

土壤, 水, 農作物中에 있어서 殘留農藥分析을 위한 水蒸氣 蒸溜法의 應用에 관한 연구*

梁桓承, 文永熙, 張益銳, 崔然喆.**

Studies on the Application of Steam Distillation for the Analysis of Pesticide Residues in Soil, Water and Crops*

Hwan-Seung Ryang, Young-Hee Moon, Ik-Sun Jang and Youn-Chul Choi**

Abstract

Application of steam distillation on the analysis of pesticide residue in soil, water and crops was studied using the nitrogen distillation apparatus. Most pesticides which were extracted by organic solvents could be analyzed by the steam distillation method. For instance, distillations of PCNB, γ -BHC, α - or β -endosulfan, IBP, diazinon, fenthion, fenitrothion, alachlor, butachlor, pretilachlor, metolachlor, pendimethalin, benthio-carb and molinate were possible, but not simazine, atrazine and nitrofen. The optimum volume of distillate for a sufficient extraction of pesticide varied according to kind of pesticide. In general, the volume needed was little for carbamate, but much more for organochlorine. When the definite amount of distillate was obtained and then the condenser was washed by acetone, the optimum volume of distillate was less. Using the steam distillation method, the amount of organic solvent needed for one extraction of pesticide from soil, water and vegetable was less than the conventional solvent extraction method, and the analytical procedure became simpler. The process of concentration and clean up was mostly unnecessary, although a ghost peak was apparent in the gas chromatogram according to the kind of materials distilled.

緒 論

農藥이 選擇의 效果가 있고, 人畜이나 環境에 惡影響이 없는 것이 理想의이라 할 수 있겠지만, 現在로 써는 그렇지 못하여 一部 農藥은 環境汚染物質로써 土壤, 農作物을 비롯 自然環境의 全域에 移動되어지며 殘留되어진다. 이 때문에 生態系에 있어서 農藥의

殘留量을 測定하는 것은 대단히 重要한 일이다.

殘留農藥의 分析方法으로서는 現在까지 水, 土壤, 農作物等 對象에 關係없이 거의 大部分이 有機溶媒를 利用하여 農藥成分을 抽出하여 濃縮한 후 clean up을 거쳐 定量分析을 行한다. 그러나 有機溶媒抽出方法을 利用할때 單 한점의 農藥이라 하여도 실제 農作物이나 土壤 등에서 殘留量을 測定하려면 상당량

* 本論文은 1986年度 文敎部 支援 韓國學術 振興財團의 自由 公募 課題 學術研究 助成費에 의하여 研究되었음.

** 全北大學校 農科大學 農化學科 (Dept. of Agricultural Chem., Coll. of Agriculture, Chonbuk National Univ. Chonju, 560-756, Korea)

의 有機溶媒가 消費되며, 또 抽出 및 濃縮時에 여러 가지 器具가 必要할 뿐만 아니라, 抽出하고자 하는 對象農藥에 따라서 각기 다른 有機溶媒와 clean up에서의 吸着劑 등을 選定하는데 큰 어려움이 따른다.¹⁾ 따라서 多量の 有機溶媒, 特殊한 試藥과 器具가 不足한 地域에서 殘留農藥의 分析은 손쉬운 일이라 할 수 없기에 農藥의 分析方法의 改善이 實실효히 要望된다 하겠다.

이에 따라 著者등은²⁾ 土壤中에 있어서 各種 農藥의 殘留分析을 위하여 매우 간단한 水蒸氣 蒸溜法을 提案한 바 있다. 이 水蒸氣 蒸溜法에 의한 農藥 抽出方法은 極小量の 有機溶媒로써 殘留農藥의 抽出이 可能하며 clean up이 必要없어 대단히 效果的이고 簡便한 方法으로써 從來 有機溶媒에 의해 抽出했던 農藥中 상당수가 이 方法에 의하여 抽出이 可能함이 指摘되었다. 水蒸氣 蒸溜法에 의한 殘留 農藥抽出에 대한 실제 應用은 주로 有機塩素系^{3,5)} 및 카바메이트系의^{1,6,7)} 農藥을 대상으로 土壤中 抽出에 한정되어 있을 뿐이다. 그런데 最近 著者등은 土壤 뿐만 아니라 農作物에 있어서도 몇 種의 農藥은 水蒸氣蒸溜法에 의하여 抽出이 可能함을 指摘한 바 있다.⁸⁾

本 研究에 있어서는 우리나라에서 現在 널리 알려진 農藥을 對象으로 土壤, 農作物, 水中에 있어서 殘留農藥分析이 水蒸氣蒸溜法에 의해 可能的 農藥을 찾아내고, 나아가서 選擇된 農藥에 대하여 效率性, 精밀도등을 보다 높여 殘留農藥分析을 위한 水蒸氣蒸溜法의 應用을 確固히 하고저 研究檢討한바 얻어진 結果를 報告한다.

材料 및 方法

1. 使用農藥

實驗에 使用한 農藥은 7系統의 18種 (表1참조)이 었으며, 標準品을 農藥研究所 및 農業資材檢査所로부터 分讓받아 使用하였다.

2. 使用土壤

實驗에 使用한 土壤은 全北大學校 農科大學(全州市)밭園場(埴土, pH4.6, 有機物含量 2.15%)과 논園場(壤土, pH5.95, 有機物含量 1.4%), 農村振興廳作物試驗場(水原市)의 논園場(砂質埴土, pH5.78, 有機物含量 2.54%), 嶺南作物試驗場(密陽邑)의 논園場(埴壤土, pH5.88, 有機物含量 1.96%), 湖南作物試驗場(裡里市)의 논園場(埴壤土, pH5.88, 有機

物含量 2.49%)에서 採取하였으며 (以下 全州土壤, 全州1土壤, 水原土壤, 密陽土壤, 裡里土壤으로 命名함), 主로 使用한 土壤은 全州土壤이었다.

3. 使用 農作物

實驗에 使用한 배추, 무우 및 양파의 品種은 各各 興農種苗社의 가라신1호, 백경, 용안홍으로 · 全北大學校 農科大學 農場에서 25日間以上 栽培한 것이었 으며, 白米의 品種은 삼강벼였다. 實驗에 主로 使用한 農作物은 배추였으며, 이들 農作物은 유발에 잘 마쇄 하여 實驗에 使用하였다.

4. 水蒸氣蒸溜裝置

農藥抽出에 使用한 水蒸氣蒸溜裝置는 그림1에 나타 낸 A型和 B型이었다. A型은 Kjeldahl-窒素蒸溜裝置의 Liebig 冷却管을 Reflux 冷却管으로 교체한 裝置이며, B型은 A型을 보다 簡單하게 變型시킨 形態이다.

5. 水蒸氣蒸溜에 의한 農藥의 回收率檢定 實驗

蒸溜裝置(B型)의 試料flask (kjeldahl flask)에 試料 (全州 1 土壤, 水道水, 배추) 20g을 옮기고 農藥 (10 00 또는 10,000ppm acetone 溶液)을 1ppm이 되게 添加한후 잘 混合하여 蒸溜裝置에 連結하여 蒸溜시켰 다. 蒸溜時間은 溜出液 100ml을 取하는데 約6분이 걸 리도록 개스בל을 調整하였으며 冷却이 充分히 되도록 하였다. 溜出液은 100ml씩 500ml을 取하였다.

한편, 裝置에 따른 回收率 比較을 위하여는 全州 土壤 20g을 蒸溜裝置A와 B型에 옮기고 fenitrothion 과 alachlor을 1ppm이 되도록 添加하고 蒸溜하였다. 農藥의 吸着에 따른 回收率을 調查하기 위하여는 全州 土壤 20g과 물 40ml을 試料flask에 옮기고 PCNB와 benthicarb을 각각 1ppm이 되게 處理하고 마개를 한다음, 25°C에서 48時間⁹⁾ 진탕한후 蒸溜하였다. 蒸溜時間 短縮을 위한 實驗에서는 全州 土壤에 溜出速度가 느렸던 PCNB를 1ppm이 되게 添加하여 50, 100, 200, 300, 400, 500ml의 溜出液을 各各 取한 다음 acetone 5ml로 冷却管内壁를 씻어 내려 溜出液에 合하였다. 蒸溜에 使用한 試料量 및 添加農藥濃도에 따른 農藥의 回收率 調查를 위하여는 全州土壤, 水, 배추 各 10, 20, 50g에 PCNB, fenitrothion, benthicarb, alachlor 를 各各 0.1, 1ppm이 되도록 添加하여 蒸溜하였다. 機器分析時 抽出 對象物別 溜出液中의 妨害peak 存在 狀態을 調查하기 위하여는 5種의 土壤(方法2項),

무우(根部, 葉部), 배추 양파, 白米를 各各 10, 50g을 蒸溜하였다. 有機溶媒抽出法과 比較하기 위하여는 全州土壤 및 배추에 PCNB, fenitrothion, benthocarb, alachlor을 1 ppm이 되게 添加하고 後藤 등의¹⁾ 方法에 準하여 有機溶媒로 農藥을 抽出하였다.

6. 農藥의 定量分析

溜出液 500ml에 0.1N HCl (約20ml)을 加하고 n-hexane 50ml(2回 分割 30, 20ml)의 比로 農藥을 抽出하였다. Hexane 抽出液을 직접 혹은 濃縮(低濃度인 경우)하여 개스크로마토그래피에 1-3 μ l을 주입하여 標準品의 檢量線에 比較하여 定量하였다.

各 農藥의 機器分析條件은 後藤 등의¹⁾ 方法에 準하였으며 全體의인 方法은 다음과 같다. 分析에 使用한 개스크로마토그래피(Philips 社의 Pye Unicam Series 304)의 Detector는 有機鹽素系, 酸amide系, diphenyl ether系의 農藥 分析에는 ECD, 有機磷系, 酸amide系, carbamate系의 農藥分析을 위하여는 NP-FID를 使用하였으며, Column (유리제, 2.0mm \times 1.5m, 4mm \times 1.5m)의 充填劑는 OV-17, OV-17/210, DC-200, SE-60 Chromosorb W였다. ECD의 경우 使用溫度는 detector : 260~290 $^{\circ}$ C, Columnoven : 230~270 $^{\circ}$ C, Injection port : 250~280 $^{\circ}$ C 였으며, 妨害 peak 檢定을 위하여는 各各 290, 260, 270 $^{\circ}$ C였고, NP-FID의 경우에는 Detector : 250-260 $^{\circ}$ C, Column oven : 180-240 $^{\circ}$, Injection port : 200-250 $^{\circ}$ 였으며 妨害peak 檢定을 위하여는 各各 250 $^{\circ}$ C, 230 $^{\circ}$ C, 240 $^{\circ}$ C 였다. 使用개스의 流速은 ECD의 N₂(carrier gas) 30~60 ml/min였으며 NP-FID의 경우 N₂ : 30ml/min, H₂ : 30ml/min, air : 300ml/min 였다.

結果 및 考察

1. 各種農藥의 殘留分析을 위한 水蒸氣蒸溜法에 의한 抽出可能性.

土壤, 水, 農作物(배추)에 農藥을 1ppm이 되도록 添加한후 水蒸氣蒸溜法에 의하여 抽出分析하여 回收率을 求한 結果는 表1과 같다.

土壤, 水, 배추에 있어서 農藥의 回收率을 보면 대체적으로 물에서가 높은 편이었고, 다음은 土壤, 배추의 順이 였으며, 農藥種類에 따른 回收率은 carbamate系의 benthocarb와 molinate가 95%以上으로 매우 높았으며, 有機鹽素系의 r-BHC, PCNB, α -와 β -endosulfan은 85%以上 (배추에서 endosulfan의 80%内外을 除外)으로 높은 편이였다. 有機磷系의 回收率은

農藥의 種類에 따라 多少 差異를 보여 IBP와 diazinon은 85%以上으로 높은 편이였으나 fenthion과 fenitrothion의 경우는 80%程度였다. 酸amide系의 경우에도 回收率은 물에서 90%以上이였으나, 土壤과 배추에서 多少 낮아 80%程度였다. Dinitroaniline系의 pendimethalin 回收率은 80%内外로 全體의 으로보아 供試農藥中 가장 낮은 回收率을 나타냈다. 以上에서 지적한 바와 같이 從來 有機溶媒에 의하여 抽出分析하였던 많은 農藥이 水蒸氣蒸溜에 의하여 抽出이 可能함을 알 수 있었다. 그러나 diphenyl ether系의 nitrofen과 triazine系의 simazine, atrazine은 水蒸氣蒸溜에 의한 抽出이 不可能하였다.

農藥은 揮散性을 가지며 이 揮散性은 農藥의 理化學的 性質 특히 水溶解度, 蒸氣壓과 關係를 가진것으로 알려져 있는데,^{10,11,12)} 水蒸氣蒸溜에 의한 農藥의 抽出性은 農藥의 揮散性과 關連을 갖는 것으로 사료되며 특히 蒸氣壓과 關係가 깊은 것으로 판단되며 일반적으로 蒸氣壓이 높은 農藥일 수록 水蒸氣蒸溜에 의한 抽出이 容易한 것으로 판단된다. 그 예로 水蒸氣蒸溜法에 의한 抽出이 不可能했던 triazine系의 simazine과 atrazine의 蒸氣壓은 각각 6.1 $\times 10^{-9}$ 과 3.0 $\times 10^{-7}$ mmHg/20 $^{\circ}$ C로 供試農藥中 가장 낮았다. 따라서 本 研究에서 供試하지 않았던 農藥에 대하여도 蒸氣壓과 관련지어 볼때 더욱 많은 種類의 農藥이 水蒸氣蒸溜에 의한 抽出이 可能할것으로 추정된다. 著者²⁾들은 DDT, PCP, dieldrin, aldrin, CIPC등의 農藥도 水蒸氣蒸溜에 의한 抽出이 可能함을 지적한 바 있다.

2. 溜出液量에 따른 回收率의 變化

農藥의 充分한 回收까지의 適切한 溜出液量을 決定하기 위하여 有機鹽素系, 有機磷系, carbamate系, 酸amide系에서 대표적으로 各各 PCNB, fenitrothion, benthocarb, alachlor을 選定하여 分割된 溜出液에서의 回收率을 比較한 結果, 表2에 나타낸 바와 같이 PCNB의 경우는 蒸溜되는 速度가 매우 느려 溜出液이 많으면 많을 수록 回收率이 높아져 400-500ml의 溜出液에서도 PCNB가 回收됨을 알 수 있었으며 이는 500ml以上까지 取해야 거의 완전히 回收할 수 있음이 지적되었으나 benthocarb의 경우는 매우 빨리 蒸溜되어 溜出液 50ml에서 98.1%까지 回收되고 그 以上の 溜出液에서는 거의 回收되지 않았다. Fenitrothion과 alachlor는 300ml의 溜出液에서 最高의 回

Table 1. Recovery of pesticides from soil, water and chinese cabbage by the steam distillation method

Pesticides	Recovery (%)		
	Water	Soil	Chinese cabbage
Organochlorines			
r-BHC	96.0	96.4	99.2
PCNB	94.1	93.4	95.2
α -Endosulfan	95.1	94.3	80.3
β -Endosulfan	85.8	88.3	79.2
Organophosphorus			
IBP	99.9	99.8	98.4
Diazinon	91.4	91.4	85.4
Fenthion	81.6	83.6	83.6
Fenitrothion	80.1	85.7	81.9
Acid amides			
Alachlor	95.7	85.7	81.9
Butachlor	94.4	84.2	80.5
Pesticides	Recovery (%)		
	Water	Soil	Chinese cabbage
Pretilachlor	90.5	81.7	77.4
Metolachlor	92.9	87.3	88.3
Dinitroanilines			
Pemimethalin	84.7	76.7	78.0
Carbamates			
Benthiocarb	98.0	96.7	95.5
Molinate	99.0	98.0	97.8
Triazines			
Simazine	—	—	—
Atrazine	—	—	—
Diphenyl ethers			
Nitrofen	—	—	—

Used materials weight : 20g, Added concentration of pesticide : 1ppm

Table 2. Effect of distillate volume on the recovery of pesticide from soil

Volume of distillate (ml)	Recovery (%)			
	PCNB	Fenitrothion	Benthiocarb	Alachlor
50	—	—	98.1	—
100	50.4	68.7	98.2	50.8
200	65.0	81.1	98.3	73.8
300	70.8	83.9	98.4	85.7
400	82.3	84.0	97.3	85.9
500	88.6	84.0	97.2	86.0

Used soil amount : 20g, Added concentration of pesticide : 1ppm

收率을 나타냈다. 表에는 나타내지 않았으나 같은 系統의 農藥은 全般的으로 거의 비슷한 傾向을 보였다. 以上에서 지적한 바와 같이 農藥의 回收率이 最高值에 達할때까지 取해야할 溜出液量은 農藥의 種類에 따라 크게 差異가 있어 實驗上 注意가 要望된다.

한편, PCNB(有機鹽素系)와 같이 매우 느리게 蒸溜되는 農藥의 경우에는 水蒸氣蒸溜에 의한 抽出時 많은 時間이 要求되므로 이를 短縮하고자 PCNB을 選定하여 一定量의 溜出液을 取하고 冷却管을 acetone으로 씻어 내려 回收率을 比較 檢討한 바 表3에 나타난 바와 같이 PCNB의 回收率은 150, 350ml의 溜出液에서 각각 52, 78%에 지나지 않았으나 冷却管을 acetone으로 씻어 줌으로써 回收率이 각각 91, 98%로

Table 3. Effect of the washing of the condenser by acetone on the recovery of pesticide as function of distillate volume

Volume of distillate(ml)	Recovery(% of PCNB)	
	Acetone washing	None
150	91	52
350	98	73
450	98	85

월등히 높아짐을 알 수 있었으며, acetone으로 씻어 주지 않은 경우에는 450ml의 溜出液까지 回收率이

높아졌으나 acetone으로 冷却管을 씻어 줄경우에는 溜出液 350ml 이상에서는 回收率이 增加되지 않았다. 따라서 蒸溜(蒸發)된 農藥은 冷却과 더불어 冷却管壁에 附着되었다가 계속되는 蒸溜液에 의하여 씻겨 내려 오는 것으로 판단된다. 이 結果로 보아 一定量의 蒸溜液을 取한 다음 acetone으로 冷却管을 씻어 줌으로써 蒸溜時間을 크게 短縮시킬수 있음을 알 수 있었다.

3. 蒸溜裝置의 比較 檢討

農藥抽出을 위하여 사용한 水蒸氣蒸溜裝置는 kjeldahl 窒素蒸溜裝置을 약간 變型시킨 것으로 그림 1에 나타난 바와 같이 A裝置는 kjeldahl 蒸溜裝置의 Liebig 冷却管을 冷却의 效率을 높이기 위하여 Reflux 冷却管으로 바꾸었으며, B型은 A型을 보다 간단하게 하여 어느곳에서나 쉽게 조립할 수 있도록 變型시킨 것이다. 두 裝置를 이용 農藥의 回收率을 比較한 結果, 表4에 나타난 바와 같이 fenitrothion과 alachlor의 回收率은 두 裝置사이에 거의 차이가 없음이 판명된바 本 研究에서는 주로 B型을 使用하였다. 本 裝置의 조립에서 주의사항으로써는 蒸溜flask, kjeldahl flask와, 冷却管과의 連結部分을 가능한한 짧게 하여 熱의 消失을 적게 하는편이 보다. 效果의이며, kjeldahl flask 에 連結된 와그너管은 分析試料의 量이 적을 때는 不必要하나 量이 많을 때에는 蒸溜中 試料가 逆流하는 경우가 있으므로 必要하다.

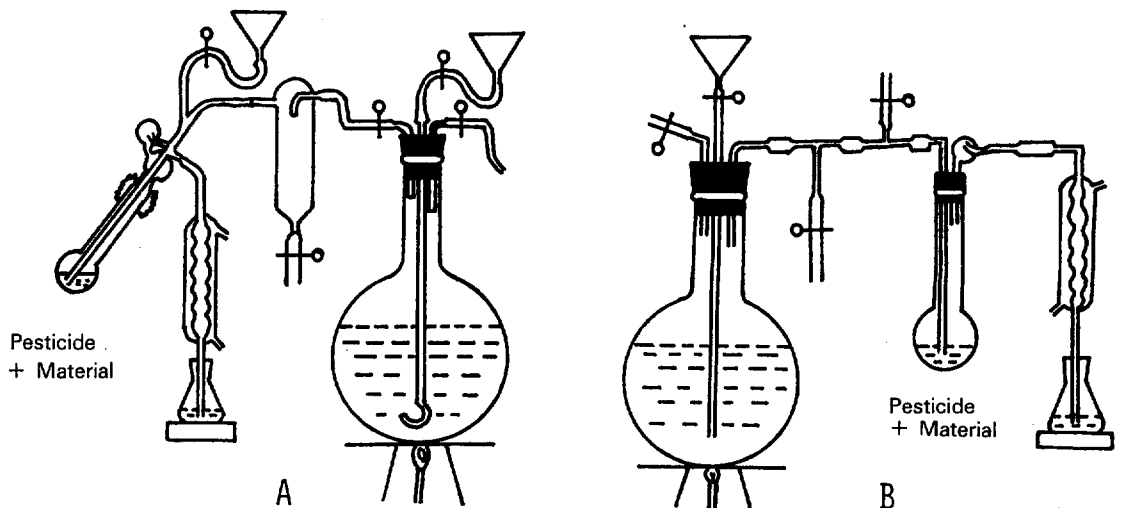


Fig. 1. Apparatus for the distillation and extraction of pesticides

Table 4. Effect of the steam distillation apparatus on the recovery of pesticide in soil

Apparatus	Recovery (%)	
	Fenitrothion	Alachlor
A type	83.9	85.7
B type	85.1	86.3

* Soil amount : 20g

* Pesticide concentration : 1 ppm

4. 水蒸氣蒸溜法과 有機溶媒抽出法の 比較

既存의 有機溶媒抽出法에 의한 農藥의 回收率에 對比하여 水蒸氣蒸溜法에 의한 回收率을 檢討하고자, 農藥의 系統에 따라 PCNB, fenitrothion, benthio-carb, alachlor을 選定하여 土壤中 回收率을 調査한 바, 表5에 나타낸 바와 같이 4農藥 모두 兩 抽出法에서 큰 差異가 없었다. 沈 등¹³⁾도 有機鹽素系農藥의 回收率은 水蒸氣蒸溜法과 有機溶媒抽出法 사이에 差가 없음을 報告한바 있다. 따라서 水蒸氣蒸溜法에 의한 農藥의 抽出은 적은(1點當 10~50ml) 有機溶媒를 이용하는 效果인 方法으로 판단되나, 回收率의 精密度는 農藥의 種類 및 對象試料에 대하여 더욱더 究明되어져야 하겠다.

Table 5. Comparison of pesticide recovery in soil by the steam distillation method and the solvent extraction method

Pesticide	Recovery (%)	
	Steam distillation	Solvent extraction
PCNB	93.4	93.4
Fenitrothion	83.9	92.8
Benthio-carb	98.0	92.8
Alachlor	85.7	89.8

Used soil amount : 20g. Added concentration of pesticide : 1 ppm

5. 農藥의 吸着에 따른 回收率 檢定

土壤이나 農作物에 處理한 農藥은 處理된 狀態로만 存在하지 않고 土壤에 吸着되게 된다. 따라서 吸

着된 狀態의 農藥에 대하여 抽出性 程度을 比較하고자, PCNB와 benthio-carb을 土壤에 添加하고 2日間 진탕시켜 農藥을 吸着시킨 다음 水蒸氣蒸溜法으로 抽出한 結果는 表6과 같다.

Table 6. Recovery of the pesticide adsorbed in soil

Soil	Added concentration	Recovery (%)	
		PCNB	Benthio-carb
Chonju (20g)	1 ppm	99.3	97.2

Shaking time : 48hour

土壤에 吸着된 後의 PCNB와 benthio-carb의 回收率은 各各 99.3과 97.2%로 農藥添加直後 抽出한 경우 各各 94.3과 96.7%(表1)에 差異가 없었던 바, 吸着된 農藥에 대하여도 水蒸氣蒸溜에 의한 抽出이 可能할 것으로 판단된다. 그러나, 農藥이 土壤이나 植物體에 吸着 또는 吸收되어 bound residue 狀態로 存在하는 경우도 있는데¹²⁾ 이點에 대하여 더욱더 檢討되어져야 하겠다.

6. 分析試料量 및 添加農藥濃度에 따른 回收率 檢定

水蒸氣蒸溜에 使用한 分析試料의 量과 農藥濃度를 달리하여 農藥의 回收率을 調査한 結果는 表7과 같다.

土壤, 水, 배추의 分析量을 10, 20, 50g으로하고 農藥의 濃度를 0.1과 1ppm으로 하였을때 農藥의 回收率은 農藥과 試料의 種類에 따라 差異가 있으며 一般的으로 農藥의 濃度가 낮을 때(0.1 ppm)는 分析試料量이 많을 경우 (50g)가 적을 경우(10g) 보다 回收率이 높았고, 農藥의 濃度가 높을때(1 ppm)는 이와는 反對의 傾向을 보였으나 그 差는 경미하였다.

한편, 分析試料量 및 부피가 많을때 (무우, 배추와 같은 경우) 蒸溜時 試料가 더욱 膨脹하여 kjeldahl flask의 上部로 試料가 浮上하고 때로는 冷却管으로 逆流되는 경우도 있었다. 따라서 試料量에 따라 回收率에 큰 差異가 없으니, 分析에 너무 많은 量의 供試는 피하는 것이 좋을 것으로 사료된다.

Table 7. Recovery of the pesticide in soil, water and chinese cabbage by the amount of the sample and the concentration of the pesticide

Pesticide	Added concentration (ppm)	Recovery (%)								
		Water (ml)			Soil (g)			Chinese cabbage (g)		
		10	20	50	10	20	50	10	20	50
PCNB	0.1	97	97	98	96	95	97	93	94	95
	1.0	94	94	94	93	93	92	93	92	91
Fenitrothion	0.1	83	80	89	80	80	84	78	78	80
	1.0	88	80	81	85	84	87	80	79	80
Benthiocarb	0.1	95	96	96	95	96	96	93	94	95
	1.0	95	98	96	96	97	95	94	96	94
Alachlor	0.1	86	86	90	82	84	88	84	85	86
	1.0	96	96	95	88	86	87	83	82	81

7. 機器分析時 妨害物質에 대한 檢討

有機溶媒抽出法에 비하여 水蒸氣蒸溜法에 의한 경우에는 機器分析(가스크로마토그래피 分析)時 精製過程이 必要없었다. (全州 土壤, 水, 배추, 특히 배추의 경우). 그러나, 對象試料에 따라서는 水蒸氣蒸溜時 溜出液中에 農藥 뿐 만 아니라 다른 異物質도 蒸溜되어 溜出液에 들어감으로써 機器分析上에서 妨害物質로 될 可能性이 豫測된 바, 土壤 및 農作物의 種類別 溜出液을 가스크로마토 그래피(GC)의 分析條件(detector : ECD, NP-FID, 컬럼 充填劑 : SE-60, OV-17)을 달리하여 크로마토그램을 調査한 結果는 그림 2,3과 같다.

土壤種類別 溜出液의 크로마토그램을 보면 ECD條件에서 全州, 全州1, 裡里土壤에서는 妨害peak가 檢出되지 않았으나, 水原과 密陽土壤에서는 column의 種類에 따라 peak의 樣式은 달랐지만 妨害peak가 存在했으며 peak의 크기정도는 늦게 取한 溜出液일수록 점점 적어 졌다(그림2). 그러나 窒素와 磷을 含有한 化合物을 選擇의으로 檢出하는 NP-FID를 使用하였을 경우에는 土壤과 컬럼의 種類에 관계없이 전혀 妨害peak가 檢出되지 않았다. 따라서 有機磷系나 carbamate系의 農藥을 定量할 때 NP-FID를 使用하면 보다 效果의이라 하겠다.

한편 무우(葉, 根)와 쌀의 溜出液은 ECD에서만 若干의 妨害peak가 檢定되었으며, 물과 배추의 경우는

detector와 充填劑의 種類에 관계 없이 妨害peak가 檢定되지 않았으나, 양파의 경우에는 全條件에서 妨害peak가 檢定되었다. 이와 같이 分析試料에 따라서는 機器分析時 各種 peak가 檢定되므로 만약 이들 peak가 分析하고자 하는 農藥의 peak와 retention time이 一致하여 農藥의 定量分析이 곤란할 경우도 예상되어지는데 이런 경우에는 機種, 充填劑 등 機器分析條件의 變化 혹은 精製過程 등 세심한 주의가 要望된다. 한편, 沈 등¹³⁾에 의하면 試料에 銅粉末을 添加하여 蒸溜함으로써 GC分析에서 妨害peak가 除去되어 效果의인 것으로도 알려져 있다.

本 研究結果, 從來 有機溶媒抽出法으로 抽出했던 多數 農藥이 水蒸氣蒸溜法에 의하여 抽出이 可能하였으며 간단한 器具로 分析할 수 있고 分析에 熟練을 要하지 않으며, 극히 적은 量의 有機溶媒로 分析이 可能하며 濃縮, 精製過程을 省略할 수도 있었던 바, 水蒸氣蒸溜法은 경우에 따라 매우 有用한 方法이라 하겠다.

要 約

土壤, 水, 農作物中 殘留하는 各種 農藥의 分析을 위한 水蒸氣蒸溜法의 應用性 및 精密度 등에 대하여 研究檢討하였다.

水蒸氣蒸溜에 의하여 抽出이 可能했던 農藥은 PCNB, α-BHC, β-endosulfan, IBP, diazinon, fenitro-

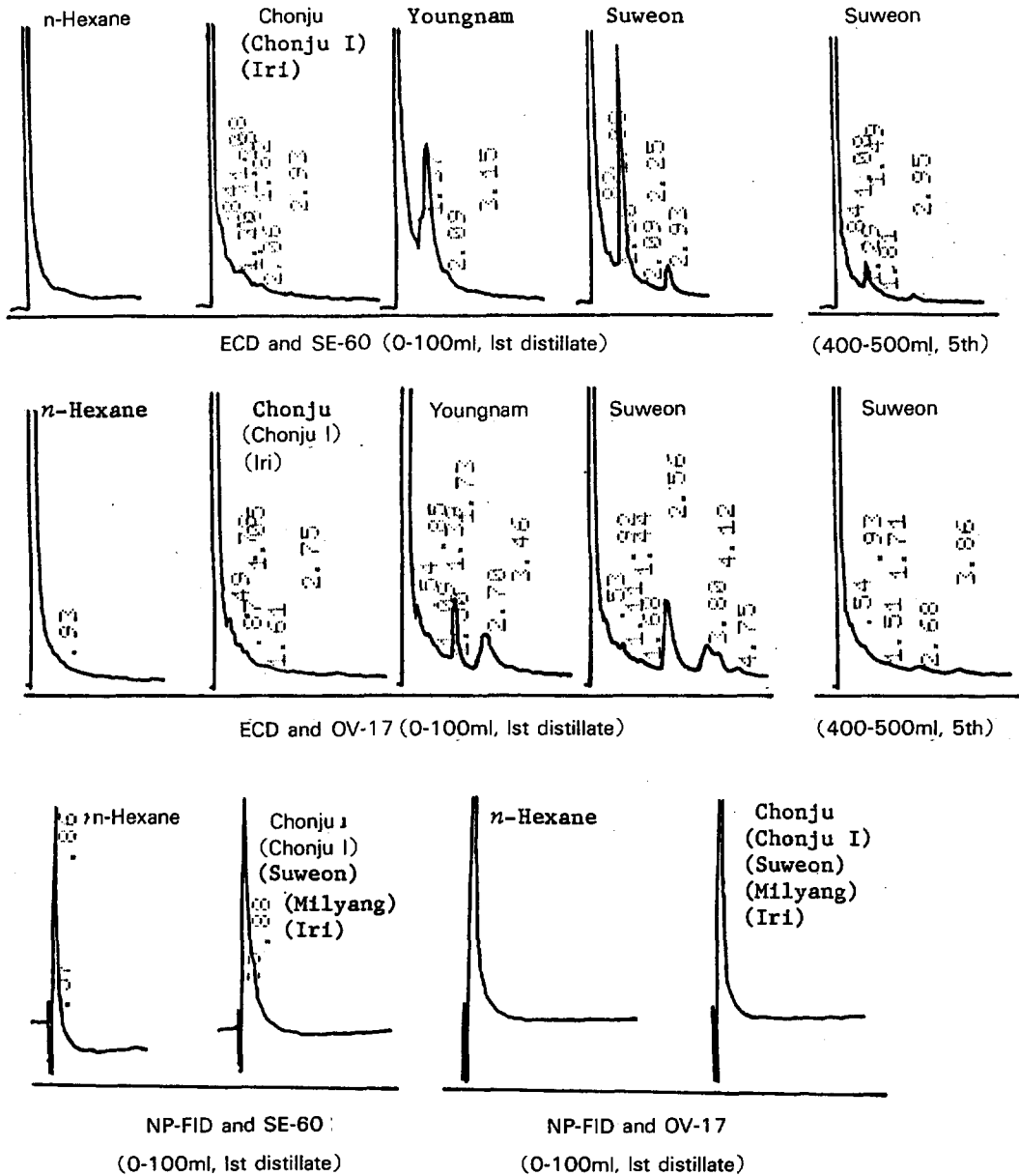
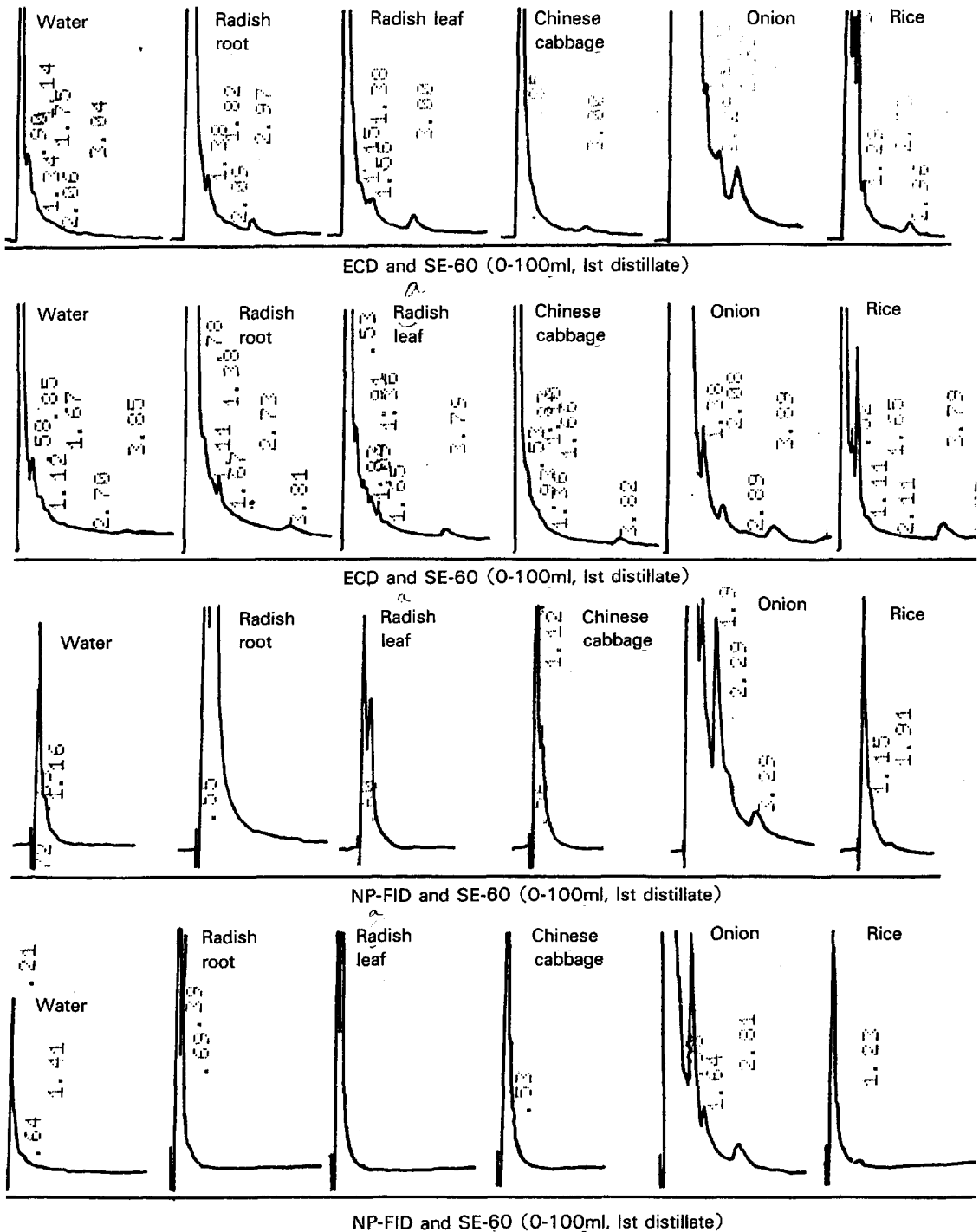


Fig. 2. GC chromatogram of distillate obtained from soils by steam distillation. The used detector of GC : ECD and NP-FID, Packing material of column ; SE-60 and OV-17.

thion, fenthion, alachlor, butachlor, pretilachlor, metolachlor, pendimethalin, benthioicarb, molinate 등이었으며 simazine, atrazine, nitrofen 등은 불가능하였다. 農藥의 蒸溜까지 要하는 溜出液量은 農藥의 種類에

따라 크게 달랐으며, 一定量의 溜出液을 取한 후 冷却管을 acetone으로 씻어 줌으로써 蒸溜時間을 短縮시킬 수 있었다. 水蒸氣蒸溜法은 少量의 有機溶媒로 農藥의 抽出이 可能했으며, 分析對象物質에 따라서



는 機器分析時 妨害物質이 檢定되기는 했지만 많은 경우 濃縮과 精製過程을 省略할 수도 있어 매우 有用한 方法이라 하겠다.

參 考 文 獻

1. 後藤眞康, 加藤誠哉(1980) : 殘留農藥分析法, ソフトサイエンス社, 東京, p. 15, 24, 69.
2. 文永熙, 歙稼昭三 (1981) : 各種農藥の土壤殘留分析のための水蒸氣蒸溜法 檢討, 日本土壤肥料學會發表要指, 11-19.
3. 能勢和夫 (1966) : 土壤中 PCP の 微量分析, 農藥生産技術, 14, 36.
4. 能勢和夫 (1970) : 殘留分析のための水蒸氣蒸溜法, 農藥生産技術, 22, 49.
5. 徐鎔澤, 沈在漢, 朴魯東 (1984) : 水蒸氣蒸溜法에 의한 土壤中有機鹽素系 殺蟲劑의 殘留分析 評價, 韓國環境農學會誌, 3(1), 23.
6. Ishikawa, K., Shinohara, R. and Akasaki, K. (1971) : Studies on the Behavior of Thiocarbamate Herbicide in Soil, Part. I. Gas Chromatographic Determination of 4-Chlorobenzyl N,N-Diethylthiocarbamate (Benthiocarb) in Soil, *Agr. Biol. Chem.*, 35(8), 1161.
7. Batchelder, G. H. and Patchett, G. G. (1960) : *Agr. and Food Chem.* 8(3), 214
8. Kuwatsuka, S. Moon, Y.H., Ohsawa, K., Yamamoto, I., Hartadi, S., Noegrohati, S., Sastrohamicjojo, M., Untung, K., Arya, N. and Sumiartha, K., (1986) : Comparative Studies on Pesticide Residues in Soils, Water and Vegetables in Indonesia and Japan, Proceeding of International Seminar on Comparative Agricultural Studies in South east Asia, Indonesia.
9. 歙稼昭三 (1981) : 農藥學實驗法, 深貝順一外3人編, 4, ソフトサイエンス社, 東京, p. 166.
10. Hance, R. J. (1980) : Interactions between Herbicides and Soil, Academic Press, London, P.1~222.
11. 福永一夫 (1981) : 農藥, 白亞書房, p. 24.
12. 日本土壤肥料學會(1981) : 土壤の吸着現象, 博友社, 東京, p. 129.
13. 沈在漢, 徐鎔澤, 朴魯東 (1983) : 土壤中有機鹽素系 殺蟲劑의 溶媒抽出法과 水蒸氣蒸溜法의 比較, 韓國環境農學會誌, 2(2), 73.