

土壤中 有機鹽素系 殺虫劑의 溶媒抽出法과 水蒸氣蒸溜法の 比較

沈 在 漢* · 徐 鎔 鐸* · 朴 魯 東*

(1983년 6월 5일 접수)

Comparison of Steam Distillation with Solvent Extraction Method in Determining Organochlorine Pesticide Residues in Soil

Jae-Han Shim*, Young-Tack Suh* and Ro-Dong Park*

Abstract

Principle of steam distillation has been successfully applied to the routine extraction of organochlorine pesticide residues from soil samples. Recovery of 8 organochlorine insecticides was found consistent and also comparable to that of conventional solvent extraction method. Recoveries of α -BHC and heptachlor was, however, rather poor at 47 and 45% respectively. The steam distillation method offers added advantages such as economy in time and costly solvents.

1. 序 論

土壤中 有機鹽素系 殺虫劑의 抽出, 精製 그리고 分析은 "state of the art"라는 表現⁽¹⁾이 말해주듯이 까다롭고도 多樣하다. 그 理想的 方法을 樹立하기 위해 많은 努力을 傾注해왔으나 抽出效率에 關한 限 아직 도 미흡한 實情이다⁽²⁾.

土壤中 有機鹽素系 殘留分의 抽出效率은 試料採取 方法, 抽出裝置와 操作, 使用한 溶媒系, 抽出時間, 土壤 因子(土壤의 形態, 水分含量, 溫度, 微生物), 殺虫劑 因子(化合物의 構造와 性質)等의 複合的 要因들에 依해 달라진다⁽³⁻⁶⁾. 單一溶媒 또는 混合溶媒系를 使用한 tumbling, blending, shaking, soxhlet extraction, ultrasound, homogenizing 等과 같은 方法⁽⁷⁻¹¹⁾이 土壤試料로부터 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留分을 抽出하는데 主로 利用돼왔다.

이 外에도 sweep co-distillation 法^(12,13), 水蒸氣蒸溜-

溶媒抽出 混合法⁽¹⁴⁾, 水蒸氣蒸溜法^(15,16)이 試圖되었다. Saha⁽¹⁷⁾는 土壤으로부터 有機鹽素系 農藥殘留分 分析 法의 몇가지를 比較實驗하여 溶媒別 抽出效率과 抽出 方法의 影響을 論議한 바 있다.

本 實驗은 一般적으로 使用되는 溶媒抽出法이 안고 있는 實驗에 要求되는 많은 溶媒, 實驗器具, 吸着劑 및 複雜한 精製過程을 거처야 하므로 이를 줄일 수 있는 方法을 찾고자 하였다. 水蒸氣蒸溜法은 이러한 目的에 부합되는 魅力的인 한 方法으로 생각되어 一般적으로 使用되는 溶媒抽出方法과 比較하였다. Kjeldahl 蒸溜裝置를 利用한 水蒸氣蒸溜法은 그 操作이 簡單하고 溶媒를 줄일 수 있을뿐만 아니라 精製를 一部 兼한 抽出法으로 그 回收率에 있어서도 溶媒抽出法과 對等한 結果를 보여주었다.

II. 材料 및 方法

1. 試 藥

*全南大學校 農科大學 農化學科(College of Agriculture, Chonnam National University, Gwangju, Korea)

有機溶媒(和光純藥 또는 關東化學製品, EP級)는 모두 再蒸溜하여 使用하였다. 精製된 各 溶媒를 20배로 濃縮하고 5 μ l 를 分析條件의 GLC 에 注入하여 純度を 確認하였다.

Florisol(60~80 mesh)은 美國 Floridin 社 製品으로 130°C 에서 24時間以上 活性化시켜 使用하였으며 農藥 標準品은 和光純藥(日本)에서 구입하였다.

2. 機 器

- (1) Shimadzu 4BM Gas Liquid Chromatograph
- (2) 減壓濃縮裝置
- (3) 濾過 및 精製用 22(id)×300 mm glass column.
- (4) 120~140 rpm 往復振盪機
- (5) 500 ml 와 1 l 容量의 分液濾斗
- (6) 증류장치

3. 方 法

Kjeldahl flask(300 ml 用)에 土壤 20.0 g 을 달아놓고 증류장치(Fig. 1)에서 水蒸氣蒸溜시켰다. 500 ml 를 流出해 내는데 約 1時間이 걸리도록 heating mantle 을 調整하였으며 冷却이 充分히 되도록 하였다. 冷却管內 壁을 acetone 10 ml 로 씻어준 後 1 l 容量의 分液濾斗에 이를 붓고 30 ml 의 n-hexane 을 加하여 2分間 격렬히 흔들고 靜置한 后 下層液을 다시 20 ml 의 n-hexane 으

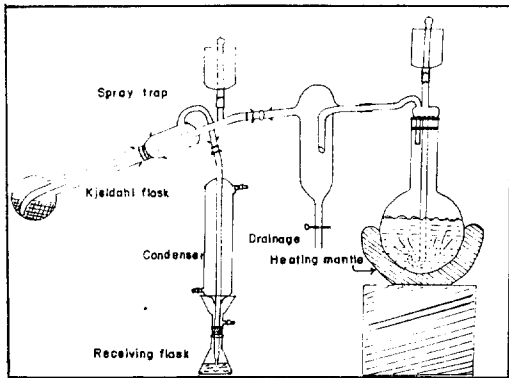


Fig. 1. Apparatus for the distillation and extraction of pesticides

로 抽出하여 hexane 層을 모은 다음 無水 Na₂SO₄ 로 乾燥시켰다. 이를 水浴槽上(40°C)에서 5 ml 로 減壓濃縮시키고 더 以上の 精製없이 GLC 에 注入하였다. 또한 比較實驗으로 前報(18)에 準하여 溶媒抽出實驗을 遂行하였다.

GLC 分析은 Table 1과 같은 條件에서 遂行하였으며 各 化合物은 peak 높이를 基準으로 作成한 檢量曲線에서 定量하였다. 1.5% OV-17 column 과 5% QF-1

Table 1. GLC operating parameters for the analysis of organochlorine pesticide residues

Column: 10 ft.×1/8 in. o.d. glass column packed with 1.5% OV-17, 3% OV-1 and 3% QF-1 on chromosorb W, HP(80~100 mesh)
Detector: electron capture detector (ECD)
Temperature: injection port & column oven; 200°C detector oven; 250°C
Gas flow rate: N ₂ , 40 ml/min.
Injection volume: 5 μ l
Sensitivity: 4.0×10 ⁻¹⁰ afs & 8.0×10 ⁻¹⁰ afs (for recovery)
Chart speed: 5 mm/min

column 은 定量用으로, 3% OV-1 column 은 確認用으로 使用하였다.

Ⅲ. 結果 및 考察

1. 水蒸氣蒸溜法에 依한 土壤中 有機鹽素劑의 回收率

水蒸氣蒸溜法을 써서 土壤中 有機鹽素系 殺虫劑의 回收率을 2反復으로 測定한 結果는 Table 2와 같다. Table 2에 보인 水準대로 各 化合物의 混合溶液을 만들고 이를 土壤 10.0 g 또는 20.0 g 에 混合하고 溶媒를 날려보낸 다음 하룻밤 室溫에 放置하였다가 抽出, 分析하였다. 이때 土壤은 n-hexane/acetone(1:1)混合溶媒와 copper powder 를 土壤 20.0 g 당 1.0 g 의 比率로 섞어 抽出시켜 blank 土壤임을 實驗條件과 同一한 條件의 chromatogram 上에서 確認한 土壤을 使用하였다. Spiking level 과 試料土壤의 量은 回收率에 뚜렷한 影響을 미치지 않는 것으로 보였다. 實驗에 使用한 農藥은 모두 8種이 있으나 6種 化合物만이 平均 70% 以上の 回收率을 보였으며 나머지 2化合物 α -BHC 와 heptachlor epoxide 은 50% 以下의 값을 보였다. DDT 同族體들은 낮은 蒸氣壓에도 불구하고 높은 回收率을 보였으며 특히 蒸氣壓이 높은 α -BHC 의 回收率은 47%에 불과하였다. 蒸氣壓이 比較의 높은 편인 γ -BHC 와 heptachlor 는 처음 100 ml 에 50% 以上이 抽出, 回收된 點에 미루어 볼 때 α -BHC 와 heptachlor epoxide 의 낮은 回收率은 빠른 蒸溜速度(500 ml/hr.)와 不充分한 冷却에 基因했을 可能性을 排除할 수 없었다(Table 3). α -BHC 와 heptachlor epoxide 의 回收率은 溶媒抽出法에 依한 그것의 절반에 해당하는 것이다(Table 2). 이들 殘留化合物의 抽出에 土壤因子의 影響도 크게 作用하리라고 생각되었으나 이 點에 對해서는 더 以上 追

Table 2. Comparison of recovery of organochlorine pesticides from soil

Pesticides	Spiking levels (ppm)		Recovery (%) ³⁾		Spiking levels (ppm)		Recovery (%) ⁴⁾	
	SDM ¹⁾	SEM ²⁾	SDM	SEM	SDM	SEM	SDM	SEM
α -BHC	0.01	0.01	47	72				
γ -BHC	0.01	0.01	81	79	0.005	0.005	94	83
	0.2	0.1	82	87	0.1	0.05	88	85
Heptachlor	0.01	0.01	69	78	0.005	0.005	79	72
	0.2	0.1	72	80	0.1	0.05	75	79
Heptachlor epoxide	0.02	0.02	45	78				
p,p'-DDE	0.02	0.02	91	80	0.01	0.01	92	81
	0.4	0.2	92	83	0.2	0.1	102	85
Dieldrin	0.02	0.02	93	94	0.01	0.01	93	76
	0.4	0.2	76	85	0.2	0.1	85	88
p,p'-DDD	0.03	0.03	100	82	0.015	0.015	89	89
	0.6	0.3	100	87	0.3	0.15	82	80
p,p'-DDT	0.04	0.04	102	99	0.02	0.02	91	98
	0.8	0.4	100	103	0.4	0.2	80	100
Average			82	85			88	85

1) steam distillation method

2) solvent extraction method

3) weight of soil: 10 g

4) weight of soil: 20 g

Table 3. Recovery of pesticides from fortified soil as affected as a function of distillate volume¹⁾ (weight of soil: 20 g)

Volumes of Distillate (ml)	Recovery (%) ²⁾					
	γ -BHC	Heptachlor	p,p'-DDE	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT
100	57	58	20	36	21	24
200	71	68	57	66	54	62
300	80	71	84	75	76	80
400	82	72	87	81	89	89
500	85	74	90	87	95	97

1) spiking levels: 0.5 ppm for γ -BHC and heptachlor, 1.0 ppm for p,p'-DDE and dieldrin, 1.5 ppm for p,p'-DDD and 2.0 ppm for p,p'-DDT respectively

2) average of duplicate analyses

求하지 않았다.

水蒸氣蒸溜에 있어서는 蒸溜의 速度와 凝縮液量이 重要한 因子로 나타났다. 수도물을 冷却水로 使用할 경우 本實驗條件에서 α -BHC와 heptachlor epoxide의 回收率이 비록 낮았지만 1時間當 500 ml의 蒸溜速度로 調節하는 것이 바람직하였다. 適切な 蒸溜液의 量을 決定하기 위해서 Table 3에 보인 바와 같이 蒸溜液을 分割하였다. 그 結果 400 ml를 받으면 70%以上の 回收率이 保障되었다. 本實驗에서는 500 ml까지 蒸溜해내는 것을 標準으로 삼았다. 土壤 20.0 g에 0.5~2.0 ppm

의 農藥을 加하여 回收率을 測定했을 때도 Table 2에 나타난 水準인 74%以上の 回收率을 보였다 (Table 3).

6種化合物의 全體 平均 回收率은 溶媒抽出法이 土壤 試料 10.0, 20.0 g에 對해 各各 86, 85%인데 水증기 蒸溜法으로서는 各各 88, 88%로 溶媒抽出法과 對等한 回收率을 보였다.

2. 水蒸氣蒸溜法과 溶媒抽出法에 依한 土壤中 有機鹽素系 殺虫劑의 定量과 比較

위와같은 回收率實驗으로 水蒸氣蒸溜法에 依한 抽出

Table 4. Comparison of organochlorine pesticide residue levels in soil* by steam distillation method(A) with those by solvent extraction method(B)

Sample No.		Residue levels (ppm)						Total
		r-BHC	Heptachlor	p,p'-DDE	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT	
1	A	0.001	0.006	—**	—	0.066	0.015	0.088
	B	0.002	0.006	T***	—	0.060	0.015	0.083
2	A	0.050	0.003	—	0.070	1.350	0.020	1.493
	B	0.055	0.005	—	0.100	1.200	0.025	1.385
3	A	T	0.003	—	T	—	0.072	0.075
	B	0.001	0.001	—	T	—	0.078	0.080
4	A	0.001	0.100	—	—	—	0.640	0.741
	B	0.003	0.110	0.001	T	0.003	0.550	0.667
5	A	T	0.006	—	T	0.003	T	0.009
	B	—	0.008	—	T	0.001	0.003	0.012
6	A	T	0.006	0.006	0.054	0.150	0.120	0.336
	B	0.001	0.003	0.005	0.030	0.150	0.110	0.299
7	A	0.003	0.003	0.004	0.004	0.450	0.024	0.488
	B	0.003	0.003	0.003	0.008	0.350	0.030	0.397
8	A	0.001	0.034	—	—	—	0.012	0.047
	B	0.001	0.036	—	T	0.002	0.018	0.057
9	A	0.002	0.026	—	—	0.012	0.016	0.056
	B	0.002	0.020	—	—	0.008	0.015	0.045
10	A	0.001	0.003	T	0.002	0.480	0.028	0.514
	B	0.002	0.002	T	T	0.200	0.020	0.224
11	A	T	0.001	T	—	—	0.004	0.005
	B	0.002	0.002	T	—	—	0.005	0.009
12	A	0.022	—	0.004	0.020	0.135	0.120	0.301
	B	0.020	—	0.004	0.020	0.150	0.150	0.344
13	A	0.001	0.001	—	0.004	0.003	0.008	0.017
	B	0.002	0.002	—	0.002	0.003	0.005	0.014
14	A	0.002	0.003	0.006	0.004	—	0.028	0.043
	B	0.005	0.001	0.005	0.001	0.001	0.020	0.033
15	A	0.003	0.001	0.010	0.004	—	0.380	0.398
	B	0.004	0.001	0.011	0.005	—	0.350	0.371
Av.	A	0.006	0.013	0.002	0.011	0.177	0.099	0.308
	B	0.007	0.013	0.002	0.011	0.142	0.093	0.268

*on dry weight basis

**not detected

***trace(<0.001 ppm)

과 部分的 精製過程은 土壤中の 有機鹽素系 殺虫劑 殘留分の 日常的 定量法으로 사용이 可能함을 알게 되었다.

Table 4에는 本方法을 써서 얻은 結果와 通常적으로 使用하는 溶媒抽出法에 依한 結果가 比較되어 있다. 試料番號 1~7은 plastic film house(고추, 상치, 오이栽培) 土壤이며, 8~10은 밭(주로 양파, 가지 栽培), 11~15는 果樹園(배, 포도) 土壤이다. 많은 數의 多樣한 土壤試料를 대상으로 실험을 수행하지는 못하였으나 두 方法에서 얻은 結果는 아주 잘 一致하였다.

以上の 實驗結果 本實驗의 水蒸氣蒸溜 抽出法은 溶媒抽出法과 對等한 結果를 나타냈어 確認되었다. 더우기 操作이 單純하며 有機溶媒의 所要가 적은 點은 溶媒抽

出法보다 有利한 것으로 指摘할 수 있으며 경우에 따라서는 精製過程을 省略할 수 있는 잇점도 있었다.

IV. 要 約

土壤中에서 有機鹽素系 殺虫劑 殘留分 分析을 爲한 보다 單純하고 效率的인 方法의 하나로 水蒸氣蒸溜法을 利用한 抽出過程을 導入하여 溶媒抽出法과 比較 檢討하였다.

供試한 8種의 農藥 가운데 α -BHC 와 heptachlor epoxide 의 回收率은 水증기 증류법으로 각각 47, 45%였으나 나머지 6種의 회수율은 平均 88%로 總래의 溶媒抽出法의 回收率 86%와 對等하였다. 耕作地 土壤 15

點의 分析結果도 既存의 溶媒抽出法으로 抽出하여 定量한 값과 一致하였다.

本方法은 操作이 單純하고 溶媒가 節約되며 경우에 따라서는 精製過程을 省略할 수 있는 잇점이 있었다.

References

1. Woolson, E. A. (1974): Extraction of chlorinated hydrocarbon insecticides from soil: Collaborative study, *J. AOAC.*, **57**, 604.
2. Suzuki, M., Yamato, Y., and Watanabe, T. (1973): Multiple organochlorine pesticide residues in Japan, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **10**, 145.
3. Edwards, C. A. (1966): Insecticide residues in soils, *Residue Review*, **13**, 83.
4. 湯嶋側, 桐谷圭治, 金澤純 (1974): 有機鹽素系 殺虫劑による 環境의 汚染, 生態系と農藥, 42.
5. 鐵塚昭三 (1978): 土壤環境中における 農藥의 殘留·分解, 微生物の生態, 65.
6. Harris, C. R. (1972): Factors influencing the effectiveness of soil insecticides, *Annual Review Entomol.*, **17**, 177.
7. Duffy, J. R., and Wong, N. (1967): Residues of organochlorine Insecticides and their metabolites in soils in the Atlantic provinces of Canada, *J. Agr. Food Chem.*, **15**, 457.
8. Saha, J. H., Craig, C. H., and Janzen, W. K. (1968): Organochlorine insecticide residues in agricultural soil and legume crops of Northeastern Saskatchewan, *J. Agr. Food Chem.*, **16**, 617.
9. Williams, I. H. (1968): Note on the effect of water on Soxhlet extraction of some organochlorine insecticides from soil and comparison of this method with three others, *J. AOAC*, **51**, 715.
10. Chiba, M. (1970): Factors affecting the extraction of organochlorine insecticides from soil, *Residue Review*, **30**, 63.
11. Kapoor, S. K., Chawla, R. P. and Kalra, R. L. (1981): Simplified method for estimation of DDT and hexachlorocyclohexane residues in milk, *J. AOAC*, **64**, 14.
12. Storherr, R. W., and Watts, R. R. (1965): A sweep co-distillation cleanup method for organophosphate pesticides: I. Recoveries from fortified crops, *J. AOAC*, **48**, 1154.
13. Gunther, F. A., Blinn, R. C. and Ott, D. E. (1966): Forced volatilization cleanup for gas chromatographic assay of pesticide residues, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **1**, 237.
14. Teranishi, R., Murphy, L., and Mon, T. R. (1977): Steam distillation-solvent extraction recovery of volatiles from fats and oils, *J. Agr. Food Chem.*, **25**, 464.
15. 能勢和夫 (1970): 殘留分析의 ための 水蒸氣蒸溜法, 農藥生産技術, **22**, 49.
16. 文永熙, 鐵塚昭三 (1981): 各種農藥의 土壤殘留分析의 ための 水蒸氣蒸溜法의 檢討, 發表要旨
17. Saha, J.G. (1971): Comparison of several methods for extracting chlordane residues from the soil, *J. AOAC*, **54**, 170.
18. 徐鎔澤, 朴魯東, 沈在漢 (1982): 光州근교 耕作地土壤의 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留水準, 韓國環境農學會誌, **1**, 83.