

## 모세관 컬럼 기체크로마토그래피에 의한 유기염소제 농약의 분리 정량에 관한 연구

金宅濟<sup>†</sup> · 魚淵愚 · 金榮相<sup>\*</sup>  
한국과학기술원 화학분석실  
<sup>\*</sup>고려대학교 문리대학 화학과  
(1987. 5. 4 접수)

## A Study on the Separation and Determination of Organochlorine Pesticides by Capillary Column Gas-liquid Chromatography

Tae-k-Jae Kim<sup>†</sup>, Yun-Woo Eo, and Young-Sang Kim<sup>\*</sup>  
*Chemical Analysis Laboratory, Korea Advanced  
Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea*  
*<sup>\*</sup>Department of Chemistry, Korea University,  
Jochiwon, Choong-nam 320, Korea*  
(Received May 4, 1987)

**요 약.** 모세관 컬럼을 사용한 기체크로마토그래피로 19종 유기염소제 농약의 분리를 검토하였고  
샬에 첨가한 농약들의 회수율을 구하여 봄으로서 실제분석에 대한 본 방법의 응용 가능성을 조사하  
였다. SE-30 과 OV-17 모세관 컬럼의 분리를 비교하여 본 결과 OV-17 컬럼(25m×0.20mm, 0.17  
μm 두께)으로 분리가 잘되고 있으며, splitless 방식으로 주입한 농약들의 머무른 시간과 봉우리 면  
적에 대한 상대표준 편차가 최대로 0.16%와 8.2%이었다. 샬에 첨가된 농약의 회수율은 대부분 85%  
이상이었고 분석 결과에 대한 상대표준편차가 가장 큰 것이 11.4%로서 혼적량의 잔류농약분석에서  
비교적 정밀도가 좋음을 확인하였다.

**ABSTRACT.** The separation of 19 organochlorine pesticides was studied by capillary column gas  
chromatography. The applicability of this method to the fresh rice was investigated. Comparison  
of the resolution of pesticides by OV-17 and SE-30 capillary columns revealed that OV-17 column  
(25m×0.20mm, 0.27μm thickness) showed better resolution. The relative standard deviations(RSD)  
for their retention times and peak areas obtained by splitless injection mode were within 0.16%  
and 8.2%, respectively. The recoveries of pesticides spiked in fresh rice were mostly over 85%  
and their RSDS did not exceed 11.4%.

### 서 론

본 연구자들은 증진 컬럼을 사용한 기체 크로  
마토그래피로 농산물에 잔류되어 있는 유기염소  
제 농약을 동시에 추출하여 분석하는 방법에 관

한 연구를 발표한 바 있다.<sup>1,2</sup> 그런데 증진 컬럼  
의 좋지 못한 분리능으로 인하여 일부의 농약에  
서 약간씩 겹치고 있어서 만족한 결과를 얻지  
못하였다.

본 연구에서는 증진 컬럼으로 분석했던 유기

염소제를 포함한 19종의 농약에 대한 모세관 컬럼 크로마토그래피의 분리능을 검토하고, 여기서 얻은 조건으로 실험에 첨가된 농약들의 회수율을 구하여 봄으로서 실제 분석에 응용이 가능한지를 검토하였다.

충진 컬럼 기체크로마토그래피로 유기 염소계 농약을 분석하는 연구는 앞의 논문에서 인용한 바와 같이 많이 발표되었다. 앞에서 지적한 바와 같이 충진 컬럼의 좋지 않은 분리능으로 인하여 한번에 여러가지 농약들이 완전히 분리되지 않고 몇개의 농약에서 겹치고 있었다. 그래서 1970년대 후반부터 분리능이 좋고 용리시간이 짧은 이점 등이 있는 모세관 컬럼을 개발, 이용해서 복잡하고 다양한 유기 성분들의 분석이 연구되어 오고 있다. 다른 종류의 농약과 함께 유기 염소계 농약의 분석에도 많지는 않지만 모세관 컬럼이 이용되어 왔다.

Onuska와 Thomson<sup>3</sup>은 농약 분석에서 모세관 컬럼의 응용에 관한 review 논문을 발표하였는데 정지상으로 OV-101이나 SP-2100(methyl silicone), SE-52(methyl, 5% phenyl 및 1% vinyl silicone) 및 OV-17(methyl/phenyl silicone)이 유용하게 이용된다고 하였다. 그중 OV-101의 정지상을 피복한 모세관 컬럼으로 18가지 농약을 분리한 크로마토그램과 머무른 시간 및 봉우리 면적의 재현성을 보고하였다. 그 결과에서 비교적 분리도 잘 되었으며 재현성도 좋았다.

Ripley와 Braun<sup>4</sup>은 15m의 SE-30 모세관 컬럼을 사용하여 194종의 각종 농약과 그 대상물에 대한 머무른 시간을 구하였고 머무른 시간에 대한 재현성도 보았다. 아울러 이들 농약에 대한 전자 포획 검출기(ECD)와 질소인 열이온 검출기(NPD)의 감응도 평가하였다. 그중 57가지 유기염소계 농약의 머무른 시간을 aldrin과 parathion에 대한 상대적 값으로 구하였는데 몇 가지 농약에서는 값이 같고 일부는 차이가 적어서 완전하게 분리하지 못하였다.

또, Stan과 Goebel<sup>5</sup>도 SP-2100과 OV-17의 모세관 컬럼으로 식품에 잔류된 87종의 농약을 분석하는 연구를 발표하였다. 30종의 유기염소계 농약도 포함되어 있는데 aldrin에 대한 상대

적 머무른 시간을 구하였고 질소-인 열이온 검출기에 대한 감응도 나타내었다.

본 연구에서 분리능을 검토하려는 농약은 환경청 고시 제81-5호와 환경보존법 제42조 2의 규정에서 규제하고 있는 14종의 유기염소계 농약의 DDE 2종과 DDD 3종을 합한 19종이다. Crosslinked OV-17과 SE-30의 모세관 컬럼을 사용하여 각 농약의 머무른 시간과 봉우리 면적을 구하고, 재현성도 구하였다. 아울러 이상에서 얻은 조건으로 실험에 첨가된 농약들의 회수율을 구하여 봄으로써 실제 분석에서의 응용성을 검토하였다.

## 실 험

기기. 본 실험에서 사용한 기체 크로마토그래프는 Data System Vista 402가 장치된 Varian Vista 6000+6500이었다. 검출기는 <sup>63</sup>Ni 전자포획 검출기로서 온도는 280°C이었다. OV-17을 0.17 $\mu$ m의 두께로 crosslink 시킨 안지름 0.20mm의 25m와 SE-30을 0.50 $\mu$ m로 crosslink 시킨 안지름 0.33mm의 25m 및 0.25 $\mu$ m로 안지름 0.22mm의 50m 모세관 컬럼 세가지를 사용하였다. N<sub>2</sub>를 운반기체로 사용하였으며 컬럼내의 흐름속도는 2ml/min이었고, septum의 흐름속도는 3ml/min, 검출기에서 make-up 흐름속도는 30ml/min이었다. 기체 크로마토그래프-질량분석기는 VG의 12-250형 Quadrupole에 Hewlett Packard 5790형 GC를 부착시킨것을 사용하였다.

표준 농약 및 시약. 19종의 유기 염소계 표준 농약은 미국 농경 보호청(EPA, Research Triangle Park, N.C.)에서 제공받은 것이며 순도는 대부분 99%이상이고 다음의 농약들만이 99%이하이었다. *p, p'*-DDD; 98.1%, *m, p'*-DDD; 98.0%, *p, p'*-DDT; 98.6%, daconil; 95.0%. 이상의 농약을 각각 10mg씩 정확히 취하여 *n*-hexane에 녹여 100ml로 만들어 100 $\mu$ g/ml의 stock solution을 준비하였다.

Acetone, ethyl ether 및 *n*-hexane은 Mallinckrodt 사제의 nanograde를 그대로 사용하였으며, petroleum ether는 J. T. Baker 사제로서 잔

류농약 분석용을 사용하였다. NaCl 과 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 는 특급시약을 사용하였다.

**실험과정.** 앞의 논문에서 보고한 방법으로 농산물로부터 추출하여 cleanup 한 농약찌꺼기를 모세관 컬럼 기체 크로마토그래피로 분리 정량하였다. 즉, 오염되지 않은 쌀 25g 에 농약 0.10 내지 0.26 $\mu$ g 을 가하고 물 30ml 을 가해준 다음 acetone 100ml 를 가하여 균일하게 1분간 갈아 주었다. 이를 거르고 거른액에 포화 NaCl 용액 10ml 를 가하고 100ml 의 petroleum ether 로 2회 추출하여 농약들을 분배시켰다. 추출액에 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 를 가하여 탈수시키고 여과하여 거른액을 증발 건조시켰다.

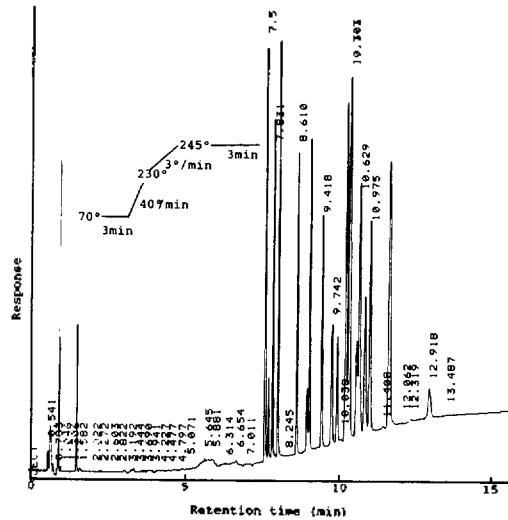
찌꺼기를 ethyl ether-petroleum ether(6:94)의 용리액에 녹인 다음 65 $^{\circ}$ C 로 활성화시킨 Florisil 관에 통과시켜 cleanup 하였다. 처음에는 ethyl ether-petroleum ether 100ml 로 용출시키고 다시 acetone 100ml 로 용출시켜 받은 용액으로 부터 용매를 증발시켜 찌꺼기를 얻었다.

Cleanup 한 찌꺼기를 *n*-hexane 5.00ml 에 녹여서 OV-17 컬럼의 기체 크로마토그래피로 분리 분석하였다. 오븐의 온도는 program 된 방식으로 상승시켰는데 처음 3분간은 70 $^{\circ}$ C 로 유지한 후, 분당 40 $^{\circ}$ C 의 속도로 230 $^{\circ}$ C 까지 상승시키고, 다시 분당 3 $^{\circ}$ C 의 속도로 245 $^{\circ}$ C 까지 상승시켜서 1분간 유지시켰다.

**결과 및 고찰**

**모세관 컬럼에 의한 농약의 분리.** 잔류 농약 분석에 흔히 사용되고 있는 액체상층 OV-17 과 SE-30 이 crosslink 된 모세관 컬럼에 의한 유기염소계 농약 19종의 분리를 조사하였다. 즉, 실험에서 준비한 100 $\mu$ g/ml 농약의 표준용액을 *n*-hexane 으로 묽혀서 0.01 $\mu$ g/ml 용액을 만든 다음 2 $\mu$ l 를 splitless 방식으로 컬럼에 주입시켜 주어진 조건으로 크로마토그램을 얻었다(Fig. 1, 2 및 3).

SE-30 모세관 컬럼의 경우 0.50 $\mu$ m 두께와 0.33mm 안지름의 25m 컬럼에서 오븐의 온도 상승 방식은 처음 70 $^{\circ}$ C 에서 3분간 유지시킨 다음, 분당 40 $^{\circ}$ C 의 속도로 230 $^{\circ}$ C 까지 상승시키고, 다



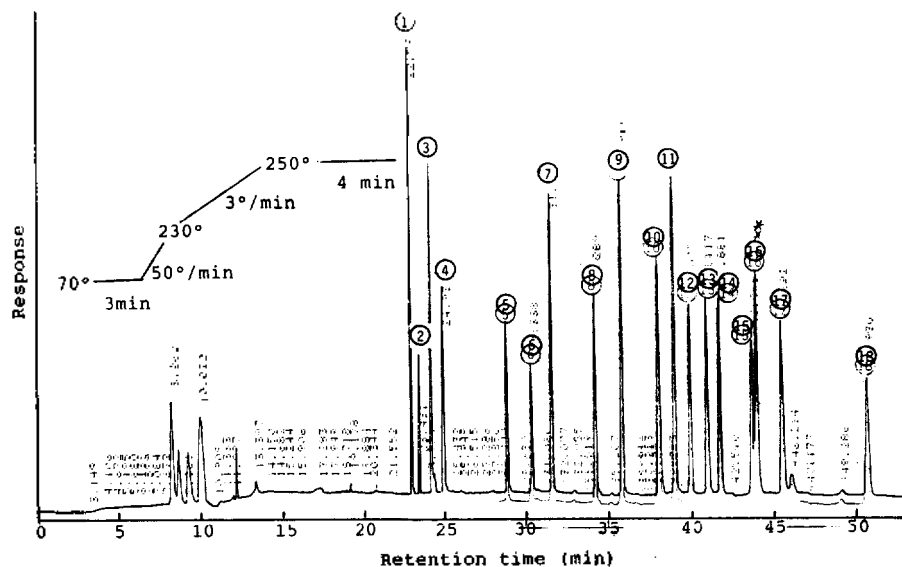


Fig. 2. Gas chromatogram of 19 organochlorine pesticides on SE-30 capillary column(50×0.22mm 0.25 $\mu$ m). (1)  $\alpha$ -BHC. (2)  $\beta$ -BHC. (3)  $\gamma$ -BHC. (4) daconil. (5) heptachlor. (6) dicofol. (7) aldrin. (8) heptachlor epoxide. (9) *o,p'*-DDE. (10) endosulfan (I). (11) *p,p'*-DDE. (12) *o,p'*-DDD. (13) dieldrin. (14) *m,p'*-DDD. (15) endrin. (16) *p,p'*-DDD+endosulfan(II). (17) *o,p'*-DDT. (18) *p,p'*-DDT.

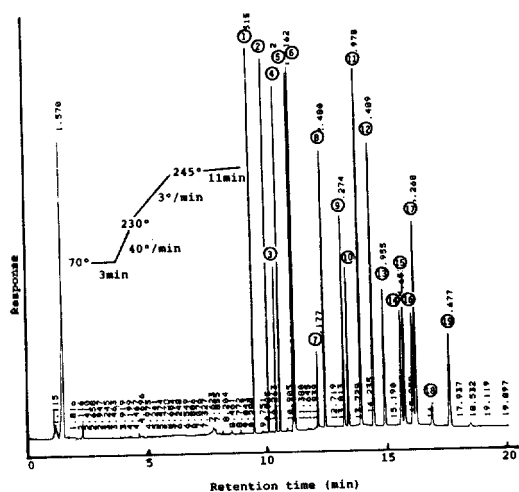


Fig. 3. Gas Chromatogram of 19 organochlorine pesticides on OV-17 capillary column(25m×0.2mm, 0.17 $\mu$ m). (1)  $\alpha$ -BHC. (2)  $\beta$ -BHC. (3)  $\gamma$ -BHC. (4) heptachlor. (5) daconil. (6) aldrin. (7) dicofol. (8) heptachlor epoxide. (9) *o,p'*-DDE. (10) endosulfan (I). (11) *p,p'*-DDE. (12) dieldrin. (13) *o,p'*-DDD. (14) endrin. (15) *m,p'*-DDD. (16) *o,p'*-DDT. (17) *p,p'*-DDD. (18) endosulfan(II) (19) *p,p'*-DDT.

른 시간을 제산하였고, 이들 데이터를 이미 발표된 문헌들의 데이터와 함께 Table 1에 수록하였다. 크로마토그램에서 볼 수 있었던 바와 같이 SE-30 컬럼에서 *p,p'*-DDD와 endosulfan(II)는 1.40으로 같고 endrin은 1.39로 차이가 적어서 분리가 완전하지 않음을 알았다. OV-17에서는 daconil과 aldrin의 경우 0.99와 1.00으로 차이가 적어서 열려스러우나 Table 2의 머무른 시간에 대한 상대표준편차가 daconil에서 0.14%이고 aldrin에서 0.13%로 정성하는데 별 문제가 없을 것으로 생각된다.

또 OV-17과 SE-30에 의한 용리순서와 분리를 비교하기 위하여 Ripley와 Braun<sup>4</sup>의 SE-30 모세관 컬럼에 의한 상대 머무른 시간과 Ramsey와 Lee<sup>6</sup>의 OV-1이나 SE-30의 충전 컬럼에 의한 상대 머무른 시간도 Table 1에 수록하였다. Ramsey 등의 데이터는 12종의 유기염소계 농약에 대한 것일뿐만 아니라 충전컬럼에 의한 것이므로 이들 데이터와 비교하는 것은 큰 의미가 있을 것으로 생각되지 않는다. 다만 참고가 될

Table 1. Relative retention time of 19 organochlorine pesticides to aldrin

Pesticides	Repley <sup>a</sup>	Ramsey <sup>b</sup>	OV-17	SE-30 (50m)
1. $\alpha$ -BHC	0.63	0.67	0.86	0.73
2. $\gamma$ -BHC	0.69	0.82	0.90	0.77
3. $\beta$ -BHC	0.69	—	0.93	0.74
4. heptachlor	0.90	0.90	0.94	0.91
5. daconil	0.73	1.15	0.99	0.79
6. aldrin	1.00	1.00	1.00	1.00
7. dicofol	1.74	—	1.09	0.96
8. heptachlor epoxide	1.11	—	1.11	1.08
9. <i>o, p'</i> -DDE	1.21	—	1.18	1.14
10. endosulfan (I)	1.21	1.56	1.20	1.21
11. <i>p, p'</i> -DDE	1.31	1.96	1.25	1.24
12. dieldrin	1.29	1.80	1.29	1.30
13. <i>o, p'</i> -DDD	1.32	2.51	1.33	1.27
14. endrin	1.35	1.99	1.39	1.39
15. <i>m, p'</i> -DDD	—	—	1.41	1.33
16. <i>o, p'</i> -DDT	1.45	2.70	1.44	1.46
17. <i>p, p'</i> -DDD	1.43	2.29	1.45	1.40
18. endosulfan (II)	1.36	—	1.51	1.40
19. <i>p, p'</i> -DDT	1.56	—	1.57	1.61

<sup>a</sup>B. D. Ripley and H. E. Braun, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 66(5), 1084 (1983). <sup>b</sup>J. D. Ramsey and T. D. Lee, *J. Chromatogr.*, 184, 185 (1980).

이하에 수록하였다. Ripley 등의 결과는 SE-30을 0.25 $\mu$ m 두께로 crosslink 시킨 0.25mm 안지름의 15m 컬럼을 사용하여 얻은 것이다. 대략적인 머무른 시간 순서는 본 실험의 데이터와 비슷하지만 몇가지 농약에서 상대머무른 시간이 같아서 겹치는 것을 알 수 있다.  $\gamma$ -BHC와  $\beta$ BHC는 0.69로서 완전히 겹치고 *o, p'*-DDE와 endosulfan (I)도 1.21로서 겹치었다.

Heptachlor epoxide도 1.11로서 이들 봉우리와 일부가 겹치고 있고, endrin과 endosulfan (II)이 1.35와 1.36으로 부분적으로 겹치고 있다. 따라서 이들 농약을 개별적으로 분석할 때는 방해될 받아서 좋은 결과를 얻을 수 없다.

특기할 것은 dicofol의 경우 Ripley 등의 결과에서 1.74이고 본 연구에서 SE-30 컬럼의 값은 0.96이고 OV-17의 값은 1.09로서 상대 머무른 시간이 크게 차이가 나고 용리순서가 많이 달랐

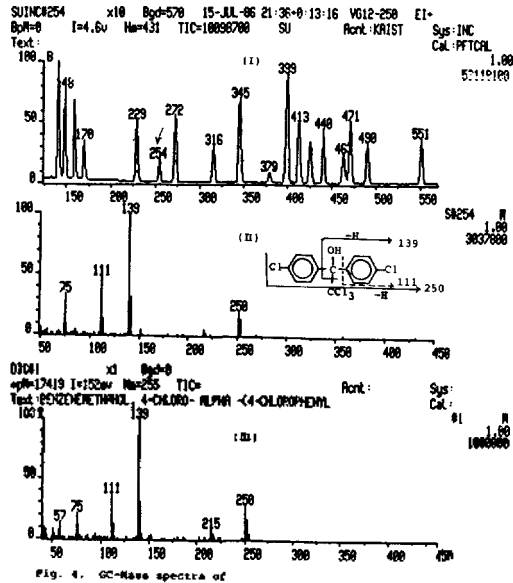


Fig. 4. GC-Mass spectra of (I) total ion chromatogram by SE-30, (II) mass spectrum of #254, (III) library spectrum of dicofol(NBS).

다. 그래서, 본 연구에서는 SE-30 컬럼에서 0.96에 해당하는 봉우리의 성분을 기체크로마토그래프 질량분석로 확인하여 보았다. Fig. 4는 SE-30 컬럼의 크로마토그램과 질량스펙트럼으로서 이 성분의 질량 스펙트럼이 NBS의 dicofol 스펙트럼과 잘 일치하고 있다. 따라서, 본 연구에서 구한 상대 머무른 시간이 옳고 용리 순서도 틀림이 없다고 생각된다.

각 농약의 머무른 시간과 봉우리 면적에 대한 재현성을 보기 위하여 OV-17 컬럼을 사용하고 같은 조건으로 4회 크로마토그램을 그리고 표준편차와 상대표준편차를 구하였다(Table 2). 머무른 시간에 대한 상대 표준 편차는 0.10 내지 0.16%로서 재현성이 대단히 좋다. 분리정도가 가장 나쁜 daconil과 aldrin에서 머무른 시간 차이가 0.065분으로서 11분 정도의 머무른 시간에 대한 표준편차 0.016분과 0.015분은 별로 방해가 되지 않을 것으로 생각된다. 또한, *o, p'*-DDT와 *p, p'*-DDD에서 머무른 시간 차이가 0.122분으로 0.017분의 표준편차는 겹침 방해가 없음을 나타내 주었다.

Table 2. Reproducibility of retention time and peak area for organochlorine pesticides by splitless mode (Run number: 4, sample quantities: 0.01ppm, 2 $\mu$ l)

Pesticides	Retention time			Peak area		
	Mean ret. time	SD	RSD(%)	Mean area	SD	RSD(%)
1. $\alpha$ -BHC	9.342	0.014	0.15	4198	21	0.5
2. $\gamma$ -BHC	9.950	0.016	0.16	2804	38	1.4
3. $\beta$ -BHC	10.262	0.016	0.15	659	16	2.5
4. heptachlor	10.434	0.015	0.14	2932	17	0.6
5. daconil	10.989	0.016	0.14	3137	67	2.1
6. aldrin	11.054	0.015	0.13	3515	53	1.5
7. dicofol	12.004	0.013	0.11	583	20	3.4
8. heptachlor epoxide	12.294	0.014	0.11	2165	51	2.4
9. <i>o</i> , <i>p'</i> -DDE	13.073	0.015	0.12	1007	51	5.1
10. endosulfan(I)	13.248	0.015	0.11	840	12	1.4
11. <i>p</i> , <i>p'</i> -DDE	13.765	0.016	0.11	3529	66	1.8
12. dieldrin	14.270	0.016	0.11	2600	86	3.3
13. <i>o</i> , <i>p'</i> -DDD	14.729	0.016	0.11	556	9	1.6
14. endrin	15.416	0.016	0.11	566	23	4.1
15. <i>m</i> , <i>p'</i> -DDD	15.543	0.019	0.12	868	63	7.2
16. <i>o</i> , <i>p'</i> -DDT	15.891	0.017	0.11	1004	56	5.5
17. <i>p</i> , <i>p'</i> -DDD	16.013	0.017	0.11	788	21	2.7
18. endosulfan(II)	16.659	0.016	0.10	243	9	3.6
19. <i>p</i> , <i>p'</i> -DDT	17.393	0.018	0.11	1074	88	8.2

봉우리 면적에 대한 상대표준편차도  $\alpha$ -BHC의 0.5% 내지 *p*, *p'*-DDT의 8.2%까지의 값으로 대부분의 농약에서 재현성이 대단히 좋다. *p*, *p'*-DDT(8.2%), *m*, *p'*-DDD(7.2%), *o*, *p'*-DDT(5.5%) 및 *o*, *p'*-DDE(5.1%)만이 약간 큰 값인데 잔류 농약 분석에서 AOAC법<sup>7)</sup>이 추천하는 85% 이상 회수율을 고려한다면 문제가 될 것으로 생각되지 않는다.

**검정곡선과 첨가 농약의 회수율.** 19종의 유기염소계 농약에 대한 <sup>63</sup>Ni 전자포획 검출기의 감응을 보기 위하여 100 $\mu$ g/ml의 표준 농약 용액을 *n*-hexane으로 묽혀서 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 $\mu$ g/ml의 작업 용액을 만들었다. 이들의 봉우리 면적을 측정하여 검정곡선을 도시하였다(Fig. 5).  $\beta$ -BHC, heptachlor epoxide, aldrin, *p*, *p'*-DDE, dieldrin 및 endosulfan(II)등에서는 직선에 가까운 검정곡선을 보여주고 있으며, 다른 농약들에서는 곡선을 나타낸다. 비교적 급험이 큰  $\alpha$ -BHC를 제외하고는 직선의 검정곡선을 나타

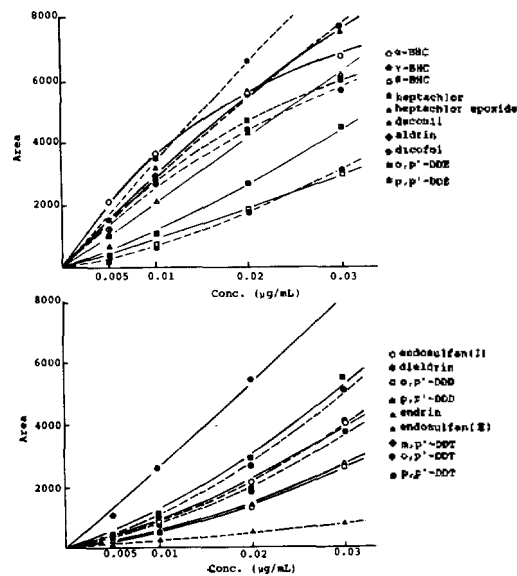


Fig. 5. Calibration curves of organochlorine pesticides by splitless mode.

내고 있어서 이를 이용하여 농약을 정량하여도 무방할 것으로 생각된다.

이상에서 얻은 분리 및 검출 조건으로 쌀에 첨가된 농약들의 분리를 확인하였고 아울러 회수율을 구하여 보았다. 즉, 실험과정에서와 같이 쌀 25g에 첨가한 0.10내지 0.26 $\mu$ g의 농약을 추출하고 cleanup하여 크로마토그램을 그렸고 각 농약의 봉우리 면적을 측정하여 함량을 분석하였다.

추출 및 cleanup 과정에서 방해성분들이 모두 제거되는지를 확인하기 위하여 사용한 용매, 흡

착 컬럼에 용리시키기 전과 후, 그리고 cleanup한 찌꺼기의 크로마토그램을 그렸다(Fig. 6). Fig. 6-1은 acetone, n-hexane 및 petroleum ether의 혼합 용매의 크로마토그램인데 빠른 머무른 시간에서 용매들의 봉우리가 보일 뿐 농약의 봉우리가 나타나는 8분 이후에서는 아무런 봉우리가 보이지 않았다. 이로서 19종의 유기염소계 농약을 분석하는데 있어서 이들 용매를 사용할 수 있음을 알았다.

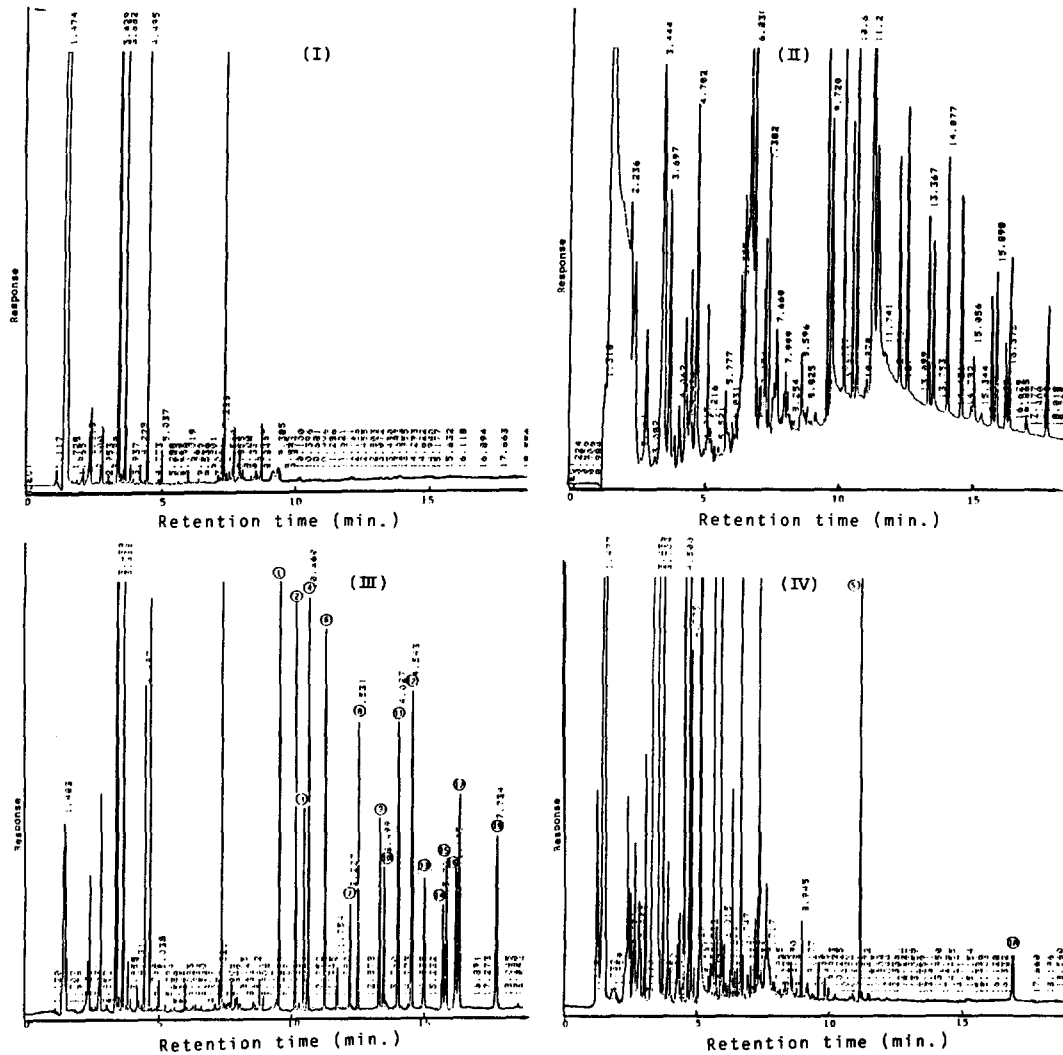


Fig. 6. Chromatograms of concentrated solvents & extracts of rice. (I): concentrated solvent(aceton-hexane-pet. ether as a mixed eluant), (II): the extracts of rice before eluting adsorption column. (III): the extracts of rice after eluting adsorption column(Fraction I). (IV): the extracts of rice after eluting adsorption column(Fraction II). Peak identities same as Fig. 3.

Fig. 6-2는 쌀에 농약을 첨가한 다음 이들을 추출 해내기 위하여 acetone으로 녹여내고 petroleum ether로 분배시킨 용액의 크로마토그램이다. 이 크로마토그램에서는 추출된 농약 성분 뿐만 아니라 쌀에서 녹아나온 지방분을 포함한 여러가지 유기방해 성분이 존재하고 있으며, 또 이들이 농약분석에 방해함을 보여준다. 따라서 이들 방해성분을 제거해야 하는데 이를 위하여 Florisil의 흡착질럼을 통하여 용리시켰다. 이때 사용한 용리액은 petroleum ether와 ethyl ether를 94:6으로 혼합한 용매와 acetone이었다. 혼합 용매로는 19종중 17종이 용출되어 나오며 daconil과 endosulfan(II)는 용출되지 않으므로 이들을 acetone으로 다시 용출시켰다. 이들 용출액을 각각 받아서 용매를 증발시킨 다음 *n*-hexane에 녹여 크로마토그램을 그렸다(Fig. 6-3, 4). 하나의 크로마토그램으로 얻기를 원하면 두가지 용출액을 합하여 증발 건조시켜 *n*-hexane에 녹이면 된다. Fig. 6-3과 4의 크로마토그램에서 농약 봉우리들은 표준 농약 크로마토그램

(Fig. 3)과 같은 패턴을 보여주었다. 따라서 쌀로부터 녹아나온 유기성분이나 다른 농약의 방해를 피해서 분석할 수 있음을 보여 주었다.

이 크로마토그램에서 봉우리의 면적을 측정하여 검정곡선(Fig. 5)으로부터 각 농약의 함량을 구하고 이로서 첨가한 농약에 대한 회수율을 계산하였다(Table 3). 회수율은 *p, p'*-DDE의 79.1% 내지 *m, p'*-DDD의 110.4%까지인데 대부분 85% 이상으로서 AOAC법<sup>7</sup>이나 다른 문헌<sup>8,9</sup>에서 정한 기준(85% 이상)을 초과하고 있다. 다만, *p, p'*-DDE(79.1%), endosulfan(I) (81.3%), *o, p'*-DDE(84.1%), *p, p'*-DDD(84.3%)등이 85%미만인데 크게 미달되는 것이 아니고, 또 19종 농약을 동시에 분석하는데 있어서 어느 정도는 감수해도 될 것으로 생각된다.

첨가된 농약의 정량 데이터에 대한 상대표준 편차는  $\gamma$ -BHC의 1.6% 내지 *p, p'*-DDT의 11.4%까지로서 혼적량 분석을 생각하면 재현성이 좋은 것으로 판단된다. 아울러 본 방법으로 19종의 농약들을 25g의 시료에 대해서 검출할 수

Table 3. Recoveries and detection limits of organochlorine pesticides added to Rice(Run number=4)

Pesticides	Added ( $\mu$ g)	Mean recovery (%)	SD	RSD (%)	Detection limit (ppm)
1. $\alpha$ -BHC	0.12	93.6	3.5	3.8	0.001
2. $\gamma$ -BHC	0.12	94.4	1.5	1.6	0.001
3. $\beta$ -BHC	0.11	98.8	2.7	2.7	0.002
4. heptachlor	0.12	102.3	7.2	7.1	0.001
5. daconil	0.12	107.3	9.0	8.4	0.001
6. aldrin	0.11	94.7	3.0	3.2	0.001
7. dicofol	0.23	107.4	10.1	9.4	0.004
8. heptachlor epoxide	0.10	89.8	6.0	5.6	0.001
9. <i>o, p'</i> -DDE	0.12	84.1	4.2	5.0	0.001
10. endosulfan (I)	0.10	81.3	7.2	8.9	0.002
11. <i>p, p'</i> -DDE	0.11	79.1	7.2	9.1	0.001
12. dieldrin	0.12	91.8	4.6	5.0	0.001
13. <i>o, p'</i> -DDD	0.11	88.6	5.9	7.5	0.002
14. endrin	0.12	86.0	4.1	4.8	0.002
15. <i>m, p'</i> -DDD	0.11	110.4	7.3	6.6	0.002
16. <i>o, p'</i> -DDT	0.21	95.0	8.2	8.1	0.04
17. <i>p, p'</i> -DDD	0.11	84.3	7.9	9.4	0.001
18. endosulfan (II)	—	94.2	2.4	2.5	0.002
19. <i>p, p'</i> -DDT	0.26	101.0	11.5	11.4	0.004



있는 한계를 구하였다. 즉, *n-hexane* 에 녹인 표준용액과 바탕용액으로 바탕자체의 검출한계를 구한 다음 그 한계농도를 25g 시료에서 한계로 환산하여 Table 3에 수록하였다. 각 농약에서 0.001 내지 0.004 $\mu\text{g/g}$ 의 검출한계를 보여주고 있는데, 이 정도면 농산물에서 허용되는 잔류농약의 함량을 분석하는데 충분할 것으로 생각된다.

### 결 론

모세관 컬럼을 사용한 기체 크로마토그래피로 19종의 유기 염소계 농약을 효과적으로 분리할 수 있었으며, 실제 쌀에 첨가된 농약들의 회수율도 바람직하였다.

- (1) 모세관 컬럼은 SE-30(25m $\times$ 0.33mm, 0.5 $\mu\text{m}$  및 50m $\times$ 0.22mm, 0.25 $\mu\text{m}$ )보다 OV-17(25m $\times$ 0.20mm, 0.17 $\mu\text{m}$ )이 19종의 유기 염소계 농약을 더 잘 분리시켰다.
- (2) Ripley 등이 보고한 dicofol의 용리순서와 머무른 시간이 다르다는 사실을 액체상이 다른 OV-17과 SE-30의 GC와 GC-MS로 확인하였다.
- (3) Splitless 방식으로 주입하여 얻은 머무른 시간과 봉우리 면적에 대한 상대 표준편차가 각각 0.16%와 8.2%의 최대값을 보여 줌으

로 재현성이 비교적 좋았다.

- (4) 쌀에 첨가한 19종 농약의 회수율이 대부분 85%이상이었고 상대표준편차도 11.4%가 최대로서 흔적량의 잔류농약분석에 이 방법을 응용할 수 있음을 확인하였다.

### 인 용 문 헌

1. 김택제, 박송자, 김영상, 대한화학회지, 29 (5), 496 (1985).
2. 김택제, 박송자, 김영상, 대한화학회지, 29 (5), 503 (1985).
3. F. I. Onuska and R. D. Thomson, Spectra-Physics, *Chromatography Review*, 6(3), 1 (winter 80/81).
4. B. D. Ripley and H. E. Braun, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 66(5), 1084 (1984).
5. H-J. Stan and H. Goebel, *J. Chromatogr.*, 298, 55 (1983).
6. J. D. Ramsey and T. D. Lee, *J. Chromatogr.*, 184, 185 (1980).
7. W. Horwitz, "Official Methods of Analysis of the A. O. A. C." 13th Ed., p. 466, 1980.
8. S. Gulto and S. Kato, "Analysis of Pesticide Residues", Soft Science Inc., Tokyo, Japan, 1980.
9. M. C. Bowman, "Analysis of Pesticide Residues", Vdl. 58, p. 280, John-Wiley & Sons, New York, U. S. A. 1981.