

作物體中 N-Methylcarbamate系 農藥의 殘留分析法에 관한 研究

吳秉烈*·鄭永浩*·朴英善*

(1982년 2월 15일 접수)

Studies on Analytical Methods for N-Methylcarbamate Residues in Crops by Spectrophotometry and Gas Liquid Chromatography

Byung-Youl Oh*, Young-Ho Jeong* and Young-Sun Park*

Abstract

Analytical methods for residues of six N-methylcarbamate insecticides were investigated to compare the minimum detectability, recovery from several crops and feasibility of multiple residue analysis. Those methods studied in this work included spectrophotometry by diazotization and gas chromatography by N-trifluoroacetylation(TFA), pentafluorobenzylether(PFB) and dinitrophenylether (DNP) derivatization.

Maximum absorbed wavelength of the diazotized MIPC, XMC, BPMC, propoxur and carbofuran was around 460 nm, while that of carbaryl recorded 510 nm. Recovery from brown rice and apple by diazotization method ranged from 80 to 120% and minimum detectable limits were 0.03 to 0.05 ppm in 50 g of the sample. Minimum detectability of PFB derivatives by gas chromatography was superior to TFA and DNP derivatives. DNP derivatives showed the longest retention time among the given derivatives. Recovery from crops by gas chromatographic method ranged 74 to 94%, 78 to 93%, and 85 to 99% in brown rice, rice straw and apple, respectively. Limit of detection was 0.01 ppm for TFA, 0.005 ppm for PFB and 0.02 ppm for DNP derivatives in 50 g of the crop samples.

緒 論

農藥殘留에 의한 環境汚染이 關心의 對象으로 擡頭됨에 따라 農藥의 殘留分析方法도 急進的인 發展을 가져왔으며 高感度の MCD, ECD, FPD, FTD 등 各種

檢出器가 開發되어 農藥의 gas chromatography에 의한 微量分析이 可能하게 되었다.

有機硫黃系나 有機磷系 農藥은 選擇性이 優秀한 FPD (P-mode 526 nm, S-mode 394 nm)를 利用하여 微量定量分析이 可能하며 含窒素化合物 특히 carbamate系 農藥은 FTD나 FTD의 不安定性을 改善한 N-P檢出器가

*農村振興廳 農藥研究所 (Agricultural Chemicals Research Institute, Office of Rural Development, Suweon 170, Korea)

開發活用되고 있으나 低溫 plasma에 의하여 ion化되는 alkali源의 耐久期間이 짧아 非經濟的인 短點을 지니고 있다⁽¹⁾. 따라서 gas chromatograph를 利用한 農藥의 殘留分析에는 檢出感도가 優秀한 ECD의 活用도가 높고 電子의 親和力이 큰 誘導體로 化合物을 轉換시켜 殘留分析을 實施하는 경우가 많다.

誘導體에 의한 carbamate系 農藥의 殘留分析法으로서는 diazo化에 의한 比色法^(2,3)과 gas chromatography法으로서 carbamate分子自體를 變形시키는 N-trifluoroacetyl化^(4,5,6) N-pentafluoropropionyl化⁽⁷⁾ 및 N-heptafluorobutyryl化⁽⁷⁾와 알카리加水分解에 의하여 生成하는 phenol을 ester化하는 acetyl化⁽⁸⁾, bromoacetyl化⁽⁹⁾, chloroacetyl化^(10,11,12,13), trichloroacetyl化^(14,15,16), thiophosphoryl化⁽¹⁷⁾, sulfonic acid ester化⁽¹⁸⁾ 및 phenol을 ether化하는 halomethyl dimethylsilyl化⁽¹⁹⁾, 2,4-dinitrophenyl ether化^(20,21,22), 2,6-dinitro-4-trifluoromethylphenyl ether化⁽²³⁾, pentafluorobenzyl ether化⁽²⁴⁾에 의한 分析方法들이 個別農藥에 대하여 散發的으로 檢計되어 왔다.

本試驗에서는 最近 農藥의 種類 및 使用量面에서 增加하고 있는 N-methylcarbonate農藥의 multiple 殘留分析法을 確立하기 위하여 MIPC, XMC, BPMC, propoxur, carbofuran, carbaryl에 대하여 diazo化에 의한 比色法과 N-trifluoroacetyl化, pentafluorobenzyl ether化 및 2,4-dinitrophenyl ether化에 의한 gas liquid chromatography方法을 比較檢計하였다.

材料 및 方法

1. 供試藥劑

本試驗에 供試된 溶媒는 農藥殘留分析用(Fisher Pesticide Grade와 和光 殘留農藥試驗用)을 使用했으며 carbamate系 農藥의 標準品을 製造會社로부터 分讓받아 使用하였다. 供試한 N-methylcarbamate系 農藥의 一般名과 化學名은 表 1과 같다.

Table 1. Common and chemical names of N-methylcarbamate insecticides used in this work

Common	Chemical
MIPC	2-Isopropylphenyl N-methylcarbamate
XMC	3,5-Dimethylphenyl N-methylcarbamate
BPMC	2-sec-Butylphenyl N-methylcarbamate
Propoxur	2-Isopropoxyphenyl N-methylcarbamate
Carbofuran	2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuran-yl-N-methylcarbamate
Carbaryl	1-Naphthyl N-methylcarbamate

2. N-Methylcarbamate의 抽出 및 精製

가. 水稻體 및 玄米

30 mesh로 粉碎한 風乾 水稻體 및 玄米(一般品種, 眞珠벼)를 各各 50g, 20g씩 500 ml의 Erlenmeyer flask에 取하고 50 ml의 蒸溜水를 加하여 1時間 放置한 後 250 ml의 acetonitrile을 加하여 1時間 震盪시켰다.

Büchner 濾斗上의 1 cm Celite 545層을 通하여 吸引 濾過後 50 ml의 acetonitrile로 殘渣를 洗滌하여 濾液과 洗滌液을 2l의 分液濾斗에 轉移시켰다. 25ml의 飽和 NaCl 溶液과 500 ml의 蒸溜水를 加하여 50ml의 dichloromethane으로 2回 抽出하였다. Dichloromethane層은 無水 Na₂SO₄로 脫水한 後 35°C의 減壓濃縮機(Büchi Rotavapor)에서 蒸發乾固시킨 後 5 ml의 acetone에 溶解하였다. 여기에 凝結溶液(2g NH₄Cl과 4 ml 磷酸을 360 ml의 蒸溜水에 溶解하여 製造) 50 ml와 1~2 g의 Celite 545를 加하여 1分間 震盪한 後 2.5 ml의 Celite層의 Büchner濾斗上에서 吸引濾過하고 殘渣는 5 ml의 acetone과 50 ml의 凝結溶液으로 洗滌하였다. Phenol性 不純物을 除去하기 위하여 濾液을 250 ml의 分液濾斗에 轉移하여 25 ml의 dichloromethane으로 2回 抽出하고 dichloromethane層에 40 ml의 蒸溜水와 10 ml의 0.5 N NaOH를 加하여 震盪시키고 dichloromethane層은 脫水하여 蒸發乾固시켰다.

나. 사과

100 g의 細切한 사과를 200 ml의 acetonitrile로 Waring blender에서 1分間 磨碎하여 吸引濾過한 後 濾液을 一定한 容量으로 稀釋하였다. 稀釋液의 一部(20 g의 試料에 相當하는 抽出液)를 1l의 分液濾斗에 轉移하고 水稻體 및 玄米의 경우와 同一한 方法으로 抽出하였다.

다. 精製⁽²⁴⁾

Diazo化에 依한 比色法, trifluoroacetyl化, pentafluorobenzyl ether化에는 試料의 精製를 實施하였다. 內徑 1 cm, 길이 30 cm의 glass column에 5%(w/v)로 不活性化시킨 Florisil(Floridin社 製品)을 n-hexane으로 15 cm까지 充填하고 1 cm의 無水 Na₂SO₄를 Florisil 上部에 充填하여 50 ml의 n-hexane으로 洗滌하였다. 試料殘渣를 dichloromethane에 溶解하여 Column에 轉移시키고 100 ml의 dichloromethane으로 溶出하여 35°C에서 減壓濃縮하였다.

3. 誘導體의 製法

가. Diazo化

0.05%(w/v)의 aniline-0.1 NHCl溶液 1 ml와 0.5 ml의 5%(w/v) NaNO₂ 溶液을 試驗管에 取해서 2~20 µg에 相當하는 carbamate系 農藥의 methanol溶液을 1 ml씩 加하여 1分間 震盪하였다. 여기에 1 ml의 0.5 N

KOH를 添加하여 다시 震盪하고 室溫에서 30分間 發色시켰다. 反應液을 methanol로 5 ml로 定容하여 各藥劑의 最大吸收波長에서 吸光度를 測定하였다.

나. N-Trifluoroacetyl (TFA)化

0.1~2.0 μg에 相當하는 carbamate系農藥의 ethylacetate溶液을 試驗管에 取하고 0.3 ml의 10%(v/v) trifluoroacetic anhydride (日本和光製品)-Ethylacetate溶液을 加한 後 密栓하여 70°C의 水槽內 暗條件下에서 3時間동안 反應시켰다. 反應液은 室溫으로 冷却시킨 後 n-hexane 5 ml를 加하고 10 ml의 蒸溜水로 2回 洗滌하였다. n-Hexane層은 無水 Na₂SO₄로 脫水한 後 10 ml로 定容하여 2.0 μl를 gas chromatograph에 注入 定量하였다.

다. Pentafluorobenzyl ether (PFB)化

50~300 ng에 相當하는 carbamate系農藥의 acetone溶液 1 ml씩을 試驗管에 取하고 5%(w/v) K₂CO₃水溶液 0.1 ml를 加한 後 密栓하여 80°C의 水槽에서 1時間 동안 加水分解시켰다. 室溫으로 冷却한 後 4 ml의 acetone과 1 ml의 10%(v/v) pentafluorobenzyl bromide (日本 東京化成 製品) acetone 溶液을 加하고 暗所의 室溫에서 1夜間放置하여 ethyl 化시켰다. 反應液은 4 ml의 蒸溜水과 1 g의 Na₂SO₄를 加하여 benzene으로 抽出한 後 10 ml로 定容하여 gas chromatograph에 注入 定量하였다.

라. Dinitrophenyl ether (DNP)化

0.1~2.0 μg에 相當하는 carbamate系農藥의 acetone溶液을 1 ml씩 250 ml의 Erlmeyer에 取하고 100 ml의 蒸溜水, 1 ml의 0.5 N KOH 및 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene(Eastman Kodak 製品)의 5%(v/v) acetone溶液 1 ml를 加하여 10分間 震盪시킨 後 10 ml의 10% (w/v) borax 水溶液을 加하여 沸騰水槽上에서 30分間 ether化시켰다. 冷却後 10 ml의 isooctane을 加하여 震盪한 後 分液漏斗內에서 液狀層을 除去하고 10 ml의 蒸溜水로 isooctane을 2回 洗滌하여 gas chromatograph에 注入 分析하였다.

4. 機器分析 條件

Carbamate系農藥의 diazotization에 의한 比色定量은 spectrophotometer(Beckman model 26)로 分析하였고 TFA, PFB 및 DNP에 의한 誘導體는 ECD (⁶³Ni)가 附着된 gas chromatograph (Hitachi model 063)를 使用하였다. Column은 內徑 4 mm, 길이 2 m의 glass column을 使用하였고 3%의 OV-17과 5%의 SE-30을 Chromosorb W HP(80/100 mesh)에 各自 重量比로 被覆하여 各誘導體의 分離能을 調査하였고 Column의 溫度는 TFA와 PFB誘導體는 185 C, DNP 誘導體는 255°C로 維持하였다. 注入部와 檢出器의 溫度는 各自 230°C

와 270°C로 하였다.

結果 및 考察

1. Diazo化에 의한 N-methylcarbamate系農藥의 比色定量

Aniline과 NaNO₂의 存在下에서 形成되는 N-methylcarbamate系 農藥의 diazo化合物에 대한 最大吸收波長을 調査한 結果(그림 1) MIPC, BPMP, propoxur, carbofuran은 455~465 nm의 範圍이었으나 XMC는 395 nm와 460 nm의 最大吸收波長을 保有하였고 carbaryl은 510 nm의 赤色波長을 나타냈다. 藥劑의 種類에 따라 相異한 波長을 보인 것은 N-methylcarbamate의 構造特性上 phenyl과 benzofuranyl基를 保有하는 藥劑는 460 nm의 最大吸收波長을, naphthyl基를 含有하는 carbaryl은 510 nm의 吸收波長을 나타낸 要因으로 推定된다.

이와 같은 結果는 diazotized aniline에 의한 carbofuran의 最大吸收波長이 460 nm이었고 0-toluidine과 NaNO₂에 의한 carbaryl의 最大吸收波長이 520 nm라고 報告한 Rangaswamy^(2,3)의 結果와 類似하였다.

Carbamate系 農藥의 濃度別 diazo化合物의 吸光度는 모든 供試藥劑에서 直線的인 關係가 있었고 carbofuran<XMC<MIPC<propoxur<BPMP<carbaryl의 順으로 吸光度가 높았으며 0.3~0.5 ppm以下의 濃度에서는 吸光度의 測定이 不可能하였다.

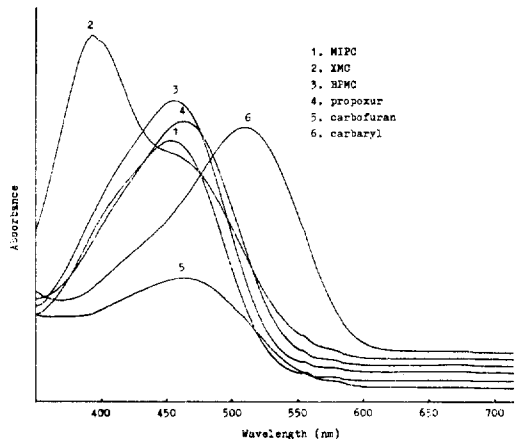


Fig. 1. Visible spectra of diazotized N-methylcarbamates obtained with a Beckman Model 26 spectrophotometer

한편 diazo化에 의한 玄米와 사과中 N-methylcarbamate의 回收率(表 2)은 玄米에서 80~104%, 사과에서 98~120%로서 사과가 玄米보다 回收率이 높았으나 回收率의 標準偏差가 玄米에서 9.5~28.8, 사과에서

Table 2. Recovery of six N-methylcarbamate insecticides by diazotization from brown rice and apple at 0.05 ppm level

Carbamate	% Recovery	
	Brown rice	Apple
MIPC	80±9.5 ^{a)}	120±18.0
XMC	81±20.0	112±20.2
BPMC	104±19.0	114±23.8
Propoxur	89±16.9	109±26.1
Carbofuran	80±23.1	98±26.9
Carbaryl	84±28.8	117±33.3

a) Standard error

Table 3. Gas chromatographic retention and electron capture response for TFA, PFB, and DNP derivatives of N-methylcarbamate insecticides

Carbamate	TFA			PFB			DNP		
	Retention	Response		Retention	Response		Retention	Response	
MIPC	0.19 ^{a)}	0.21 ^{b)}	0.48	0.33 ^{a)}	0.37 ^{b)}	0.56	4.27 ^{a)}	4.82 ^{b)}	0.19
XMC	0.22	0.24	0.38	0.34	0.38	1.21	4.93	5.43	0.49
BPMC	0.25	0.27	0.25	0.43	0.46	0.96	5.07	5.51	0.24
Propoxur	0.32	0.34	0.16	0.43	0.47	1.19	5.13	5.64	0.13
Carbofuran	0.51	0.56	0.02	0.77	1.15	0.79	8.40	9.21	0.07
Carbaryl	1.00	1.16	0.02	1.73	2.13	0.19	16.93	18.76	0.04

a) 2 m×4 mm I.D. glass column of 3% OV-17 on Chromosorb W HP 80~100 mesh

b) 2 m×4 mm I.D. glass column of 5% SE-30 on Chromosorb W HP 80~100 mesh

Column temperature was 185°C for TFA and PFB derivatives, and 255°C for DNP derivatives. All values are relative to γ -BHC (1.00).

係가 있어 誘導體內 halogen元素의 保有數가 높은 PFB가 TFA보다 檢出器反應이 높고 NO₂基를 保有하는 DNP의 感도가 가장 낮았던 것으로 推定된다. 誘導體 種類別 注入量과 檢出器의 反應은 電子의 親和도가 적은 DNP誘導體에서는 供試藥劑 모두 1.2 ng까지 直線的인 關係가 있었으나 PFB誘導體는 carbaryl을 除外한 全藥劑에서 0.2 ng以上일 境遇에는 直線的인 關係가 없었다.

이와 같은 N-methylcarbamate誘導體의 γ -BHC에 對한 相對感도와 相對保持時間은 表 3과 같다. TFA誘導體의 保持時間은 供試誘導體中 가장 迅速하여 carbaryl의 境遇에도 γ -BHC와 類似한 값을 나타내어 分析時間을 短縮시킬수 있는 利點이 있으나 試料의 精製過程에서 不純物의 除去가 完璧하지 못한 境遇에는 gas chromatography分析時 妨害物質에 의하여 chromatogram上의 化合物判定이 困難하였다. 藥劑別 TFA유도체의 保持時間은 中極性 液相인 3% OV-17

18~33.3으로 試料反覆間의 誤差가 크게 나타났다. 이와 같은 結果는 試料의 抽出 및 精製過程에서 除去되지 않는 不純物에 依한 影響이 크게 作用한 것으로 보인다.

2. TFA, PFB, DNP 誘導體에 의한 N-methylcarbamate의 定量

N-Methylcarbamate의 trifluoroacetic anhydride에 依한 N-trifluoroacetyl誘導體와 알카리加水分解에 依하여 生成하는 phenol을 pentafluorobenzylbromide와 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene으로 ether化시킨 誘導體의 ECD (⁶³Ni)에 對한 反應을 調査한 結果 PFB>TFA>DNP의 順으로 檢出器上의 感도가 높았다. 誘導體의 種類에 따라 ECD의 反應이 相異한 것은 誘導體製造에 供試한 化合物의 親電子性元素나 基의 含有比率과 關

이나 非極性인 SE-30에서 모두 固有한 값을 지녀 multiple分析이 可能하였다. DNP誘導體는 γ -BHC에 比較하여 4~17倍의 緩慢한 保持時間을 지녀서 分析時間의 短縮을 위하여는 column溫度를 上昇시켜야 했고 試料로부터 混入되는 不純物은 DNP誘導體보다 迅速히 流出되어 妨害物質의 干涉이 적었다. 그러나 XMC, BP-MC 및 propoxur의 DNP誘導體는 保持時間이 column의 種類에 關係없이 類似하여 multiple 殘留分析을 위하여는 column의 길이나 液相의 比率를 增加시켜야 될것으로 생각된다. 한편 PFB誘導體의 保持時間은 TFA와 DNP誘導體의 中間程度로서 carbofuran은 γ -BHC보다 迅速히 流出되었으나 carbaryl은 γ -BHC 보다 긴 保持時間을 나타 내었다. Carbamate系農藥의 PFB 誘導體別 保持時間은 MIPC와 XMC, BP-MC, propoxur가 서로 類似하여 供試한 column으로는 multiple 分析이 不可能하였다.

N-Methylcarbamate의 誘導體 種類別 chromatog-

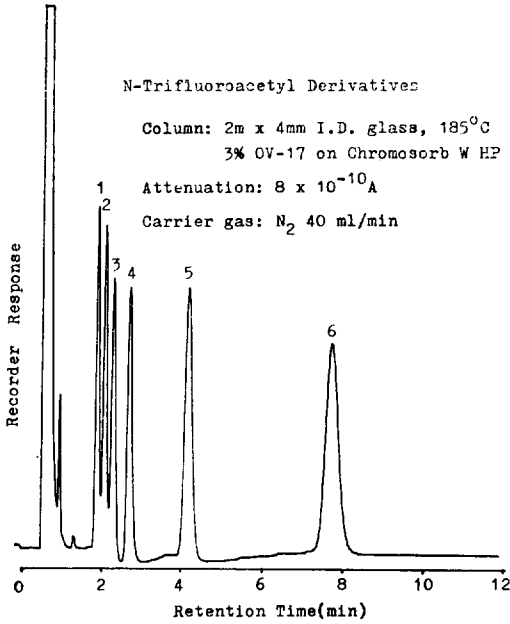


Fig. 2. Gas chromatogram of TFA derivatives of N-methylcarbamates
 1, 500 pg MIPC; 2, 500 pg XMC; 3, 500 pg BPMC; 4, 1000 pg propoxur; 5, 1200 pg carbofuran; 6, 800 pg carbaryl.

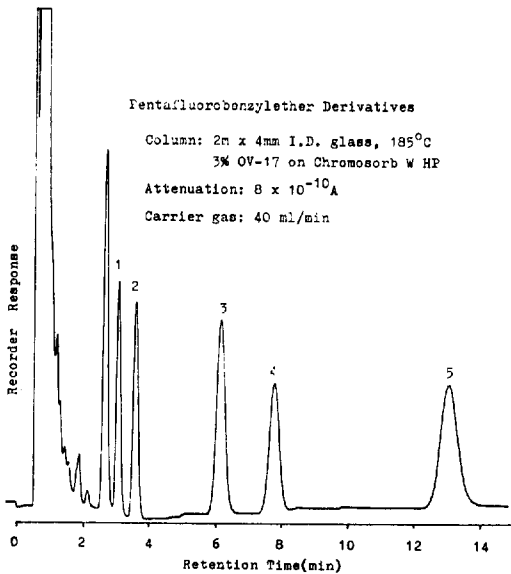


Fig. 3. Gas chromatogram of PFB derivatives of N-methylcarbamates
 1, 200 pg MIPC; 160 pg XMC; 2, 200 pg BPMC; 140 pg propoxur; 3, 200 pg carbofuran; 4, 400 pg 7-BHC; 5, 400 pg carbaryl.

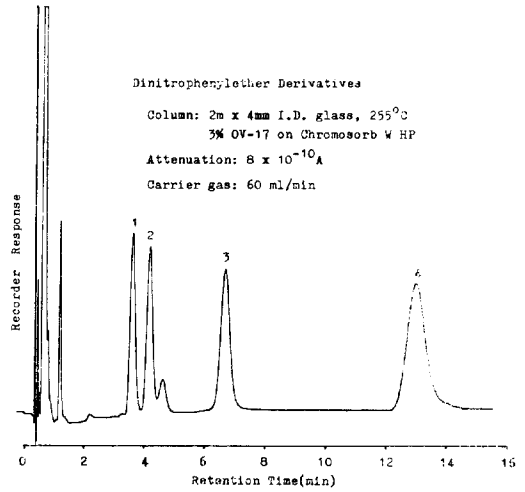


Fig. 4. Gas chromatogram of DNP derivatives of N-methylcarbamates
 1, 500 pg MIPC; 2, 200 pg XMC; 800 pg BPMC; 400 pg propoxur; 3, 900 pg carbofuran; 4, 1700 pg carbaryl.

ram은 그림 2~4와 같다.

3. N-Methylcarbamate의 TFA, PFB, DNP화에 의한 作物體別 回收率

30mesh로 粉碎한 玄米와 水稻體 및 Waring blender에서 磨碎한 사과에 0.1~0.2 ppm의 carbamate의 methanol溶液을 添加하여 前述한 方法에 의하여 抽出한後 誘導體 種類別 回收率을 調査한 結果는 表 4와 같다. TFA誘導體에 의한 回收率은 사과에서 87~99%로서 가장 높았으며 玄米와 水稻體에서는 74~91%의 範圍로 사과에서 보다 낮은 回收率을 나타냈다. 玄米와 水稻體가 사과보다 낮은 回收率을 보인 것은 試料의 抽出 및 精製過程에서 除去되는 多量의 不純物과 함께 添加한 藥劑가 流失된데 起因한 것으로 보이며 藥劑의 添加水準이 높을수록 回收率이 낮았던 點으로 미루어 試料의 抽出, 分配, 濃縮過程이 主된 損失의 經路로 推定된다.

이와 같은 傾向은 DNP, PFB誘導體의 方法에서도 類似하여 添加水準이 높을수록 回收率이 낮았고 玄米와 水稻體에서 보다 사과에서 높은 回收率을 나타냈다

한편, 誘導體 製造方法別 回收率의 標準偏差는 一般的으로 DNP가 TFA나 PFB 誘導體보다 낮아 試料反覆間의 誤差를 減少시킬 수 있었다. 誘導體製造方法에 따라 回收率의 標準偏差가 相異한 것은 gas chromatography分析時 TFA와 PFB誘導體는 column으로부터 迅速히 流出되어 試料로부터 混入된 不純物에 의한 干

Table 4. Recovery of six N-methylcarbamates from crops fortified at levels indicated by different derivatization methods

Carbamate	Fortified level ^{a)}	% Recovery								
		Brown rice			Rice straw			Apple		
		TFA	PFB	DNP	TFA	PFB	DNP	TFA	PFB	DNP
MIPC	1	83±7.7 ^{b)}	84±6.1	91±3.8	87±8.5	84±7.6	90±3.2	99±14.1	92±6.9	91±2.1
	2	79±8.1	80±5.2	87±5.2	83±9.8	91±6.8	88±4.2	96±14.1	88±6.5	88±3.2
XMC	1	81±5.6	82±5.4	91±3.9	86±8.7	85±5.9	92±2.9	96±8.1	89±3.9	93±1.2
	2	74±8.7	79±4.5	92±4.5	83±9.6	83±7.4	93±4.7	94±8.9	85±5.2	93±1.0
BPMC	1	91±9.5	90±7.1	93±4.1	86±8.6	91±6.8	90±4.9	96±9.1	88±7.1	92±2.9
	2	87±10.4	88±7.3	92±3.0	83±8.8	88±6.4	88±5.2	93±8.9	85±6.7	89±3.6
Propoxur	1	91±9.3	81±4.1	93±4.3	90±9.2	91±5.9	91±4.8	97±10.1	85±4.2	95±2.6
	2	88±8.1	76±3.4	94±3.1	90±9.8	87±7.2	88±3.7	94±11.1	82±3.1	94±2.9
Carbofuran	1	83±8.5	91±7.0	94±4.2	85±8.9	86±6.7	89±2.6	94±10.6	95±6.6	88±3.0
	2	79±8.2	90±6.4	92±4.4	80±8.7	83±7.3	81±5.4	87±15.3	96±6.4	86±2.7
Carbaryl	1	88±7.8	85±7.1	89±3.9	82±9.6	84±6.4	87±3.3	93±5.6	93±7.1	89±1.8
	2	85±7.2	82±6.7	85±3.7	79±8.6	78±7.1	80±4.2	91±4.1	87±6.8	86±1.9

a) Level 1; 0.01 ppm in TFA and PFB, 0.02 ppm in DNP derivatization

2; 0.1 ppm in TFA and PFB, 0.2 ppm in DNP derivatization

b) Standard error

涉으로 偏差가 높았던 것으로 보이며 DNP誘導體는 保持時間이 길기 때문에 回收率에 있어 不純物의 影響이 輕微하여 偏差가 낮았던 것으로 思料된다. 作物種類別 回收率의 偏差는 사과에 있어서의 TFA誘導體가 가장 높아 精製過程에서 分離除去되지 않은 低沸點의 不純物에 의한 干涉이 많았던 것으로 보이고 또한 回收率의 偏差가 가장 낮았던 것은 사과에 있어서의 DNP誘導體이었다.

以上の 結果를 綜合하면 N-methylcarbamate系 農藥의 殘留分析에 있어 diazo化에 의한 比色定量도 單一藥劑의 경우 그 分析이 可能하나 他藥劑가 共存하는 試料의 境遇에는 最大吸收波長이 carbaryl을 除外하고는 460nm內外이므로 比色法은 適用이 不可能할 것이다. 한편 ECD에의 感度を 增進시키기 위한 誘導體 製造方法에서는 感度和 分析의 迅速性面에서는 TFA나 PFB誘導體가 優秀하나 分析妨害物質에 의한 回收率의 變異가 높기 때문에 試料의 精製에 綿密한 注意가 必要하고 DNP誘導體에 의한 分析方法이 回收率의 偏差와 感度面에서 N-methylcarbamate의 殘留分析에 合理的인 方法임이 立證되었다.

要 約

N-Methylcarbamate系 農藥의 殘留分析法을 確立하

기 위하여 MIPC, XMC, BPMC, propoxur, carbofuran 및 carbaryl에 대하여 diazo化에 의한 比色定量과 N-trifluoroacetyl (TFA)化, pentafluorobenzyl ether (PFB)化 및 dinitrophenyl ether (DNP)化에 의한 誘導體의 gas chromatography (ECD)法을 比較檢討하였다.

1) N-Methylcarbamate의 diazo化에 의한 最大吸收波長은 MIPC, XMC, BPMC, propoxur, carbofuran 이 460 nm이었고 carbaryl은 510 nm이었다.

2) 比色法에 의한 carbamate의 玄米와 사과中 回收率은 各各 80~104%, 98~120%이었고, 50 g의 試料分析時 最大檢出限界는 0.03~0.05 ppm의 範圍이었다.

3) Gas chromatography에 의한 carbamate의 分析에서는 DNP<TFA<PEB誘導體의 順으로 ECD에 대한 感도가 높았고 保持時間은 TFA, PFB, DNP의 順으로 길었으며 TFA와 PFB에 의한 分析時는 精密한 精製過程이 必要하였다.

4) Gas chromatography에 의한 carbamate 誘導體의 作物別 回收率은 0.01~0.2 ppm添加時 玄米에서 74~94%, 水稻體에서 78~93%, 사과에서 82~99%의 範圍이었다고 檢出限界는 50 g의 試料分析時 TFA 0.01 ppm, PFB 0.005 ppm, DNP 0.01 ppm이었다.

參 考 文 獻

1. 金澤 純 (1978) : 農藥殘留分析における 誘導體を用いたガスクロマトグラフィ, 分析, **6**, 53.
2. Rangawani, J. R., Vijayashankar, Y. N., and Majumder, S. R. (1974): Colorimetric method for estimation of carbaryl and its residues on grains, *J. AOAC*, **57**, 592.
3. Rangawami, J. R., Vijayashankar, Y. N., and Prakash, S. R. (1976): A simple spectrophotometric method for the estimation of carbofuran residues, *J. AOAC*, **59**, 1276.
4. Lau, S. C. and Marxmiller, R. L. (1970): Residue determination of Landrin insecticide by fluoroacetylation and electron capture gas chromatography, *J. Agr. Food Chem.*, **20**, 413.
5. Suzuki, K., Nagayoshi, H., and Kashiwa, T. (1973): Systemic separation and identification of 13 carbamate pesticides in their mixtures, *Agr. Biol. Chem.*, **37**, 218.
6. Ueji, M. and Kanazawa, J. (1973): Method for the determination of carbamate insecticide residues, *Japan Anal.*, **22**, 16.
7. Seiber, J. N. (1972): N-perfluoroacetyl derivatives for methyl derivatives for methyl carbamate analysis by gas chromatography, *J. Agr. Food Chem.*, **20**, 443.
8. Boyack, G. A. and Zweig, B. In G. (ed) (1969): *Analytical methods for pesticides, plant growth regulators, and food additives*. Chapt. 8, Vol V. Academic Press New York.
9. Gutenman, W. H., Wagner, D. G., and Lisk, D. J. (1964): Gas chromatographic analysis of the fate of N-methyl-2, 3-substituted phenyl carbamate in the dairy cow, *J. Dairy Sci.*, **47**, 821.
10. Argauer, R. J. (1963): Rapid procedure for the chloroacetylation of microgram quantities of phenols and detection by electron capture gas chromatography, *Anal. Chem.*, **40**, 122.
11. Argauer, G. J. (1969): Determination of Banol and other carbamate pesticides after hydrolysis and acetylation, *J. Agr. Food Chem.*, **17**, 888.
12. Khalifa, S. and Mumma, R. O. (1972): Gas chromatographic separation of the aglycone metabolites of carbaryl, *J. Agr. Food Chem.*, **20**, 632.
13. Landowne, R. A. and Lipsky, S. R. (1963): The electron capture spectrometry of haloacetate: A means of detecting ultramicroquantities of sterols by gas chromatography, *Anal. Chem.*, **35**, 532.
14. Butler, L. I., and McDonough, L. M. (1968): Method of the determination of residues of carbamate insecticides by electron capture gas chromatography, *J. Agr. Food Chem.*, **16**, 403.
15. Butler, L. I., and McDonough, L. M. (1970): Specific GLC method for determining residues of carbaryl by electron capture detection after derivative formation, *J. AOAC*, **53**, 495.
16. Butler, L. I., and McDonough, L. M. (1971): Determination of residues of carbofuran and toxic metabolites by electron capture gas chromatography after derivative formation, *J. AOAC*, **54**, 1357.
17. Bowman, M. C. and Beroza, M. (1967): Determination of Niagara NIA-10242 and its phenol degradation product in corn, silage, and milk and determination of other carbamates by GLC of their thiophosphoryl derivatives, *J. AOAC*, **50**, 926.
18. Moye, H. A. (1973): Ethers of sulfonylchlorides as derivatives for the gas chromatographic analysis of carbamate pesticides, *Presented Amer. Chem. Soc. Meeting*, Dallas, Texas, Apr. 1973.
19. Bache, C. A., John, L. E. St., and Lisk, D. J. (1968): Gas chromatographic analysis of insensitive insecticide as their halomethyl dimethylsilyl derivatives, *Anal. Chem.*, **40**, 1241.
20. Cohen, I. C., Norcup, J., Ruzicka, J. H. A., and Wheals, B. B. (1969): Trace determination of phenols by gas chromatography as their 2, 4 dinitrophenyl ethers, *J. Chromatog.*, **44**, 251.
21. Cohen, I. C., Ruzicka, J. H. A., and Wheals, B. B. (1970): An electron capture gas chromatographic method for the determination of some carbamate insecticides as 2, 4-dinitrophenyl derivatives of their phenol moieties, *J. Chromatog.*, **49**, 215.
22. Holden, E. R. (1973): Gas chromatographic determination of residues of methylcarbamate insecticides in crops as their 2, 4-dinitrophenyl

- ether derivatives, *J. AOAC*, **56**, 713.
23. Seiber, J. N., Crosby, D. G., Fouda, H., and Soderquist, C. J. (1972): Ether derivatives for the determination of phenols and phenol-generating pesticides by electron capture gas chromatography, *J. Chromatog.*, **73**, 89.
24. Kawahara, T. and Kashiwa, T. (1968): Gas-liquid chromatography of phenyl N-methylcarbamates, *Japan Anal.*, **17**, 925
25. Stanley, C. W., Thornton, J. S., and Katague, D. B. (1972): Gas chromatographic method for residues of Baygon and metabolites in plant tissues, *J. Agr. Food Chem.*, **20**, 1265.
24. Kawahara, T. and Kashiwa, T. (1968): Gas-liquid