rice plants. *Japan Plant Prot. Assoc.*
 45. Ueda, K. 1965. Toxicity of pesticide residues. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 6:101-108.
 46. Westö, G. 1967. Determination of methyl-mercury in food stuffs. II. *Acta Chem. Scand.* 21:1790.
 47. Waldron, A.C. and D.L. Goleman. 1969. Ethyl and methyl parathion residues in green and cured Alfalfa. *J. Agri. Food Chem.* 17:1066-1069.
 48. Westmark, T. and K. Ljunggren. 1972. The determination of mercury and its compounds by destructive neutron activation analysis. IAEA Tech. Report Ser. No. 137, 99-110.
 49. Westö, G. 1966. Determination of methylmercury compounds in food stuffs. I. *Acta Chem. Scand.* 20:2131.
 50. Whittemore, F.W. 1965. Problems in FAO on human and animal intoxicification. Radioisotopes in the detection of pesticide residues, IAEA, Vienna. p. 38-48.
 51. William, A.M. 1966. Analysis of dairy products for chlorinated insecticide residues by Thin Layer Chromatography. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 48: 1169-1173.
 52. Windaham, E.S. 1969. Gas chromatographic column for pesticide analysis. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 52:1237-1239.
 53. Yamada, T. 1968. uptake of phenylmercuric acetate through the root of rice and distribution of the mercury in rice plants. *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 42:438.
 54. A.O.A.C., 1970. Official methods of analysis of the A.O.A.C., 11th. Ed., p.403, 419.