

Dichloromethane 분배 - 흡착 크로마토그래피 - GC-ECD/NPD 분석법에 의한 토양잔류농약 다성분 분석

김찬섭* · 이병무¹ · 박경훈 · 박병준 · 박재읍 · 이영득²

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹한경대학교 친환경농축산물GAP인증센터, ²대구대학교 생명환경학부
(2010년 11월 23일 접수, 2010년 12월 17일 수리)

Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Soils by Dichloromethane Partition - Adsorption Chromatography - GC-ECD/NPD Analytical Methods

Chan-Sub Kim*, Byung-Moo Lee¹, Kyung-Hun Park, Byung-Jun Park, Jae-Eup Park and Young-Deuk Lee²

Department of Agro-food Safety, National Academy of Agriculture Science, Rural Development Administration, Suwon, 441-707, Korea, ¹Authentication Center for EFAFAP-GAP, Hankyung National University, Anseong, 456-749, Korea, ²School of Life and Environmental Science, Daegu University, Kyongsan, 712-714, Korea

Abstract

Considering the efficiencies of the preparation process at each stage obtained in previous studies, the analytical determination method was established for multi-pesticide residues in soils. It consist of the acetone-extraction, the dichloromethane-partition, the Florisil or silica-gel chromatography and the gas chromatography analysis equipped with the electron capture detector and the nitrogen-phosphorus detector. In the soil recovery test by Florisil clean-up system, the number of pesticides recovered in the range of 70~120% and showed less than 20% of RSD were 165 pesticides for paddy soil, 169 pesticides for upland soil and 159 pesticides in both soils through the tested 183 pesticides. And in the soil recovery test by silica-gel system, the number of pesticides recovered in the range of 70~120% and showed less than 20% of RSD were 154 pesticides for paddy soil, 145 pesticides for upland soil, and 134 pesticides in both soils.

Key words multi-pesticide residue, soil, analytical method, Florisil, silica-gel

서 론

농작물의 경작을 위하여 살포된 농약이 궁극적으로 도달하게 되는 토양과 물 환경은 농약의 분해, 대사, 흡착, 용탈 및 표면유출 등이 일어나는 물질순환의 중심이므로 재배작물과 수자원의 오염 및 환경생물에 대한 위해의 가능성을 가늠하고 줄이기 위해서는 토양 및 수계 중 농약의 잔류수준을 지속적으로 감시할 필요가 있다(김 등 2007).

그러나 농산물과 식품을 대상으로 하는 잔류분석법(Sawyer 등, 1995; U.S. FDA, 1994; Ministry of public, welfare and sport, the Netherlands, 1996; Thier와 Kirchhoff, 1992; 農藥殘留分析法研究班, 1995; 임 등, 1991; 임 등, 1992; 정 등, 1992; 한국과학기술원, 1989)에 비하여 환경시료를 대상으로 하는 잔류농약 분석법은 유기염소계(U.S. EPA, 1994)나 유기인계(U.S. EPA, 1996) 등 특정계통을 대상으로 하거나, 물 중 다성분 잔류분석법(U.S. Geological Survey(GS), 1995; U.S. GS 1996)으로서 전체농약의 토양잔류 현황 파악에 적절한 분석법(Thier와 Kirchhoff, 1992; U.S. EPA, 2010)은

*연락처 : Tel. +82-31-290-0588, Fax. +82-31-290-0508

E-mail: chskim@korea.kr

많지 않다.

이러한 상황과 우리농업의 다양한 작부체계와 집약적인 영농특성 등을 충분히 반영할 수 있는 토양 잔류농약 분석체계를 확립하기 위하여, 각 농약의 검출기에 대한 감응성과 머무름 시간 분포 등 기체 크로마토그래피 조건, 농축과정의 손실 가능성 및 분배용매별 추출효율을 파악하였고(김 등, 2009), 미국의 Florisil 정제체계(U.S. FDA, 1994)와 독일의 silica-gel 정제체계(Thier와 Kirchhoff, 1992)를 변형한 흡착 크로마토그래피에 의한 정제효율을 알아보았다(김 등, 2010).

선행연구로 얻은 전처리 과정의 각 단계별 효율성 등을 고려하여 acetone 추출, dichloromethane 분배, Florisil 또는 silica-gel 크로마토그래피 정제 후 기체 크로마토그래프로 분리하여 전자포획검출기와 질소-인검출기로 정량하는 토양 잔류농약 다성분 분석절차를 설정하고, 토양에 농약성분을 처리한 후 분석절차를 적용하여 분석효율을 확인하였다.

재료 및 방법

시험농약 및 토양

시험농약은 김 등(2009)과 김 등(2010)이 기체 크로마토그래피 기기분석조건과 용매별 분배추출효율 측정 및 크로마토그래피 정제조건 확립을 위하여 선정한 국내 사용농약 180종(농약공업협회, 1998) 중 회수율이 극히 낮은 19종을 제외하고 잔류성 유기오염물질로 지정되는 등 국제적 관심을 받고 있는 유기염소계 농약 22 종을 분석법의 대상 농약으로 선정하였다(Appendix 1 참고). 시험농약의 대부분은 Dr. Ehrenstorfer 등 농약표준품 제조사로부터 구입하거나, 국내 농약제조사를 통하여 입수하여 사용하였다. 실험의 편의를 위하여 각 농약의 GC 분석 머무름 시간을 고려하여 10개의 혼합용액을 조제하여 사용하였다. 첫째 혼합용액은 beta-cyfluthrin와 bifenox, bromopropylate, buprofezin, cyprodinil, diethofencarb, folpet, hexaconazole, hexazinone, isoprocarb, mepronil, phenazine oxide, probenazole, pyrazophos, pyrazoxyfen, simetryn, tolylfluanid, 둘째는 acrinathrin과 captan, cypermethrin, deltamethrin, EPN, ferimzone, flusilazole, flutolanil, fthalide,

terbufos, terbuthylazine, tetradifon, thenylchlor, thiobencarb, tolclofos-methyl, triazophos, trifluralin, 셋째는 alachlor와 benfuracarb, bifenthrin, cadusafos, dichlobenil, fenobucarb, fluazinam, fosthiazate, furathiocarb, isoprothiolane, malathion, metabromuron, oxyfluorfen, procymidone, pyroquilon, tralomethrin, zeta-cypermethrin, 넷째는 chinomethionat와 dimepiperate, fonofos, halfenprox, metalaxyl, ofurace, pencycuron, phosalone, piperophos, pirimicarb, prodiamine, prothiofos, pyraclofos, thifluzamide, triadimefon, 다섯째는 alpha-cypermethrin과 bitertanol, cyproconazole, diazinon, dicofol, dithiopyr, flupyrazofos, imibenconazole, mefenacet, methidathion, pirimiphos-ethyl, propanil, 여섯째는 amitraz와, carpropamid, chlomethoxyfen, chlornitrofen, fenclorim, fenothiocarb, fenpropathrin, flucythrinate, hexaflumuron, mecarbam, metolachlor, phosphamidon, pirimiphos-methyl, profenofos, prometryn, propaquizafop, 일곱째는 bromacil과 chlorfenapyr, chlorothalonil, dimethametryn, dimethenamid, dimethoate, dimethylvinfos, edifenphos, esfenvalerate, ethoprophos, etoxazole, fipronil, fludioxonil, lamda-cyhalothrin, metolcarb, pyridaben, pyridaphenthion, triazamate, 여덟째는 azinphos-methyl과 etridiazole, fenvalerate, isazofos, mepanipyrim, methabenzthiazuron, pendimethalin, phosmet, pretilachlor, prochloraz, propiconazole, quinalphos, tebufenpyrad, vinclozolin, 아홉째는 butachlor와 carbofuran, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, ethalfluralin, fenarimol, fenazaquin, fenbuconazole, fenitrothion, fenoxycarb, fluvallinate, iprodione, nuarimol, oxadiazon, penconazole, phenothoate, tefluthrin, 열째는 anilazine과 anilofos, benfluralin, carbaryl, carbosulfan, cyfluthrin, difenoconazole, esprocarb, iprobenfos, molinate, myclobutanil, naproanilide, napropamide, oxadixyl, parathion, simazine, tebuconazole, triadimenol 이었고, 유기염소계는 2개의 혼합조합으로 실험하였다.

토양 잔류농약분석법의 적합성을 검증하기 위하여 회수율 실험에 사용된 토양은 논토양과 밭토양 각 1 종으로 그 이화학적 성질은 Table 1과 같다.

Table 1. Physico-chemical properties of soils used

Soil	pH	Organic carbon (%)	CEC cmol kg ⁻¹	Particle size distribution ^{a)} (%)			Texture ^{a)}
				Sand	Silt	Clay	
Upland	5.2	0.6	8.8	66.8	21.8	11.4	Sandy loam
Paddy	5.8	1.3	11.2	48.7	30.0	21.3	Loam

^{a)}USDA methods.

토양 잔류농약 전처리 및 기기분석조건

토양 50 g(풍건토양 기준)을 3반복으로 300 mL Erlenmeyer flask에 칭량하고, acetone에 녹인 10 mg L⁻¹ 표준품 혼합액 1 mL를 가하여 용매가 날아가도록 방치한 후, 0.2 N NH₄Cl 용액 30 mL를 가하여 토양을 팽윤시킨 다음, acetone 100 mL를 가하고 1시간 동안 진탕하였다. 추출액을 흡인여과하고 acetone 약 50 mL를 사용하여 토양잔사와 용기를 씻어 여과액과 합하였다.

김 등(2009)의 분배효율 측정방법대로 추출액을 1 L 분액 여두에 옮기고 포화식염수 50 mL과 증류수 500 mL를 넣어 준 후, dichloromethane 50 mL로 2회 분배추출하였다. 유기 용매층을 무수 황산나트륨층에 통과시켜 수분을 제거하고 40°C에서 감압농축한 후 hexane 10 mL로 재용해하였다.

분배추출액의 정제과정은 김 등(2010)의 방법에 따라 다음과 같이 하였다. 내경 1 cm의 PTFE stopcock 부착 초차관에 130°C에서 활성화시킨 Florisil 또는 silica-gel 5 g과 무수 황산나트륨 1.5 cm층을 충전하고 hexane 30 mL를 흘려 준비한 흡착제층에 앞의 분배추출액 4 mL를 가하고 용출용매 50 mL를 순차적으로 가하여 각각의 용출분획을 수집하였다. Florisil과 silica-gel 정제체계의 용출분획 각각을 40°C 감압 조건에서 농축하여 hexane 4 mL로 재용해한 후 기기분석에 공시하였다.

기체 크로마토그래프의 작동은 김 등(2009) 및 김 등(2010)이 사용한 조건과 동일하였다. 즉, 전자포획검출기(ECD)와 질소-인검출기(NPD) 및 자동시료주입기로 구성된 HP 5890 Series II Plus 기체 크로마토그래프에 DB-5 모세관 칼럼을 장착하여 승온 프로그램을 적용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

유기염소계농약을 포함하는 183 성분의 농약성분을 토양에 처리하고 acetone 추출, dichloromethane 분배 후 Florisil 또

는 silica-gel 정제의 전처리과정의 효율성을 측정한 결과는 Appendix 1 및 2와 같았다.

Florisil 정제체계를 적용하여 분석한 결과, 논토양과 밭토양에 대하여 각각 166 성분과 171 성분이 70-120%의 양호한 회수율을 나타내었으며, 50-70% 범위는 각각 8 성분과 7 성분이었으며, 50% 미만은 각각 amitraz, carbosulfan, dichlobenil 및 metalaxyl을 포함하는 8 성분과 5 성분이었다(Table 2와 3). 양호한 회수율을 나타낸 성분으로 변이계수 20% 이내의 재현성을 나타낸 성분은 논토양 165 성분, 밭토양 169 성분이었으며, 159 성분이 두 토양 모두에서 양호한 재현성을 보였다(Appendix 1과 2).

Silica-gel 정제체계를 적용하여 분석한 결과 논토양과 밭토양에 대하여 각각 155 성분과 151 성분이 70-120%의 양호한 회수율을 나타내었으며, 50-70% 범위는 각각 14 성분과 16 성분이었으며, 30-50% 범위는 각각 7 성분과 11 성분이었으며, 논토양에서 30% 미만의 회수율을 나타낸 성분은 amitraz, carbosulfan, etridiazole, isoprothiolane 및 pyridaben의 5 종이었고 밭토양의 경우는 amitraz, carbosulfan, dichlobenil, molinate 및 pyridaben의 5 종이었다(Table 2와 3). 양호한 회수율을 나타낸 성분으로 변이계수 20% 이내의 재현성을 나타낸 성분은 논토양 154 성분, 밭토양 145성분이었으며, 그 중 134 성분이 두 토양 모두에서 양호한 재현성을 보였다(Appendix 1과 2).

Florisil과 silica-gel 체계와 논/밭 토양 조합 어느 하나에 서라도 50% 미만의 회수율을 나타낸 24종의 농약성분의 회수율 성적을 Table 3에 나타내었다. 모든 조합에서 회수율이 낮게 나타난 amitraz, carbosulfan, dichlobenil, etridiazole은 dichloromethane 분배효율을 측정한 김 등(2009)의 결과에서는 네 성분 중 etridiazole이 68%, 나머지는 70% 이상의 양호한 회수율을 기록하였으나, 정제단계에서의 용출 양상을 측정한 김 등(2010)의 결과에서는 etridiazole의 Florisil 정제 회수율 53%를 제외하면 0-43%의 낮은 회수율을 나타내

Table 2. Summary on recoveries of pesticides from two soil spiked

Recovery (%)	Florisil chromatography		silica-gel chromatography	
	Paddy	Upland	Paddy	Upland
>120	1		1	
80-120	153	159	139	138
70-80	13	12	16	13
50-70	8	7	14	16
30-50	5	4	7	11
<30	3	1	6	5

Table 3. Comparison of overall efficiencies with Florisil and silica-gel chromatography systems on low-recovered pesticides from two soils added

Pesticide	Florisil chromatography				Silica-gel chromatography			
	Paddy soil		Upland soil		Paddy soil		Upland soil	
	Average %	C.V %	Average %	C.V %	Average %	C.V %	Average %	C.V %
amitraz	15	7	44	9	4	35	20	88
anilazine	76	12	83	16	48	22	92	24
bitertanol	98	7	101	6	103	8	45	19
carbosulfan	37	6	35	9	10	5	2	173
chlorothalonil	45	20	81	3	37	6	74	2
dichlobenil	46	54	38	72	53	49	18	90
dimethametryn	89	3	84	2	41	7	45	13
etridiazole	21	67	59	8	10	139	35	36
fenbuconazole	91	11	86	12	101	9	30	29
ferimzone	66	5	56	13	63	7	38	15
fludioxonil	83	15	41	42	81	10	54	10
imibenconazole	101	17	87	33	86	17	48	30
isoprothiolane	129	0	109	6	19	13	41	4
metalaxyl	22	20	12	11	89	3	79	4
methidathion	95	9	96	2	44	5	82	3
molinate	89	8	63	11	32	8	27	4
oxyfluorfen	106	4	92	5	45	103	93	3
pencycuron	101	3	83	5	98	6	43	16
prochloraz	41	8	75	11	86	12	88	18
prometryn	82	1	82	5	58	19	42	9
pyridaben	96	3	105	4	20	11	12	17
simetryn	86	2	83	10	55	10	33	13
thiobencarb	88	5	86	8	44	29	35	6
heptachlor	45	75	100	2	26	37	91	13

어 네 성분의 회수율이 낮은 것은 정제단계에서 비롯된 것으로 생각되었다.

Florisil과 silica-gel 정제체계의 회수율을 비교한 결과, dimethametryn, isoprothiolane, molinate, prometryn, pyridaben, simetryn 및 thiobencarb은 Florisil 체계를 적용하였을 때 대부분의 조합이 토양으로부터의 회수율 80% 이상을 나타낸 반면 silica-gel 체계를 적용한 대부분의 경우는 50% 미만의 회수율을 나타내었다. 그러나 dimethametryn 등의 경우에는 반대로 metalaxyl은 Florisil 체계에서 10-20% 정도의 낮은 회수율을 나타냈으나 silica-gel 체계에 의한 회수율은 80% 내외로 양호하였다. 토양의 매질효과를 배제하고 얻은 dimethametryn 등 일곱 성분의 silica-gel 정제효율은 58%의 회수율을 기록한 simetryn을 비롯하여 나머지 모두 40% 이하로 낮았으나 Florisil 정제효율은 43-78%로 silica-gel의 결과에 비하면 높았고, 반대의 양상을 보였던 metalaxyl의

경우는 Florisil 체계에서 94%, silica-gel 체계에서 61%의 회수율을 나타내어 정제체계별 효율성이 반영된 것으로 나타났다(김 등, 2010). 토양매질에 의한 정제수율의 증가효과도 관찰할 수 있었는데 Florisil 체계의 경우는 15-44% 포인트, silica-gel 체계의 경우는 0-27% 포인트의 회수율 증가를 나타내었으나, 정제수율의 증가원인이 토양유래물질에 의한 흡착양상의 변화에 의한 것인지 분석검출기에 대한 감응도 증가에 따른 겉보기 효과에 의한 것인지는 확인하지 못하였다.

토양별로 차이가 있는 경우, 즉 논토양에 비하여 밭토양에서 회수율이 높게 나타난 chlorothalonil와 heptachlor, 반대로 논토양에서의 회수율이 높은 fludioxonil의 경우는 장차 다양한 토양을 선정하여 토양별 분석효율의 차이를 밝혀 볼 필요가 있을 것으로 생각되었다.

흡착제-토양별 조합 넷 중 어느 하나에서만 회수율이 낮게 나타난 경우인 anilazine, bitertanol, fenbuconazole, ferimzone,

imibenconazole, methidathion, oxyfluorfen, pecycuron, prochloraz는 회수율이 낮은 조합과 다른 세 조합의 회수율 평균 및 변이계수를 비교하면 대부분의 경우 토양특성과 정제체계의 특성이 복합적으로 작용한 것으로 짐작되나 추후 다양한 토양을 선정하여 요인을 확인할 필요가 있을 것으로 생각되었다.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

- Ministry of public health, welfare and sport, the Netherlands (1996) Analytical methods for pesticide residues in foodstuffs. 6th edition.
- Sawyer, L. D., B. M. McMahon and W. H. Newsome (1995) Pesticide and industrial chemical residues. AOAC official methods of analysis.
- Thier, H.-P., and J. Kirchhoff (1992) Manual of pesticide residue analysis. vol. II. DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft.
- U.S. FDA (1994) Pesticide analytical manual. vol. I. Multiresidue methods.
- U.S. EPA (1994) Organophosphorus compound by gas chromatography: capillary column technique. EPA Method 8141A.
- U.S. EPA (1996) Organochlorine pesticides by gas chromatography. EPA Method 8181A.
- U.S. EPA (2010) Pesticides: Analytical Methods & Procedures, Index of Environmental chemistry methods (ECM). <http://www.epa.gov/pesticides/methods/ecm12b.htm>.
- U.S. GS (1995) Determination of pesticides in water by C-18 solid-phase extraction and capillary-column gas chromatography/mass spectrometry with selected-ion monitoring. USGS Method 95-18.
- U.S. GS (1996) Determination of pesticides in water by Carboapak-B solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. USGS Method 96-216.
- 農藥殘留分析法研究班 (1995) 最新農藥の殘留分析法.
- 김찬섭, 이희동, 임양빈, 임건재 (2007) 인공강우와 콩재배 포장 라이시메타를 이용한 endosulfan의 유출량 평가. 한국환경농학회지 26(4):343~350.
- 김찬섭, 김진배, 임건재, 박현주, 이영득 (2009) 잔류농약 다성분 동시분석을 위한 기체 크로마토그래피 분석성과 3종 분배용매에 의한 농약추출. 한국농약과학회지 13:133~147.
- 김찬섭, 임양빈, 최주현, 이정미, 이영득 (2010) 잔류농약 다성분 동시분석을 위한 흡착 크로마토그래피의 적용. 한국농약과학회지 14(4):347~360.
- 농약공업협회 (1998) 농약사용지침서.
- 임건재, 송병훈, 임양빈, 이영득 (1991) 잔류농약 다성분 신속분석법 개발. 농약연구소 시험연구보고서 175~182.
- 임건재, 송병훈, 임양빈, 김진배, 이진광 (1992) 잔류농약 다성분 신속분석법 개발. 농약연구소 시험연구보고서 355~367.
- 정영호, 송병훈, 최주현, 임건재, 김찬섭, 임양빈 (1992) 농약잔류성 시험법. 농약연구소.
- 한국과학기술연구원 (1989) 다성분 잔류농약 동시 분석법에 관한 연구 (3차) 보고서. 과학기술처 연구용역보고서.

Dichloromethane 분배 - 흡착 크로마토그래피 - GC-ECD/NPD 분석법에 의한 토양잔류농약 다성분 분석

김찬섭* · 이병무¹ · 박경훈 · 박병준 · 박재읍 · 이영득²

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹환경대학교 친환경농축산물GAP인증센터, ²대구대학교 생명환경학부

요약 선행연구로 얻은 전처리 과정의 각 단계별 효율성 등을 고려하여 acetone 추출, dichloromethane 분배, Florisil 또는 silica-gel 크로마토그래피 정제 후 기체 크로마토그래프로 분리하여 전자포획검출기와 질소-인검출기로 정량하는 토양 잔류농약 다성분 분석절차를 설정하고, 토양에 농약을 처리한 후 분석절차를 적용하여 183 농약성분에 대한 분석효율을 확인하였다. Florisil 정제체계의 적용시 논토양과 밭토양에 대하여 각각 166 성분과 171 성분이 70-120%의 양호한 회수율을 나타내었으며, 그 중 변이계수 20% 이내인 성분은 논토양 165 성분, 밭토양 169 성분이었고, 159 성분이 두 토양 모두에서 양호한 정밀성을 보였다. Silica-gel 정제체계의 적용시 논토양과 밭토양에 대하여 각각 155 성분과 151 성분이 70-120%의 양호한 회수율을 나타내었으며, 그 중 변이계수 20% 이내인 성분은 논토양 154 성분, 밭토양 145 성분이었고, 134 성분이 두 토양 모두에서 양호한 정밀성을 나타냈다.

색인어 잔류농약, 토양, 분석법, Florisil, silica-gel

Appendix 1. Recoveries of pesticides by acetone extraction-dichloromethane partition-Florisol or silica-gel column chromatography in two different soils

Pesticide	Florisol chromatography				Silica-gel chromatography			
	Paddy soil		Upland soil		Paddy soil		Upland soil	
	Average %	C.V %	Average %	C.V %	Average %	C.V %	Average %	C.V %
acrinathrin	109	5	87	10	95	7	90	6
alachlor	92	4	92	2	93	1	92	2
alpha-cypermethrin	101	15	98	4	87	8	114	29
amitraz	15	7	44	9	4	35	20	88
anilazine	76	12	83	16	48	22	92	24
anilofos	94	1	106	5	79	3	96	3
azinphos-methyl	88	6	92	4	91	12	63	7
benfluralin	99	3	104	3	88	3	91	6
benfuracarb	79	6	74	3	61	9	60	32
betacyfluthrin	100	5	99	6	93	17	89	7
bifenox	113	1	93	2	101	6	94	2
bifenthrin	112	10	98	7	92	6	105	4
bitertanol	98	7	101	6	103	8	45	19
bromacil	100	7	89	2	90	3	87	12
bromopropylate	100	2	110	4	105	3	84	2
buprofezin	92	2	91	0	71	3	85	6
butachlor	109	2	97	1	95	5	93	1
cadusafos	95	3	93	4	93	2	92	4
captan	78	1	92	2	100	17	92	4
carbaryl	101	4	66	8	81	3	87	6
carbofuran	95	1	90	8	101	0	90	6
carbosulfan	37	6	35	9	10	5	2	173
carpropamid	98	8	91	1	103	5	90	5
chinomethionat	87	9	89	5	78	4	80	3
chlomethoxyfen	111	5	88	9	100	7	95	5
chlorfenapyr	103	2	97	2	96	3	93	2
chlornitrofen	101	4	94	2	97	7	101	3
chlorothalonil	45	20	81	3	37	6	74	2
chlorpyrifos	101	5	96	2	95	7	104	3
chlorpyrifos-methyl	95	3	93	1	84	2	92	10
cyfluthrin	101	12	96	4	90	10	113	30
cypermethrin	110	8	88	16	94	9	89	7
cyproconazole	88	5	92	4	91	3	75	8
cyprodinil	92	4	83	8	83	3	82	6
deltamethrin	100	31	97	7	75	13	119	38
diazinon	105	1	98	3	99	1	88	6
dichlobenil	46	54	38	72	53	49	18	90
dicofol	90	3	99	2	74	5	94	7
diethofencarb	84	7	76	7	85	5	90	5
difenoconazole	94	16	92	8	113	4	96	11

Appendix 1. (continued)

Pesticide	Florisil chromatography				Silica-gel chromatography			
	Paddy soil		Upland soil		Paddy soil		Upland soil	
	Average %	C.V %	Average %	C.V %	Average %	C.V %	Average %	C.V %
dimepiperate	107	5	92	3	71	4	60	6
dimethametryn	89	3	84	2	41	7	45	13
dimethenamid	92	10	97	4	86	10	92	6
dimethoate	86	9	80	1	94	3	81	4
dimethylvinfos	79	6	88	3	108	6	100	3
dithiopyr	98	2	93	5	92	8	89	7
edifenphos	81	2	93	2	97	4	95	2
EPN	99	4	86	3	106	4	92	11
esfenvalerate	111	9	88	19	90	11	89	9
esprocarb	99	10	87	5	68	7	57	6
ethalfuralin	101	3	102	3	87	5	86	8
ethoprophos	93	1	90	3	99	7	86	3
etoxazole	84	8	90	7	84	8	86	3
etridiazole	21	67	59	8	10	139	35	36
fenarimol	96	5	105	3	101	2	98	3
fenazaquin	100	5	104	10	103	7	95	4
fenbuconazole	91	11	86	12	101	9	30	29
fenclorim	89	5	86	2	84	6	85	2
fenitrothion	97	3	91	2	84	6	88	5
fenobucarb	93	4	81	8	86	2	69	49
fenothiocarb	91	2	90	2	88	9	53	5
fenoxycarb	93	2	93	4	122	3	98	6
fenpropathrin	109	5	90	7	97	6	94	5
fenvalerate	109	6	94	6	100	13	92	2
ferimzone	66	5	56	13	63	7	38	15
fipronil	92	1	96	7	84	4	96	4
fluazinam	109	10	94	8	82	8	101	1
flucythrinate	95	5	97	6	93	18	92	6
fludioxonil	83	15	41	42	81	10	54	10
flupyrazofos	100	2	95	2	105	3	88	7
flusilazole	84	2	87	3	100	2	90	4
flutolanil	93	3	77	10	85	2	83	6
fluvalinate	114	6	95	8	100	13	92	4
folpet	67	16	93	2	61	12	102	7
fonofos	85	5	68	6	85	16	64	18
fosthiazate	54	4	58	4	108	2	95	2
fthalide	98	2	98	4	84	3	98	2
furathiocarb	102	10	94	9	94	10	86	3
halfenprox	101	5	96	6	95	5	105	2
hexaconazole	91	2	99	3	100	1	106	2
hexaflumuron	80	4	109	7	102	14	97	6

Appendix 1. (continued)

Pesticide	Florisol chromatography				Silica-gel chromatography			
	Paddy soil		Upland soil		Paddy soil		Upland soil	
	Average %	C.V %	Average %	C.V %	Average %	C.V %	Average %	C.V %
hexazinone	79	9	76	1	72	4	58	8
imibenconazole	101	17	87	33	86	17	48	30
iprobenfos	97	1	94	6	95	2	92	3
iprodione	113	1	97	4	106	5	101	2
isazofos	89	8	84	2	73	3	79	4
isoprocarb	98	3	83	6	94	7	77	11
isoprothiolane	129	0	109	6	19	13	41	4
lambda-cyhalothrin	100	2	97	8	91	15	90	6
malathion	105	2	85	7	97	0	76	6
mecarbam	98	5	87	4	75	5	60	6
mefenacet	102	6	96	11	102	7	84	14
mepanipyrim	96	10	87	20	91	11	81	5
mepromil	100	6	86	6	94	5	66	19
metalaxyl	22	20	12	11	89	3	79	4
methabenzthiazuron	89	14	73	1	95	3	31	7
methidathion	95	9	96	2	44	5	82	3
metobromuron	85	10	100	4	141	3	104	5
metolachlor	96	4	99	2	89	3	94	1
metolcarb	90	3	77	4	112	10	85	5
molinate	89	8	63	11	32	8	27	4
myclobutanil	89	6	89	6	91	6	59	8
naproanilide	88	3	54	15	95	3	92	5
napropamide	89	4	93	4	86	5	91	5
nuarimol	98	3	108	3	100	2	74	5
ofurace	95	7	93	5	108	6	88	23
oxadiazon	97	2	97	5	99	7	104	3
oxadixyl	62	5	70	5	104	1	77	4
oxyfluorfen	106	4	92	5	45	103	93	3
parathion	99	1	93	2	94	1	98	8
penconazole	94	3	94	2	90	2	82	5
pencycuron	101	3	83	5	98	6	43	16
pendimethalin	107	7	95	2	100	3	103	8
phenazine oxide	73	6	71	10	60	4	69	4
phenthoate	94	4	90	6	62	38	56	8
phosalone	107	4	108	4	82	9	71	3
phosmet	101	4	94	4	80	3	93	3
phosphamidon	74	2	70	3	107	1	87	1
piperophos	94	4	97	5	83	4	90	5
pirimicarb	89	7	88	7	87	5	81	3
pirimiphos-ethyl	97	3	92	4	78	6	77	1
pirimiphos-methyl	96	3	88	3	82	6	72	2

Appendix 1. (continued)

Pesticide	Florisil chromatography				Silica-gel chromatography			
	Paddy soil		Upland soil		Paddy soil		Upland soil	
	Average %	C.V %	Average %	C.V %	Average %	C.V %	Average %	C.V %
pretilachlor	102	4	107	2	83	1	95	2
probenazole	90	3	87	12	112	0	97	3
prochloraz	41	8	75	11	86	12	88	18
procymidone	98	2	106	2	98	1	92	5
prodiamine	105	3	105	4	101	2	108	6
profenofos	79	4	85	2	103	10	88	1
prometryn	82	1	82	5	58	19	42	9
propanil	97	2	84	2	92	7	68	19
propaquizafop	97	10	87	10	149	3	100	7
propiconazole	93	4	99	3	97	2	98	2
prothiofos	104	1	106	2	92	4	90	3
pyraclofos	98	8	88	4	82	4	79	4
pyrazophos	108	1	89	6	101	4	92	7
pyrazoxyfen	112	4	90	4	120	6	98	3
pyridaben	96	3	105	4	20	11	12	17
pyridaphenthion	102	6	96	3	103	5	86	7
pyroquilon	91	4	90	1	89	4	80	1
quinalphos	104	4	89	1	92	6	83	1
simazine	60	33	74	22	80	3	93	4
simetryn	86	2	83	10	55	10	33	13
tebuconazole	79	5	93	5	104	4	83	11
tebufenpyrad	95	5	90	1	84	5	86	6
tefluthrin	100	3	94	1	93	7	89	5
terbufos	92	2	89	1	69	2	86	5
terbuthylazine	101	3	99	7	98	6	92	2
tetradifon	99	3	98	4	92	3	96	1
thenylchlor	96	6	112	3	77	1	92	4
thifluzamide	103	3	105	1	93	0	92	4
thiobencarb	88	5	86	8	44	29	35	6
tolclofos-methyl	102	2	92	1	97	3	89	3
tolyfluanid	56	5	90	1	53	5	88	5
tralomethrin	94	10	102	7	100	22	90	6
triadimefon	92	5	94	3	101	7	99	2
triadimenol	83	4	90	2	101	4	85	3
triazamate	103	5	95	9	89	8	83	1
triazophos	95	4	78	4	81	3	70	4
trifluralin	95	3	89	4	83	6	87	6
vinclozolin	99	2	97	2	93	4	93	3
zeta-cypermethrin	105	5	93	5	96	10	91	1

Appendix 2. Recoveries of organo-chlorine pesticides by acetone extraction- dichloromethane partition-Florisil or silica-gel column chromatography in two different soils

Pesticide	Florisil chromatography				Silica-gel chromatography			
	Paddy soil		Upland soil		Paddy soil		Upland soil	
	Average %	C.V %	Average %	C.V %	Average %	C.V %	Average %	C.V %
α -endosulfan	90	2	95	6	83	4	96	6
β -endosulfan	101	4	90	4	93	5	93	5
endosulfan sulfate	100	1	93	2	84	6	89	1
α -BHC	76	6	93	2	68	10	79	24
β -BHC	66	1	91	3	66	3	86	8
γ -BHC	73	4	92	2	75	9	79	16
δ -BHC	104	5	99	0	96	2	94	6
α -chlordane	86	3	96	2	81	3	96	3
γ -chlordane	94	1	98	3	87	1	94	3
<i>o,p'</i> -DDD	84	0	101	4	77	1	96	1
<i>p,p'</i> -DDD	96	7	99	5	96	3	99	1
<i>o,p'</i> -DDE	90	3	99	3	84	1	98	2
<i>p,p'</i> -DDE	102	3	101	2	94	2	97	2
<i>o,p'</i> -DDT	69	5	100	3	74	3	99	2
<i>p,p'</i> -DDT	106	7	103	2	104	4	101	2
aldrin	77	3	92	1	72	4	85	8
dieldrin	99	2	98	2	94	3	93	3
endrin	90	3	98	1	82	5	102	8
HCB	86	2	84	4	78	7	68	20
heptachlor	45	75	100	2	26	37	91	13
mirex	71	5	97	5	67	2	99	2
PCNB	98	3	93	1	65	9	84	16