

기체-액체 크로마토그래피에 의한 잔류 유기염소제 농약들의 동시 분석에 관한 연구 (제 2 보). GLC 에 의한 농약의 정량

金宅濟[†] · 朴松子 · 金榮相^{*}
한국과학기술원 화학분석실
^{*}고려대학교 문리대학 화학과
(1985. 2. 27 접수)

Studies on the Simultaneous Analysis of Organochlorine Pesticide Residues by Gas-Liquid Chromatography (II). Determination of Pesticides by GLC

Taek-Jae Kim[†], Song-Ja Park, and Young-Sang Kim^{*}

Chemical Analysis Lab., Korea Advanced Institute of Science and
Technology, P.O. Box 131, Dong Dae Mun, Seoul 131, Korea

^{*}Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 320, Korea

(Received February 27, 1985)

요 약. 농산물에 잔류되어 있는 16종의 유기염소제 농약들을 추출하여 cleanup 한 것을 기체-액체 크로마토그래피법으로 분리, 정량하였다. 5% QF-1 경지상의 분리관을 주로 사용하였으며 3% OV-17 관과 2.5% DC-200/2.5% QF-1 혼합관을 보조적으로 사용하였다. ⁶³Ni electron capture detector를 사용하여 각 농약 성분을 검출하였다. 대부분의 농약에 대한 감응곡선은 직선성을 나타냈고 일부는 약간 휘었으나 정량에는 별 지장을 주지 않았다. 16종의 농약을 13종의 농산물에 대하여 분석한 결과 대부분은 85% 이상의 평균회수율을 보였으며 각 5회 분석결과에 대한 상대평균편차는 12.1% 이하로서 AOAC에서 정한 기준을 만족하였다.

ABSTRACT. Sixteen organochlorine pesticides extracted out from the crops and cleaned by solvent-solvent partitioning and Florisil column chromatography were determined by gas-liquid chromatography. The majority of the pesticides were well separated by being eluted through 5% QF-1 column and some of them through 3% OV-17 column and 2.5% DC-200/2.5% QF-1 column, and the eluted pesticides were detected by ⁶³Ni electron capture detector. The linear calibration curves were obtained for the most of pesticides while some curves were slightly deviated from the linearity. In the determination of 16 pesticides added to thirteen kinds of crops, the recoveries were showed over 85% for the most cases and the relative standard deviations of 5 analyses were less than 12.1%. The results were within the criteria of the AOAC method.

1. 서 론

여러가지 농산물에 잔류되어 있는 유기염소제 농약들을 동시에 추출해서 불순물들을 제거하는 앞의 논문¹에 이어서 본 연구에서는 이들 16종의

농약을 기체-액체 크로마토그래피 (GLC)에 의하여 정량하는 방법에 대한 검토를 하고자 한다.

GLC에 의한 잔류농약들의 분석에 관한 연구가 많은 사람들에 의하여 수행되어 왔다.²⁻¹⁴ 이들 연구중에는 몇 가지의 농약을 대상으로 하여

분석하는 방법^{2~4, 7, 13}과 잔류농약의 추출과 cleanup 효율을 평가하기 위하여 GLC를 이용하는 연구^{5, 6}가 포함된다. 비교적 많은 수의 농약을 분석대상으로 삼아서 동시에 조직적으로 정량하는 연구^{8, 9, 11, 12}는 많지 못한 실정이다.

Thompson 등⁸은 10% DC-200, 3% OV-1, 5% QF-1, 3% DEGS, 2% OV-1/3% QF-1, 4% SE-30/6% QF-1, 5% DC-200/7.5% QF-1, 1.5% OV-17/1.95% QF-1 등의 정지상을 사용한 분리관으로 CDAA 등 50여종의 농약에 대한 크로마토그램을 얻어서 머무름시간을 비교하여 성분들의 분리를 검토하였고, 그 후 Thompson 등⁹은 5% OV-210, 10% DC-200, 4% SE-30/6% QF-1, 1.5% OV-17/1.95% Q-1, 5% DC-200/7.5% QF-1 등을 80-100메쉬 Chromosorb W에 처리한 관과 1.6% OV-17/6.4% OV-210, 10% OV-210, 4% SE-30/6% OV-210, 1.5% OV-17/1.95% OV-210 등을 100-120 메쉬의 Gaschrom Q에 처리한 관을 사용하여 51종의 농약에 대한 머무름시간을 aldrin을 기준으로 한 비로 구하여 이들 분석에 도움이 되도록 하였다.

Ambrus 등¹¹은 OV-22, SE-30, OV-101, SP 2401/Sp 2250 및 NPGS 등의 정지상을 사용한 분리관으로 115종의 농약에 대한 상대적인 머무름시간을 구하여 상호분리 가능한 조건을 찾았고, 감자와 복숭아에 잔류된 농약들을 분석하기 위한 조건, 회수율, 검출한계들을 구하여 보고하였다. Oller 등¹²은 16종의 농약을 농산물로부터 추출하는 과정과 cleanup, 정량법 등에 대하여 기술하였으며 몇가지 농약에 대해서는 고성능액체 크로마토그래피법으로 분석하였다. AOA C¹³에서도 잔류농약 분석에 관한 일반적인 과정을 기술하고 있다.

본 연구에서는 이상의 연구결과들을 참고하여 16종의 유기염소계 농약을 동시에 정량하기 위한 적당한 정지상을 선택하고 감도가 좋으면서 선택성을 갖는 검출기를 찾으려고 한다. 아울러 얻은 적당한 실험조건을 이용하여 곡물, 과실, 채소, 감자류 등에 가해진 16종의 농약에 대한 회수율, 분석결과의 상대표준편차 및 검출한계

등을 구하여 실제분석에 응용하는데 기초가 되도록 하고자 한다.

2. 실험

기기. 사용한 기체 크로마토그래프는 Varian Aerograph series 2,700에 ⁶³Ni electron capture detector (ECD)와 1mv 기록계를 부착한 것이다. 분리관은 다음과 같이 만들어 사용하였다.

- (1) QF-1 관 : Chromosorb WA/W DMCS(100-120 메쉬)에 QF-1을 무게비 5%되게 slurry 방법으로 피복한 충전물을 만들고 6'×1/8" o.d.의 유리관에 채워서 230°C의 오븐에서 48시간 동안 조건을 조절한다.
- (2) OV-17 관 : Chromosorb WA/W DMCS(60-80 메쉬)에 OV-17을 3%되게 slurry 방법으로 피복한 충전물을 만들고 6'×1/4" o.d.의 유리관에 채워서 230°C의 오븐에서 48시간동안 조건을 조절한다.
- (3) DC-200/QF-1 관 : Varaport-30(80-100 메쉬)에 DC-200과 QF-1를 각각 2.5%씩 되게 slurry 방법으로 피복한 충전물을 만들고 6'×1/4" o.d. 유리관에 채워서 앞의 것들과 같이 230°C의 오븐에서 48시간동안 조건을 조절한다.

실험 과정. 앞의 논문¹에서 보고한 방법으로 농산물로부터 추출하고 cleanup 한 농약찌꺼기를 이용하여 GLC로 정량하였다. 즉, 오염되지 않은 농산물 시료 25g에 물 30ml와 진한 H₃PO₄(85%) 0.3ml를 가한 다음, 표준농약을 각각 5.0 μg씩 첨가하여 흔들어 주면서 방치해 둔다. 이 시료에 acetone 100ml를 가하여 균일하게 갈아준다. 이를 여과한 거른액에 포화 NaCl 용액 10ml와 물 100ml를 가하여 petroleum ether로 농약 성분을 추출해 낸다. 추출액에 무수 Na₂SO₄를 가하여 흔들어준 다음, 여과하고 거른액을 증발건고시킨다. 이 증발 찌꺼기를 ethylether-petroleum ether(6:94)의 용리액에 녹인 다음 650°C로 활성화시킨 Florisil 관에 통과시켜 cleanup 한다. 이때 처음은 ethylether-petroleum ether 용매 100ml로 용출시키고 다시 acetone 100ml로 용출시켜 받아서 이들 용매를 각각 증발시켜 찌꺼기를

얻는다.

Cleanup 하여 얻은 찌꺼기에 *n*-hexane 10ml 를 정확히 가하여 녹인 다음, 이를 GLC에 주입하여 각 농약의 함량을 정량하였다. 기기 작동 조건은 주입구 온도를 230°C, 검출기온도를 250°C로 유지시키며 운반 기체인 질소의 유속을 30ml/min로 하고 기록계의 속도를 50cm/hr 되게 하였다. 분리관으로 5% QF-1, 3% OV-17, 2.5% DC-200/2.5% QF-1관을 사용할 때 오븐의 온도를 각각 170°C, 215°C, 170°C로 유지시켰다.

표준용액은 미국 환경보호청에서 제공받은 16종의 유기염소제농약을 *n*-hexane에 10mg씩 녹여 100ml 되게 정확히 만들어 100µg/ml의 정확한 농도를 갖게 하였다. 이 용액을 다시 *n*-hexane으로 묽혀서 0.10, 0.20, 0.30 및 0.50µg/ml의 농도가 되도록 하여 표준검정곡선을 작성하는데 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

정지상의 선택 및 EC 검출기. 잔류 농약의 분석에 널리 사용되고 있는 액체상 중에서 OV-17, QF-1 및 DC-200/QF-1에 의한 16종의 유기염소제 농약에 대한 분리정도를 조사하였다. 즉, *n*-hexane 용액에서 각 농약의 농도가 0.50µg/ml 되게 표준용액을 만들어 3µl를 취하여 GLC에 주입시켜 실험에서 주어진 조건으로 크로마토그램을 얻었다(Fig. 1).

QF-1관으로 얻은 크로마토그램에서 보면 β-BHC와 aldrin은 완전히 겹친 한 개의 봉우리로 나타나고 α-BHC와 heptachlor, daconil과 *o,p'*-DDD 및 *o,p'*-DDT, 그리고 *m,p'*-DDD와 endrin은 부분적으로 분리된 봉우리를 보여주고 있다. OV-17에서는 aldrin과 daconil, *p,p'*-DDE와 dieldrin, *o,p'*-DDT와 *p,p'*-DDD, 그리고

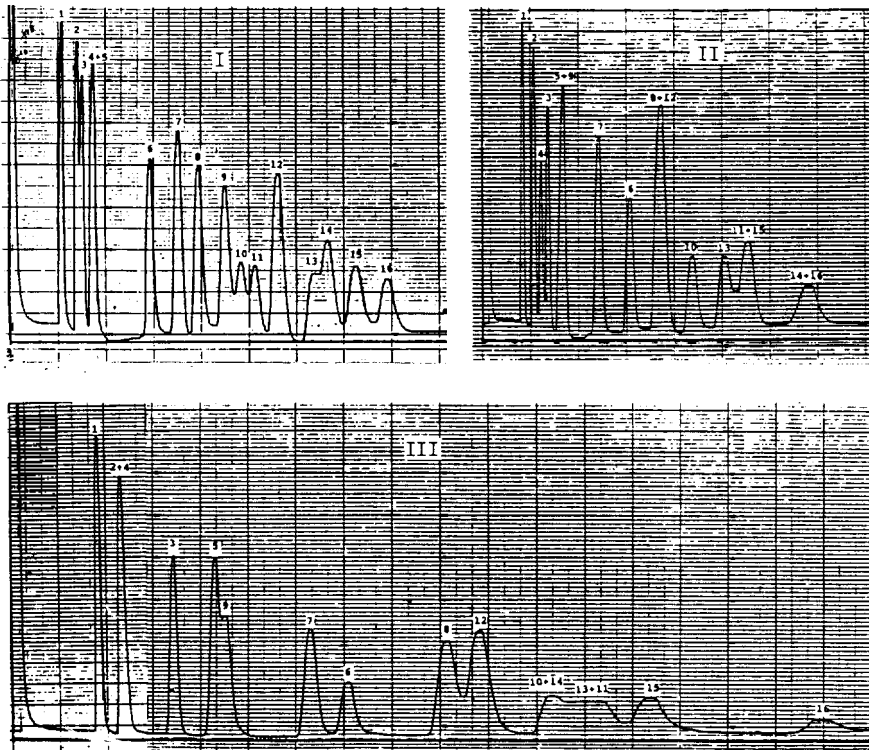


Fig. 1. Chromatograms of organochlorine pesticides by ^{63}Ni electron capture detector. Column: I; 5% QF-1, II; 3% OV-17, III; 2.5% DC-200/2.5% QF-1. Pesticides: 1; α -BHC, 2; γ -BHC, 3; heptachlor, 4; β -BHC, 5; aldrin, 6; *o,p'*-DDE, 7; heptachlor epoxide, 8; *p,p'*-DDE, 9; daconil, 10; *o,p'*-DDD, 11; *o,p'*-DDT, 12; dieldrin, 13; *m,p'*-DDD, 14; endrin, 15; *p,p'*-DDD, 16; *p,p'*-DDT.

Table 1. Relative retention times of organochlorine pesticides on 3 GLC columns

Pesticide	(unit: min.)			
	Column	Condition ^a		
		I	II	III
α -BHC		0.59	0.56	0.42
γ -BHC		0.80	0.67	0.55
Heptachlor		0.85	0.81	0.80
β -BHC		1.00	0.73	0.55
Aldrin		1.00	1.00	1.00
<i>o, p'</i> -DDE		1.67	1.85	1.64
Heptachlor epoxide		1.93	1.46	1.45
<i>p, p'</i> -DDE		2.20	2.21	2.12
Daconil		2.48	0.96	1.05
<i>o, p'</i> -DDD		2.67	2.26	2.61
<i>o, p'</i> -DDT		2.85	3.27	2.82
Dieldrin		3.11	2.21	2.27
<i>m, p'</i> -DDD		3.56	3.00	2.82
Endrin		3.69	4.02	2.61
<i>p, p'</i> -DDD		4.00	3.27	3.09
<i>p, p'</i> -DDT		4.35	4.02	3.91
Aldrine		5.40	5.20	13.20

^aI: 5% QF-1 column, II: 3% OV-17, II: 2.5% DC-200/2.5% QF-1.

endrin 과 *p, p'*-DDD 간에는 각각 겹친 봉우리를 보여준다. DC-200/QF-1 의 혼합액상관에서는 α - 및 β -BHC, 그리고 *o, p'*-DDD, endrin, *m, p'*-DDD 및 *o, p'*-DDT 는 완전히 분리되지 않았으며 aldrin 과 daconil, *p, p'*-DDE 와 dieldrin 간에서는 부분적으로 분리된 봉우리를 보여 준다.

좀 더 자세한 봉우리들의 분리정도를 보기 위하여 세가지 크로마토그램으로 부터 aldrin 을 기준으로 한 상대적인 머무름시간을 계산하였다 (Table 1). 이 데이터들은 유기염소제농약에 대한 다른 액체상의 선택이나 분리능을 예상하는데 기초 자료로 이용된다. 또, 다른 농약을 선별 시험하는데 있어서 특정한 농약의 머무름 시간이 다른 액체상을 사용함으로써 더 확실하게 확인되게 하는 정보를 제공한다.

16종의 유기염소제 농약의 농도에 따른 ⁶³Ni electron capture detector 의 감응을 Fig. 2에서 보여주고 있다. Endrin, *p, p'*-DDD, *m, p'*-DDD, daconil, *o, p'*-DDE, *o, p'*-DDT 및 *p, p'*-DDT 는 0.10-0.50 μ g/ml 의 농도 범위에서 농도에 대한 봉우리 면적의 곡선이 직선이 아니고 봉우리 면적 측 쪽으로 볼록한 모양을 보여주고 있는데

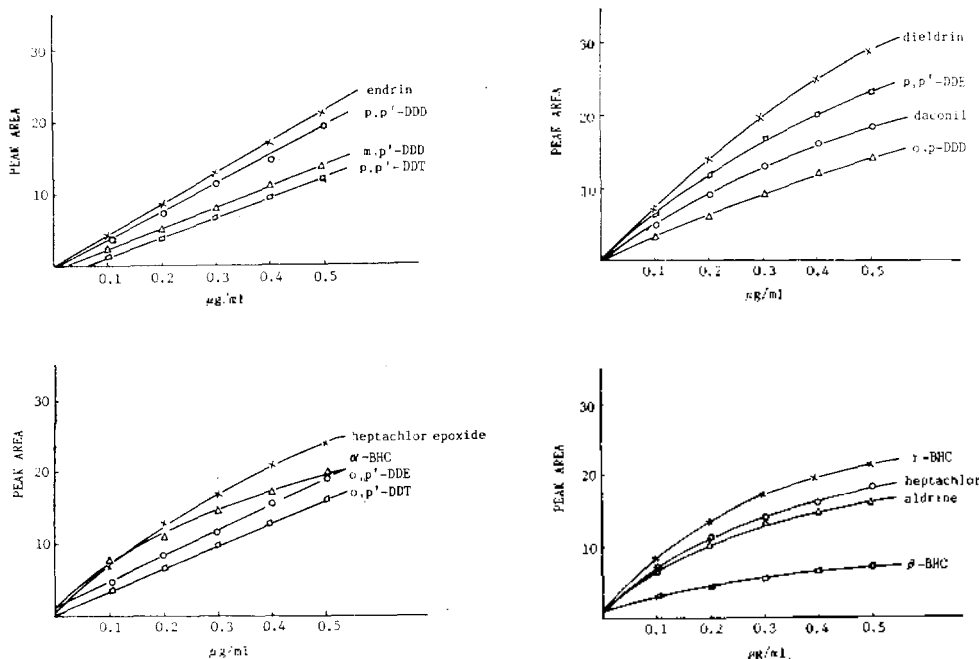


Fig. 2 Response curves of various pesticides for ⁶³Ni electron capture detector.

Table 2. Recoveries and detection limits of organochlorine pesticides added to crops

Pesticide	Added (ppm)	No of analyses	Detection limit (ppm)	Rice		Glutinous Rice		Barley Rice		Wheat Flour		Apple		Pear		Orange		Persimmon		Radish		Spinach		Chinese Cabbage		Sweet potato		Potato	
				I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
				α -BHC	0.20	5	0.01	98	0.6	97	3.0	98	2.6	99	1.1	98	0.9	97	1.1	98	1.0	97	1.2	99	0.3	96	0.4	97	0.8
γ -BHC	0.20	5	0.01	98	1.1	97	4.1	97	3.1	100	1.9	97	0.5	96	2.0	97	1.4	98	1.2	99	0.8	97	0.2	95	1.4	93	0.5	95	2.6
Heptachlor	0.20	5	0.01	98	1.0	96	4.7	97	3.7	100	1.6	97	0.9	96	2.6	96	2.3	97	1.7	98	1.2	100	2.1	95	2.2	92	0.3	94	2.8
β -BHC	0.20	5	0.01	97	0.4	97	5.4	96	3.6	102	2.1	96	0.8	95	2.9	96	1.8	98	2.0	99	0.9	96	0.6	95	1.8	92	0.4	95	1.7
Aldrin	0.20	5	0.01	96	3.2	97	4.2	95	2.1	100	2.7	96	1.0	95	3.3	97	2.2	97	2.3	98	1.2	97	2.2	95	1.6	92	1.4	95	2.3
<i>o,p'</i> -DDE	0.20	5	0.02	96	2.2	87	7.7	95	4.7	99	3.3	95	2.0	93	3.8	94	2.0	97	3.0	96	2.5	96	1.7	93	3.8	90	0	92	2.2
Heptachlor epoxide	0.20	5	0.02	96	1.4	04	0.7	96	3.6	99	2.4	93	1.9	94	2.6	95	1.6	97	2.4	1.2	95	1.2	94	4.1	89	0.9	92	2.8	
<i>p,p'</i> -DDE	0.20	5	0.02	95	2.2	86	7.0	96	3.6	96	3.9	94	5.5	94	2.2	94	1.1	97	2.8	06	1.4	95	1.5	92	4.1	89	0.9	90	4.1
Daconil	0.20	5	0.03	86	3.4	87	2.0	81	2.4	83	5.6	92	2.8	84	3.6	85	2.1	91	5.4	95	2.3	73	8.5	83	4.3	86	7.6	97	2.7
<i>o,p'</i> -DDD	0.20	5	0.04	105	4.3	98	8.3	111	6.2	109	2.8	109	4.0	105	5.8	107	3.7	115	4.5	109	3.4	99	1.7	101	6.9	100	0.2	99	4.3
<i>o,p'</i> -DDT	0.20	5	0.04	102	1.8	101	2.1	111	7.0	113	7.4	105	6.9	103	5.0	104	3.6	110	4.4	105	3.3	91	3.0	99	8.0	101	0.5	97	7.4
Dieldrin	0.20	5	0.03	95	4.0	92	7.4	92	6.9	82	10.0	87	11.5	96	2.0	95	2.7	93	4.4	95	1.3	88	7.6	75	12.1	89	1.0	82	6.3
<i>m,p'</i> -DDD	0.20	5	0.04	94	0.4	95	11.9	93	7.0	97	7.5	100	1.8	95	4.4	86	4.8	97	4.5	93	3.4	91	2.0	90	6.4	87	1.8	90	4.6
Endrin	0.20	5	0.04	93	2.7	94	7.6	91	6.8	87	8.4	92	2.7	92	4.6	90	4.6	91	4.5	93	1.0	90	1.8	83	11.1	89	0.7	89	5.7
<i>p,p'</i> -DDD	0.20	5	0.04	89	1.9	93	8.6	88	5.7	91	8.9	91	1.4	89	5.6	91	3.7	94	4.0	91	0.7	84	2.1	84	6.9	84	1.8	92	3.5
<i>p,p'</i> -DDT	0.20	5	0.04	96	1.3	102	3.2	109	6.8	105	9.7	101	1.5	102	7.0	104	4.3	106	7.0	102	2.7	88	6.3	96	9.0	104	4.8	93	6.2

* I : Average recoveries (%) II ; Relative standard deviation (%)

이는 이들 농약성분에 대한 EC 검출기의 특성인 직선적인 범위가 좁기 때문이다¹⁵⁻¹⁷.

감응 곡선을 그리기 위한 각 농약의 봉우리 면적은 주로 QF-1 column 으로 얻은 크로마토그램에서 구했으나 다른 농약의 봉우리들과 겹쳐 방해받을 때는 OV-17 column 과 DC-200/QF-1 column 으로 얻은 크로마토그램을 이용하였다. α -BHC, γ -BHC, heptachlor, β -BHC, *o,p'*-DDE, heptachlor epoxide, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, dieldrin, *p,p'*-DDD 및 *p,p'*-DDT 의 농약들은 위의 세가지 column 에서 적당히 선택하면 방해받지 않고 봉우리 면적을 구할 수 있다.

Aldrin 의 경우 QF-1 column 에서는 β -BHC 와 겹치고 OV-17에서는 daconil 과 완전히 겹쳐서 DC-200/QF-1으로 얻은 봉우리를 이용하였는데 이때에도 daconil 과 비교적 많이 겹쳐서 daconil 을 QF-1으로 분석한 양으로부터 면적을 환산하여 보정하였다. Daconil 은 QF-1 column 에서 *o,p'*-DDD 봉우리와 약간 겹치지만 겹친 *o,p'*-DDD 봉우리 부분을 빼주어 면적을 구하였다. *o,p'*-DDT 농약도 QF-1 column 에서 *o,p'*-DDD 에 의해 방해받을 때 *m,p'*-DDD 는 OV-17에서 *o,p'*-DDT 와 *p,p'*-DDD 의 합해진 봉우리에 의해

방해를 받는데 daconil 에서와 같이 이들 방해하는 봉우리 부분의 면적을 빼주었다. Endrin 은 QF-1 column 에서 *m,p'*-DDD 와 많이 겹치고 있어서 *m,p'*-DDD 의 함량으로부터 면적을 환산하여 보정하였다.

회수율 및 검출한계. 오염되지 않은 농산물 (곡물, 과실, 채소, 감자류)에 16종의 유기염소제 농약을 0.20 ppm 되게 첨가한 시료를 사용하여 앞에서 제시된 실험조건으로 추출 및 cleanup 을 하고 ECD-GLC 로 5회씩 반복하여 정량하였다. 각각의 평균회수율, 상대표준편차 및 검출한계를 구하였다 (Table 2).

샘ple 에 첨가한 16종의 농약에 대한 평균회수율은 daconil 의 86 % 에서 *o,p'*-DDD 의 105 % 까지 범위를 갖으며 상대표준편차는 0.4 % (β -BHC) 내지 4.3 % (*o,p'*-DDD) 의 범위에 들었다. 각 농약에 대한 검출한계도 0.01ppm (α -BHC 등) 내지 0.04ppm (*p,p'*-DDT 등)이었다.

평균회수율이 86 % 이상으로서 AOAC 법¹⁴이나 다른 문헌^{18,19}에서 정하고 있는 "잔류농약의 회수율이 85 % 이상이면 된다"는 기준보다 큰 값을 보여주고 있다. 특히 daconil 과 *p,p'*-DDD 를 제외하면 90 % 이상의 회수율을 보여주고 있

어서 좋은 결과라고 생각된다.

일반적으로 실험실간의 공동연구에서 분석값에 대한 정밀도는 다음 식으로 나타낸 값을 기준으로 하여 평가한다^{20, 21}.

$$CV(\%) = 2(1 - 0.5 \log C)$$

식에서 C는 10의 지수로 표시된 농도(예로 1 ppm = 10^{-6})이고, CV(%)는 상대표준편차를 의미한다. 그런데 본 연구에서 농산물에 첨가한 농약의 농도는 모두 0.20ppm이었기 때문에 이 값을 위 식에 대입하여 계산하면 32% 정도 된다. 이는 실험실간의 공동연구에서 얻은 값들에 대한 상대표준편차가 이 값 [CV(%)] 이내라면 정밀도로 봐서 받아들일 수 있는 값이라는 것을 의미한다. 한편 같은 실험실내에서 얻어진 결과들에 대한 상대표준편차는 실험실간 값의 1/2-2/3이어야 한다고 한다. 이 값은 16~22%로서 본 실험에서 쌀에 대해 구한 값들이 4.3% (*o, p'*-DDD) 이하이므로 정밀도는 대단히 좋은 것으로 생각된다.

참쌀에서는 평균회수율이 86% (*p, p'*-DDE)에서 102% (*p, p'*-DDT)의 범위이고 상대표준편차는 0.7% (heptachlor epoxide)에서 11.9% (*m, p'*-DDD)이었다. 이 값들은 쌀에서 보여준 경향과 잘 일치하고 위의 기준에 들어가므로 좋은 결과라고 생각된다. 다만 *m, p'*-DDD에서 상대표준편차가 약간 큰데 이 값도 위의 기준내에 들고 있어서 별 문제가 되지 않는다.

보리에서는 평균회수율이 81% (daconil) 내지 111% (*o, p'*-DDD와 *o, p'*-DDT)의 범위이고 상대표준편차는 2.1% (aldrin)에서 7.0% (*o, p'*-DDT)로서 daconil의 평균 회수율을 제외하고는 모든 값이 위에서 제안한 기준에 잘 맞고 있다. 다만 *o, p'*-DDD와 *o, p'*-DDT에서 회수율이 너무 큰 것 같다.

밀가루에서는 평균회수율이 82% (dielldrin) 내지 113% (*o, p'*-DDT)까지의 범위로 나타나고 상대표준편차 범위는 1.1% (α -BHC)~10.0% (dielldrin)이었다. Daconil과 dielldrin에서 85% 이하의 평균회수율을 보여주고 있어서 기준에서 미달되고 있다. *o, p'*-DDT에서 회수율이

100% 이상 크게 나와 약간은 문제가 되고 있다.

사과, 배, 귤 및 감등의 과실류에 대한 평균 회수율은 각각 87% (dielldrin)~109% (*o, p'*-DDT), 84% (daconil)~105% (*o, p'*-DDD), 85% (daconil)~107% (*o, p'*-DDD), 및 91% (daconil)~115% (*o, p'*-DDD)의 범위이고 상대표준편차도 각각 0.5% (γ -BHC)~11.5% (dielldrin), 1.1% (α -BHC)~7.0% (*p, p'*-DDT), 1.0% (α -BHC)~4.8% (*m, p'*-DDD), 및 1.2% (α -BHC)~7.0% (*p, p'*-DDT)의 범위였다. 검출한계는 곡물류에서와 같은 경향을 보여주고 있다.

채소류 중 무우, 시금치 및 배추에 대한 농약의 평균회수율은 각각 91% (*p, p'*-DDD)~109% (*o, p'*-DDD), 73% (daconil)~100% (heptachlor) 및 75% (dielldrin)~101% (*o, p'*-DDE)의 범위였고 상대표준편차범위는 각각 0.3% (α -BHC)~3.4% (*o, p'*-DDD와 *m, p'*-DDD), 0.2% (α -BHC)~8.5% (daconil) 및 0.8% (α -BHC)~12.1% (dielldrin)이었다. 시금치와 배추에서 평균회수율이 85%에 훨씬 못 미치는 농약들이 있어서 이들에 대한 검토가 있어야 할 것이다.

고구마와 감자의 평균회수율은 각각 84% (*p, p'*-DDD)~104% (*p, p'*-DDT) 및 82% (dielldrin)~99% (*p, p'*-DDD)이었고 상대표준편차는 0% (*o, p'*-DDE)~7.6% (daconil) 및 1.7% (β -BHC)~8.5% (*p, p'*-DDD)이었다.

전체적으로 봐서 daconil과 dielldrin이 낮은 회수율을 보여주고 있고 상대표준편차도 크게 나타나고 있다. 이는 농약의 화학적인 성질과 구조적인 특성에 기인하는 것으로 생각된다. 또, 곡물류에서 몇 가지 농약의 회수율이 100%를 초과하고 있는데 이는 잔류농약의 추출 및 cleanup 과정에서 방해물 주는 불순물들이 완전히 제거되지 않는데 원인이 있는 것 같다. 오염되지 않은 곡물들을 acetone에 녹여 추출해낸 부분만의 크로마토그램에서 보여준 바와 같이 불순물들이 과실, 채소, 감자류보다 더 많이 포함되어 있고 이것들이 분석농약의 분석에 방해물 주고 있으므로 다른 농산물보다 곡물류에서 100% 이상의 회수율을 보여주는 것으로 생각된다.

4. 결 론

농산물에 잔류되어 있는 16종의 유기염소제 농약들을 acetone 으로 녹여내어 petroleum ether 로 추출하고 Florisil 관을 통과시켜 cleanup 을 한 다음 GLC 를 사용하여 동시에 분석하였고 아울러 바람직한 정확도와 정밀도를 갖는 결과를 얻었다.

- (1) 16종의 유기염소제 농약 대부분을 QF-1 관을 사용하여 분리할 수 있었고 보조적으로 OV-17 과 DC-200/QF-1의 관을 사용하였다.
- (2) 직선적인 범위가 좁은 특성을 갖는 ^{63}Ni electron capture detector 를 사용하였는데 0.10~0.50ppm 의 농도범위에서 대부분 직선성이 좋은 감응을 보여주었고 일부 농약에서 직선성으로부터 약간 벗어나는 곡선을 주었는데 그 정도가 심하지 않아서 정량하는 데는 별문제가 되지 않았다.
- (3) 오염되지 않은 농산물에 표준농약을 가한 시료를 분석하였는데 일부를 제외하고는 평균회수율이 85 % 이상 이었고 상대표준편차도 12.1 % 이하이어서 본 연구에서 주어진 실험조건으로 정량하여 좋은 분석결과를 얻을 수 있다는 확신을 갖게 하였다.

인 용 문 헌

1. 金宅濟, 朴松子, 金榮相, 大韓化學會誌, 29 (5), 496 (1985).
2. I.H. Williams, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1(3), 715 (1968).
3. M. A. Luke, J. E. Froberg and H. T. Masumoto,

- ibid.*, 58(5), 1020 (1975).
4. Y. Yamato, M. Suzuki and T. Watanabe, *ibid.*, 61(5), 1135 (1978).
 5. Á. Ambrus, J. Lantos, É. Visi, I. Csatros and L. Sárvari, *ibid.*, 64 (3), 733(1981).
 6. M.C. Bowman and M. Beroza, *ibid.*, 48(5), 943 (1965).
 7. E. S. Windtham, *ibid.*, 52(6), 1237 (1969).
 8. J. F. Thompson, A. C. Walker and R. F. Moseman, *ibid.*, 52(6), 1263 (1969).
 9. J. F. Thompson, J. B. Mann, A. O. Apodaca and E. J. Kantor, *ibid.*, 58(5), 1037 (1975).
 10. W. Horwitz, L. R. Kamps and K. W. Boyer, *ibid.*, 63(6), 1344 (1980).
 11. Á. Ambrus, É. Visi, F. Zakar, É. Hargital, L. Szabó and Á. Pápa, *ibid.*, 64 (3), 749 (1981).
 12. W. L. Oller and M. F. Cranmer, *J. Chromatogr. Science*, 13, 296 (1975).
 13. B. D. Ammann, D. J. Call and H. A. Draayer, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 59(4), 859(1976).
 14. W. Horwitz, "Official Methods of Analysis of the A. O. A. C." 13th Ed., p. 466, 1980.
 15. 김택재, 박송자, 화학과 공업의 진보, 21, 396 (1981).
 16. D. F. S. Ndtusch and T. M. Thorpe, *Anal. Chem.*, 45, 1184A (1973).
 17. C. M. Martmann, *ibid.*, 43, 113A (1971).
 18. S. Guto and S. Kato, "Analysis of Pesticide Residues", Soft Science Inc., Tokyo, Japan, 1980.
 19. M. C. Bowman, "Analysis of Pesticide Residues", Vol. 58, p. 280, Jolm-Wiley & Sons, New York, U. S. A. 1981.
 20. W. Horwitz, *et. al.*, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 63, 1344 (1980).
 21. W. Horwitz, *Anal. Chem.*, 54, 67A (1982).