

## 생약 중 잔류농약의 분석(I)

—GC에 의한 16종의 잔류 규제 농약의 분석—

박만기\* · 박정일\* · 윤혜란 · 이은정 · 이수연\* · 노일협\*

서울대학교 약학대학

\*숙명여자대학교 약학대학

(Received December 22, 1992)

## Multiresidual Pesticide Analysis in Crude Drug

—Gas Chromatographic Analysis of 16 Controlled Pesticides—

Man Ki Park\*, Jeong Hill Park\*, Hye Ran Yoon, Eun Jeong Rhee,  
Soo Yeon Lee\* and Il Hyub Ro\*

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742

\*SukMyong Women's University, Seoul 140-742

**Abstract**—A method for the determination of 16 residual pesticides in crude drugs was examined. Crude drug was extracted with acetonitrile/water solution and the extract was partitioned between hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and NaCl saturated water. The organic layer was passed through cleanup column and subjected to the GC/ECD or GC/NPD analysis. Essential oil components in crude drug interfere with the analysis, and sulfuric acid treatment was adapted to overcome this interference.

**Keywords** □ Crude drug, pesticide analysis, GC/ECD, GC/NPD.

지금까지 잔류 농약 분석에 관한 연구는 주로 농수산물과 같은 식품을 대상으로 다양하게 연구되어져 왔고, 규제되는 농약의 종류도 국가적 차원에서 법으로 명시하고 있다. 그러나 식품 중의 잔류 농약 분석에 관한 연구는 상당히 진행된 반면 의약품으로 사용되는 생약 중의 잔류 농약 분석법에 관한 연구는 매우 적다. 특히 외국과는 달리 전통적으로 민간 요법 및 한방 제제로 생약을 치료 목적에 이용하는 우리나라의 현실을 감안해 볼 때 생약에 대한 잔류 농약의 규제가 현실적으로 시급함에도 불구하고 아직까지 이의 규제조차도 법으로 명시되어 있지 않은 실정이다.

본 연구는 생약 중 미량의 잔류 농약 분석법을

확립하기 위한 연구의 일환으로 우선 1991년까지 우리나라에서 식품 중의 잔류 허용 농도를 규제하고 있는 16종의 농약 분석을 위한 가장 효율적인 생약 시료의 전처리 및 정제 과정과 분석 조건을 검토하였다.

일반적으로 식품 중의 잔류 농약 분석을 위해서는 첫째, 식품 시료로부터 농약을 추출하는 과정<sup>1-2)</sup>과 둘째, 시료 추출물 중에 공존하는 여러가지 방해 성분을 제거하는 정제 과정<sup>3-5)</sup>을 거쳐야 한다. 첫번째 과정은 식품 중의 잔류 농약을 유기 용매가 함유된 수용액으로 추출한 후 다시 한번 극성 용매와 비극성 용매 사이에서 분배추출(liquid-liquid partition method)<sup>6-7)</sup> 하는 과정이며, 두번째 과정은 이렇게 추출한 잔류 농약과 식품의 추출물을 실리카겔, 알루미나, Florisil 또는 젤여과 크로마토그래피<sup>8-10)</sup> 등을 이용

\*본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로.

하여 정제하는 과정이다. 이 과정에서 농약과 함께 추출된 극성의 lipid나 색소 등 방해물질이 제거되고 농약은 상당히 농축된 상태로 흡착제로부터 분리된다. 여기서도 정제가 잘되지 않는 시료는 제 2 제 3의 컬럼<sup>11)</sup>을 통과시켜 정제하기도 한다. 하지만 컬럼을 여러번 통과할수록 농약의 손실이 많아지게 되므로 세심한 주의가 필요하다.

이런 정제 과정을 거친 시료는 GC를 이용하여 분석하게 된다. 몇몇 극성의 기능단을 가진 농약의 경우는 칼럼에 흡착되거나 GC 분석에서 tailing의 원인이 되므로 기능단을 유도체화시켜 비극성으로 만들어 주어야 한다. 또한 열에 민감하여 분해되기 쉬운 농약인 카바메이트계 농약의 일부는 LC나 SFC(supercritical fluid chromatography)를 이용하여 분석하기도 한다.

GC에 의한 농약 분석에서는 고분해능의 용융실리카 모세관(fused silica capillary)컬럼<sup>12-16)</sup>을 사용하며, 자주 사용되는 비극성 컬럼으로는 DC-200, SE-30, QV-101, OV-1, Dow-11 등이 있고, 좀 더 극성인 컬럼으로는 OV-17, QF-1, OV-210, OV-225 등이 있다. Thiophanate나 유기염소계 농약의 경우 ECD(electron capture detector)<sup>14)</sup>를, 질소를 포함하고 있거나 유기인계 농약의 경우 NPD(nitrogen phosphorous detector)<sup>15-17)</sup>를 이용하여 검출하며, 특히 황을 함유한 화합물은 FPD(flame photometric detector)를, 대량의 시료를 농축하여 분석하거나 혹은 몇몇 카바메이트계<sup>18-20)</sup> 농약 분석에는 FID(flame ionization detector)를 이용하여 분석하기도 한다.

지금까지 많은 다성분 잔류 농약 분석법(multiresidue method)이 개발되었고 지금도 꾸준히 개발되고 있지만 다양한 종류의 시료에 존재하는 모든 농약을 동시에 분석하기란 사실상 불가능하다. 특히, 의약품으로 사용되고 있는 생약은 그 기원과 사용 부위가 다양하고 재배, 유통과정도 식품과는 다를 뿐더러 주성분이나 공존 물질 또한 일반 식품과는 차이가 있기 때문에 생약을 대상으로 잔류 농약 분석을 할 경우 식품과는 상당히 다른 시료 처리법 및 분석법이 필요할 것으로 예측된다.

본 연구에서는 생약 중의 잔류 농약 분석법 확립을 목적으로 우선 약전 수재 생약 중 한방제제에 빈용되는 몇종의 생약을 대상으로 1991년까지 식품 중 잔류 허용 농도를 규제하고 있는 16종의 농약분석을

위한 적절한 시료 전처리법 및 정제 과정과 분석조건을 검토하였다.

## 실험방법

### 시 료

생약 시료인 시호, 복령, 작약, 당귀, 백지, 천궁, 향부자 등은 1991년 6월에 서울 경동시장 한약상에서 구입하였다.

시약 및 기기-다음과 같은 농약 표준품을 Wako Pure Chemical사로부터 구입하여 hexane으로 단계적으로 희석하여 유기염소계 0.5~10 ppm, 유기인계 1~6 ppm 및 카바메이트계 10~15 ppm의 농도가 되도록하여 GC 분석하였다.

○ 유기염소계 :  $\alpha$ -BHC(99%),  $\beta$ -BHC(98%),  $\gamma$ -BHD(99%),  $\delta$ -BHC(95%), aldrin(95%), dieldrin(85%), endrin(98%), captan(93%), captafol(93%), DDD(98%), DDT(91%)

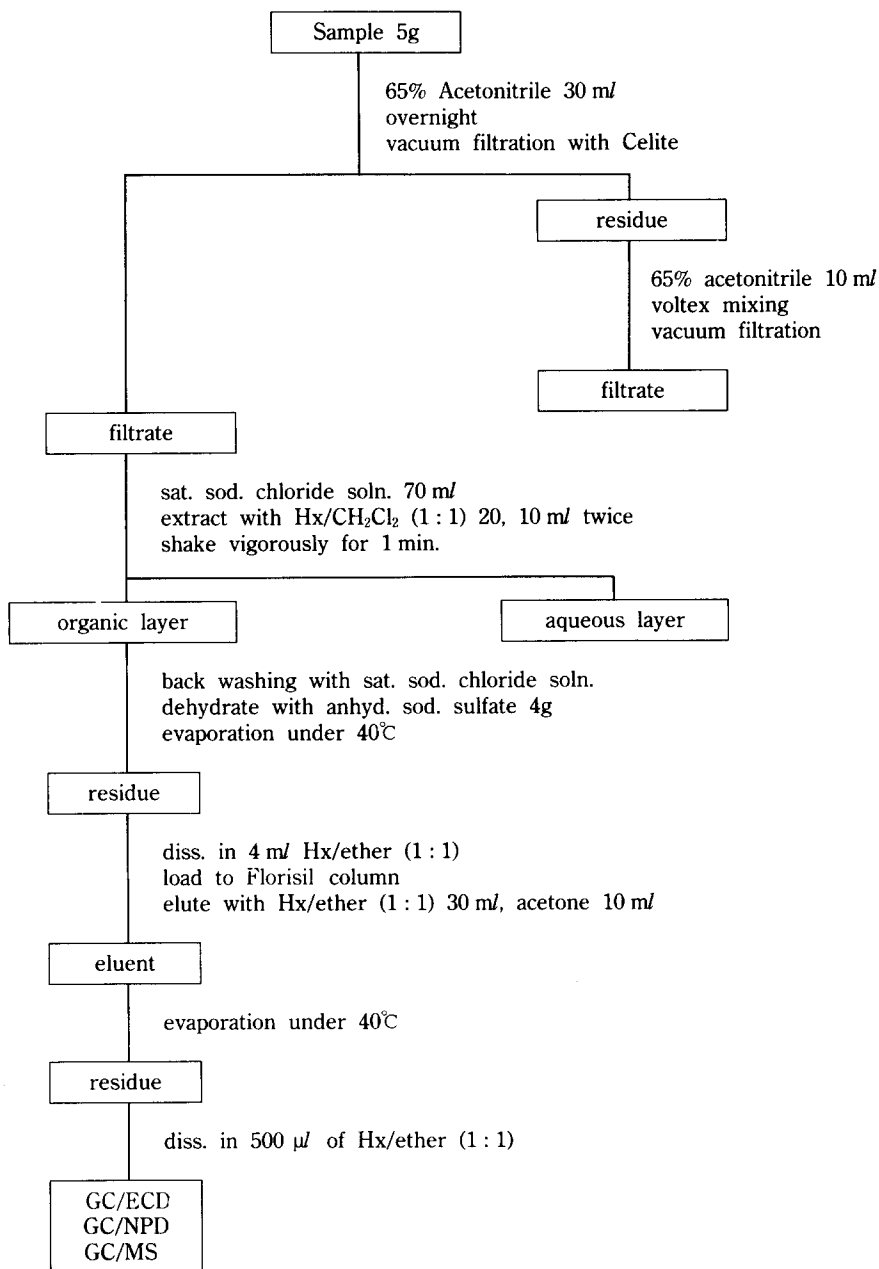
○ 유기인계 : diazinon(96%), dimethoate(98%), fenitrothion(95%), malathion(98%), fenthion(95%), parathion(98%), phenthoate(98%), EPN(90%)

○ 카바메이트계 : MIPC(98%), carbaryl(97%)

정제용 흡착제인 Florisil은 Kishida Chemical사 제품(60~100 mesh)을 사용하였으며, acetonitrile, hexane, dichloromethane, ethyl acetate 등은 잔류 농약 분석용 시약을 사용하였다. Homogenizer는 Biospec products사 제품을 사용하였고 GC는 Hewlett Packard사 제품(모델 5890 Series II)에 컬럼은 methyl silicone계의 용융 실리카 모세관 컬럼인 HP-1, (0.2 mm i.d.×25 m), Ultra-1 (0.32 mm i.d.×25 m)을 split mode에서 사용하였다. GC 오븐의 온도는 유기염소계 및 유기인계, 카바메이트계 농약을 동시에 분리할 수 있도록 150~250°C 까지 2.5°C/min으로 상승시켰다. 검출기는 <sup>63</sup>Ni-ECD 또는 NPD를 사용하였다.

### 시료 추출, 정제 및 분석

시료 추출-세절한 생약 시료 5g을 취해 65% 아세토니트릴 수용액에서 18시간 동안 냉침시킨 후 Celite 1g을 가해 voltex mixing하여, 깔대기에 Celite를 0.5 cm 두께로 깔고 감압 여과하였다. 잔사에 65% 아세토니트릴 수용액 10 ml를 가해서 voltex mixing한 후 여과하여 여액을 앞의 여액과 합하였다. 이를 분액



**Scheme 1**—Sample preparation for the residual pesticides analysis in crude drug.

깔대기에 옮기고 NaCl 포화 수용액 50 ml를 가한 후 hexane/dichloromethane(1:1) 20 ml 및 10 ml로 각각 1분간 강하게 진탕하여 2회 정량적으로 분배 추출하였다. 유기 용매층을 NaCl 포화 용액으로 1회 세척한 후 무수 황산나트륨 4g으로 탈수시켜 40°C

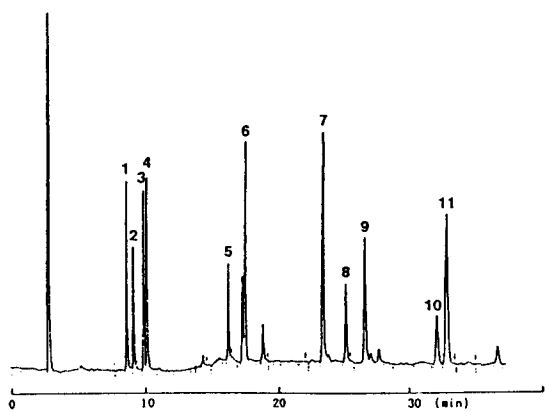
이하에서 감압 농축하였다(Scheme 1).

**흡착 컬럼을 이용한 정제**—위의 농축 잔사를 흡착 컬럼을 이용하여 정제 하였다. 이때 흡착 컬럼용 충전제로는 Florisil, silica gel 및 alumina를 서로 비교 실험하였다. 충전제를 hexane에 현탁시켜 1.2 cm i.d.x

**Table I**—Correlation coefficients of pesticides calculated from fortified Hoelen.

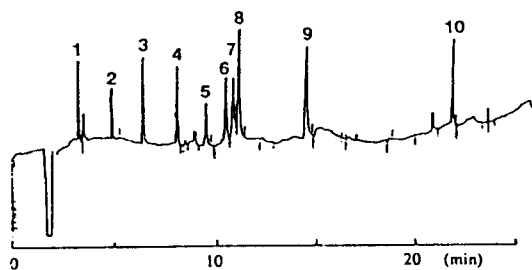
Organochlorine Pesticides	Correlation Coefficient	Organophosphorous Pesticides	Correlation Coefficient
γ-BHC	0.976	MIPC	0.986
δ-BHC	0.973	Dimethoate	0.975
Aldrin	0.981	Diazinon	0.953
Captan	0.978	Carbaryl	0.992
Dieldrin	0.933	Fenitrothiob	0.998
Endrin	0.983	Malathion	0.997
DDD	0.976	Fenthion	0.998
DDT	0.965	Parathion	0.998
Captafol	0.989	Phenthoate	0.990
		EPN	0.996

<sup>a)</sup>Pesticide standards solution: 0.5~5 ppm for org. chlorine, 1~12 ppm for org.phosphorus & carbamate pesticides.



**Fig. 1**—GC-ECD chromatogram of 11 organochlorine pesticides.

peak number; 1: α-BHC, 2: β-BHC, 3: γ-BHC, 4: δ-BHC, 5: aldrin, 6: captan, 7: dieldrin, 8: endrin, 9: DDD, 10: DDT, 11: captaiol.



**Fig. 2**—GC-NPD chromatogram of 8 organophosphorous and 2 carbamate pesticides.

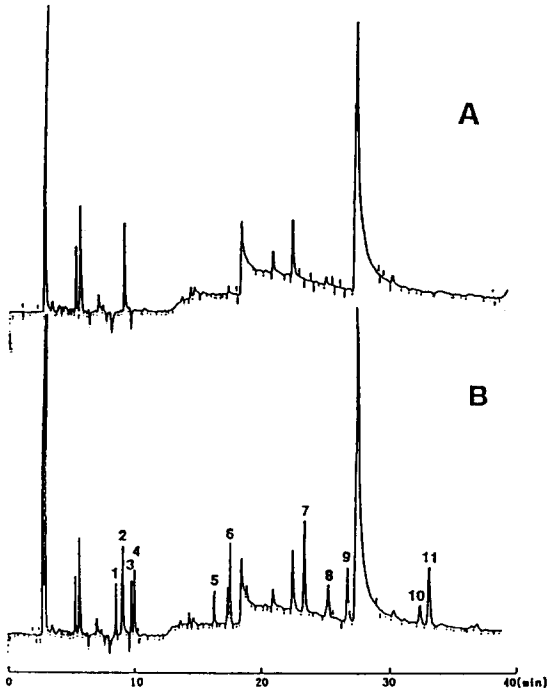
peak number; 1: MIPC, 2: dimethoate, 3: diazinon, 4: carbaryl, 5: fenitrothion, 6: malathion, 7: fenthion, 8: parathion, 9: phenthoate, 10: EPN.

**Table II**—Detection limits (S/N=3) of pesticides calculated from fortified Hoelen.

Org.chlorine	Det.limits (pg)	Org.phosphorus	Det.limits (pg)
γ-BHC	0.06	MIPC	30
δ-BHC	0.06	Dimethoate	13
Aldrin	0.06	Diazinon	6
Captan	0.50	Carbaryl	12
Dieldrin	0.06	Fenitrothion	12
Endrin	0.06	Malathion	14
DDD	0.06	Fenthion	13
DDT	0.06	Parathion	12
captafol	.050	Phenthoate	7
		EPN	60

25 cm의 컬럼을 충전시키고 그 위에 무수 황산나트륨 2g을 충전시킨 후 시료를 hexane 또는 hexane/ethyl ether (1:1) 소량에 녹여 loading시켰다. 흡착제로 Florisil을 사용한 경우 hexane/ethyl acetate (1:1) 20 ml, acetone 10 ml를 차례로 용출시켰고 silica gel의 경우, hexane/ethyl acetate (1:1) 30 ml, ethyl acetate 10 ml로, alumina의 경우 hexane/ethyl ether (1:1) 30 ml, ethyl ether 10 ml로 용출시켜 40°C 이하에서 감압 농축하여 GC로 분석하였다.

**진한 황산을 이용한 정제**—정제용 흡착 컬럼만으로 정제하기 어려운 시료의 경우 진한 황산을 이용한 방법<sup>24)</sup>으로 정제하였다. 시료를 hexane/dichloromethane(1:1)으로 액체 분배 추출하여 농축한 잔사를 hexane 10 ml에 녹여 마개 시험관에 옮기고 진한 황산 1 ml를 가하여 30초간 voltex mixing한 후 he-



**Fig. 3** –GC-ECD chromatogram of *Angelicae gigantis Radix*(dangghui)

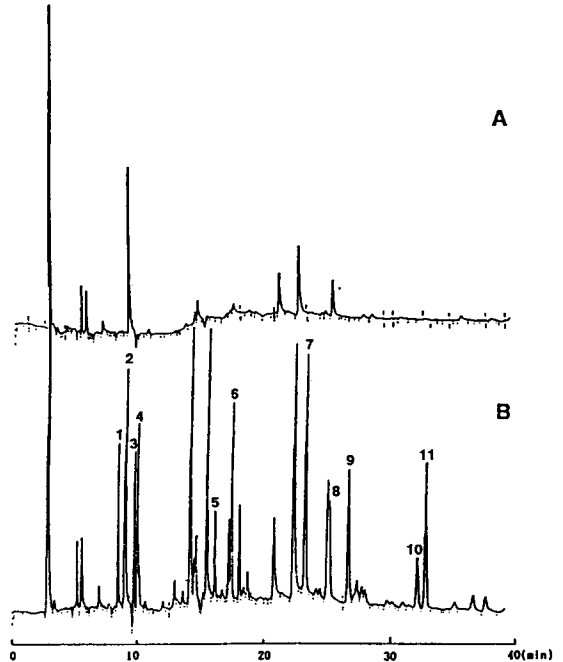
A: crude drug, B: fortified crude drug, 1g of crude drug was fortified with mixed pesticide standards (0.510 ppm for Eluent is hexane/ethyl ether (1 : 1) 50 ml. peak number 1:  $\alpha$ -BHC, 2:  $\beta$ -BHC, 3:  $\gamma$ -BHC, 4:  $\delta$ -BHC, 5: aldrin, 6: captan, 7: dieldrin, 8: endrin, 9: DDD, 10: DDT, 11: captafol.

xane층을 취하여 40°C 이하에서 감압 농축한 후 GC/EDC로 분석하였다.

**회수율 검토**—각각의 염소제 농약의 농도가 0.5~5 ppm인 염소제 농약 혼액과 각각의 인제 및 카바메이트제 농약의 농도가 1~12 ppm인 유기인제 및 카바메이트제 농약 혼액을 생약 시료인 복령, 작약, 시호, 당귀, 백지, 천궁, 향부자에 각각 500  $\mu$ 씩 첨가한 후 Scheme I에 따라 시료 추출하여 Florisil 및 황산 처리로 정제과정을 거친 후 GC 분석하여 각 농약의 회수율을 검토하였다.

#### 실험결과 및 고찰

**표준농약의 검량선 및 검출 한계**—0.2~5 ppm의



**Fig. 4** –GC-ECD chromatogram of *Anglicae Dahuricae Radix* (bakji)

A: crude drug, B: fortified crude drug  
1g of crude drug was fortified with mixed pesticide standards (0.5~10 ppm for COs, Eluent is hexane/ethyl ether (1 : 1) 50 ml. peak number 1:  $\alpha$ -BHC, 3:  $\gamma$ -BHC, 4:  $\delta$ -BHC, 5: aldrin, 6: captan, 7: dieldrin, 8: endrin, 9: DDD, 10: DDT, 11: captafol.

농도인 유기염소제 농약 혼액과 1~12 ppm인 유기인제 농약 혼액 500  $\mu$ 를 취하여 Scheme I과 같은 방법으로 처리하여 유기염소제 농약은 GC/ECD로 유기인제 농약은 GC/NPD로 분석하였다(Fig. 1, 2). 생약 시료인 복령에 표준 농약 혼액을 여러 가지 농도로 희석해가며 첨가하여 Scheme I의 시료 처리 방법에 따라 처리하여 GC로 분석한 후 농약 농도와 피크 면적과의 검량선을 작성하였다. 그 결과 Table I에 나타난 바와 같이 검량선의 상관 계수 0.99 이상의 양호한 직선성을 나타내었다. 이때 각 표준 농약의 검출 한계(S/N=3)는 Table II에 나타난 바와 같이 유기염소제의 경우 0.06~0.5 pg, 유기인제의 경우 6~60 pg, 카바메이트제의 경우 12~30 pg이었다. 이를 시료중의 농약 농도로 환산할 경우 유기염소제의 경우  $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$  ppm, 유기인제의 경우  $10^{-1}$  ppm, 카바메

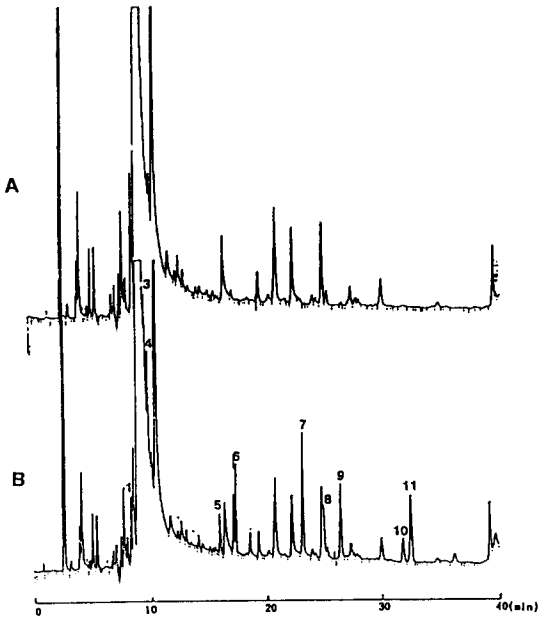


Fig. 5 - GC-ECD chromatogram of Cnidii Rhizoma (chungoong)

A: crude drug, B: fortified crude drug  
 1g of crude drug was fortified with mixed pesticide standards (0.5~10 ppm for OCs, 1~12 ppm for OPs and carbamate)  
 Eluent is hexane/ethyl ether (1 : 1) 50 ml.  
 peak number 1:  $\alpha$ -BHC, 2:  $\beta$ -BHC, 3:  $\gamma$ -BHC, 4:  $\delta$ -BHC, 5: aldrin, 6: captan, 7: dieldrin, 8: endrin, 9: DDD, 10: DDT, 11: captafol.

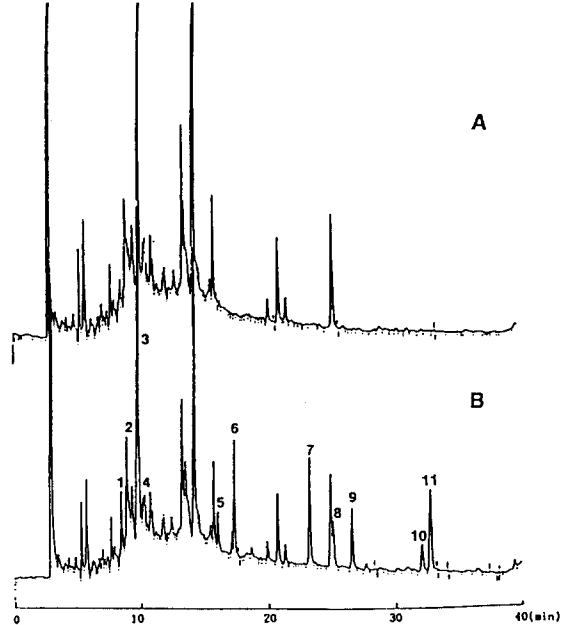


Fig. 6 - GC-ECD chromatogram of Cyperi Rhizoma (hwyangbuza)

A: crude drug, B: fortified crude drug.  
 1g of crude drug was fortified with mixed pesticide standards (0.5~10 ppm for OCs, Eluent is hexane/ethyl ether (1 : 1) 50 ml.  
 peak is hexane/ethyl ether (1 : 1) 50 ml.  
 peak number 1:  $\alpha$ -BHC, 2:  $\beta$ -BHC, 3:  $\gamma$ -BHC, 4:  $\delta$ -BHC, 5: aldrin, 6: captan, 7: dieldrin, 8: endrin, 9: DDD, 10: DDT, 11: captafol.

이트제의 경우 수 ppm 정도에 해당한다.

**정제용 흡착 칼럼의 비교 실험** - 농약 표준품 혼액을 복령 추출액에 첨가하여 Florisil, silica gel, alumina를 충전제로 한 정제 칼럼을 각각 통과시킨 후 GC로 분석한 결과는 Table II과 같다.

알루미나의 경우 유기인제 농약에 대한 회수율은 80~142%로 양호하였으나 유기염소계 농약에 대한 회수율은 61~87%로 저조하였다. Silica gel은 fenthion을 제외하고는 77~119%로 회수율은 양호하였으나 잔류 농약과 함께 추출되는 시료의 방해 물질들의 피크제거가 불완전하여 분석에 적합치 못하였다. Florisil은 silica gel과 alumina에 비해 90~110%로 비교적 편차가 적은 양호한 회수율을 보였을 뿐만 아니라 잔류 농약과 함께 추출되는 생약중의 방해 물질들의 피크를 효율적으로 제거하는 것으로 나타

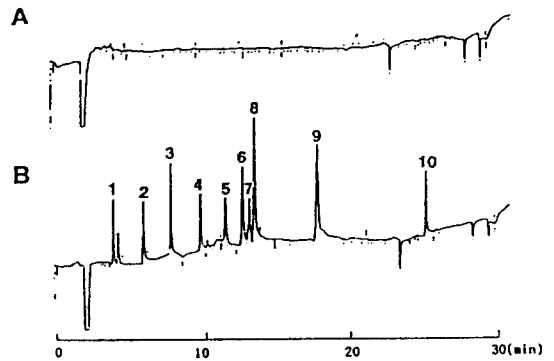


Fig. 7 - GC-NPD chromatogram of Angelicae gigantis Radix (dangghui)

A: crude drug, B: fortified crude drug.  
 1g of crude drug was fortified with mixed pesticide standards (0.5~10 ppm for OCs, Eluent is hexane/ethyl ether (1 : 1) 50 ml.

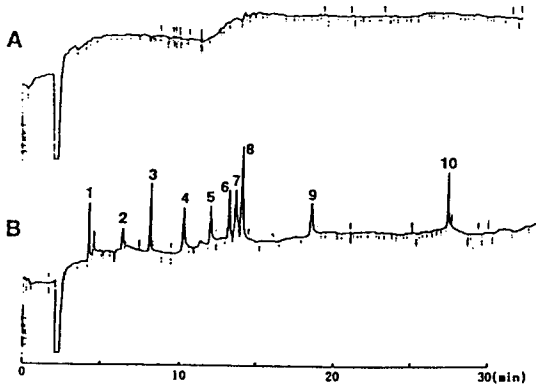


Fig. 8 - GC-NPD chromatogram of Angelicae Dahuricae Radix (bakji)

A: crude drug, B: fortified crude drug  
1g of crude drug was fortified with mixed pesticide standards (0.5~10 ppm for OCs, 1~12 ppm for OPs and carbamate)  
Eluent is hexane/ethyl ether (1:1) 50 ml.  
peak: 1: MIPC, 2: dimethoate, 3: diazinon, 4: carbaryl, 5: fenitrothion, 6: malathion, 7: fenthion, 8: parathion, 9: phenthoate, 10: EPN.

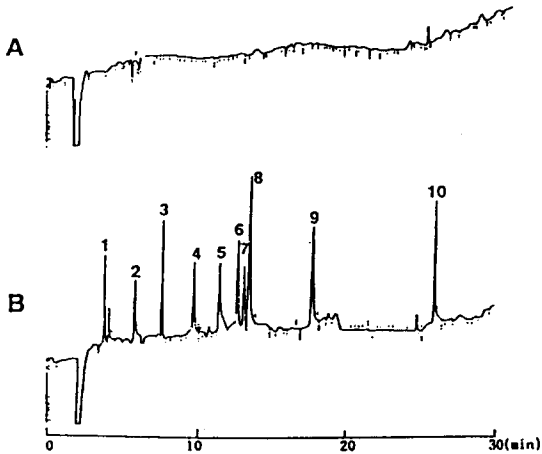


Fig. 9 - GC-NPD chromatogram of Cnidii Rhizoma (chungoong)

A: crude drug, B: fortified crude drug.  
1g of crude drug was fortified with mixed pesticide standards (0.5~10 ppm for Eluent is hexane/ethyl ether (1:1) 50 ml.

났다. 따라서 본 실험에서는 회수율 및 정제 효과가 모두 우수한 Florisil을 정제용 컬럼의 충전제로 사

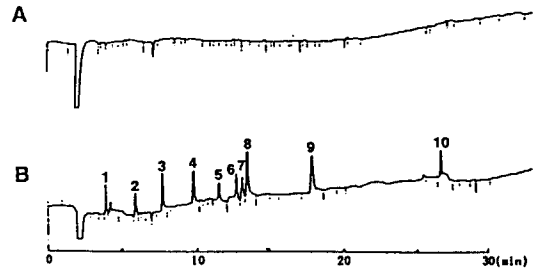


Fig. 10 - GC-NPD chromatogram of Cyperi Rhizoma (hwyangbuza)

A: crude drug, B: fortified crude drug  
1g of crude drug was fortified with mixed pesticide standards (0.5~10 ppm for Eluent is hexane/ethyl ether (1:1) 50 ml.  
peak; 1: MIPC, 2: dimethoate, 3: diazinon, 4: carbaryl, 5: fenitrothion, 6: malathion, 7: fenthion, 8: parathion, 9: phenthoate, 10: EPN.

용하였다. 시료 1g에 대해 Florisil 3g으로 충분히 정제 효과를 얻었으며 용출액은 hexane/ethyl ether계가 적합하였고, dimethoate와 같은 유기인계 농약은 acetone과 같은 극성 용매로 용출시켜야 회수율이 좋았다.

**흡착 컬럼을 이용한 시료 정제**—앞에서 확립된 조건을 실제 생약 시료에 적용시켰다. 당귀, 백지 등을 Scheme I에 따라 시료 처리하여 GC-ECD 및 GC-NPD로 분석, 각각의 크로마토그램을 얻었고(Fig. 3-10.A) 이들 시료에 표준 농약 혼합액을 500  $\mu$ l씩 첨가하여 동일한 시료 처리 방법으로 처리 후 GC-ECD 및 GC-NPD로 분석, 각각의 크로마토그램을 얻었다. (Fig. 3-10.B) 위와 같은 방법으로 4회 내지 5회 실험하여 각 농약의 회수율 및 편차를 구하였다(Table IV, V, VI, VII).

유기염소계 농약의 경우 회수율은 각각 복령 87~108%, 작약 81~106%, 시호 78~107%, 당귀 80~106%, 백지 91~117%, 천궁 72~111%, 향부자 70~101%이었고, 유기인계 및 카바메이트계 농약의 경우 회수율은 각각 복령 88~111%, 작약 88~105%, 시호 64~112%, 당귀 75~97%, 백지 74~99%, 천궁 86~99%, 향부자 75~102%이었다.

**진한 황산을 이용한 시료 정제**—몇몇 생약의 경우 Florisil 컬럼 정제 과정을 거쳐 GC-ECD로 분석할

**Table III**—Recoveries(%) of pesticides processed with different adsorption column<sup>a)</sup>.

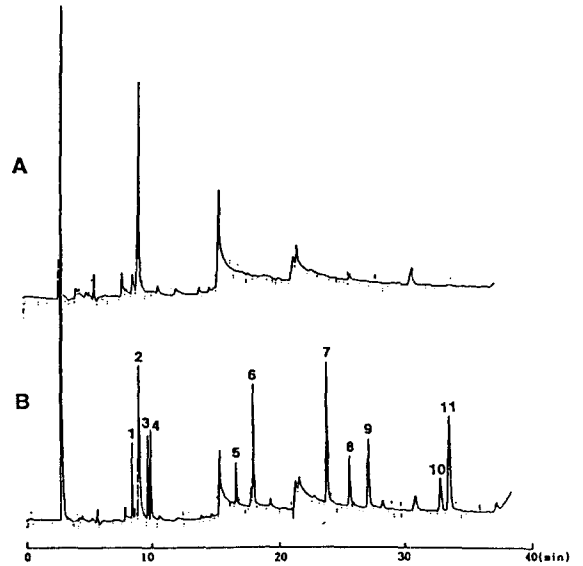
	Florisil <sup>b)</sup>	silica gel <sup>c)</sup>	alumina <sup>d)</sup>
<b>&lt;Organochlorine pesticides&gt;</b>			
γ-BHC	106.3	96.7	71.0
δ-BHC	108.6	98.0	61.6
αLDRIN	99.7	104.4	75.9
Captan	86.9	85.7	85.7
Dieldrin	94.3	105.1	69.8
Endrin	102.3	96.9	62.2
DDD	97.0	106.7	77.8
DDT	89.7	90.9	74.3
Captafol	89.3	87.5	87.0
<b>&lt;Organophosphorus pesticides&gt;</b>			
MIPC	111.1	77.4	90.5
Dimethoate	91.5	113.0	114.4
Diazinon	99.7	77.7	109.0
Carbaryl	100.3	88.1	142.6
Fenitrothiob	94.2	119.1	96.5
Malathiob	88.7	88.6	77.0
Fenthion	95.5	54.5	83.3
Parathion	98.3	108.6	93.9
Phenthoate	103.3	114.9	91.6
EPN	107.8	84.1	80.2

<sup>a)</sup> fortified Hoelen was treated as the sample preparation procedure.

<sup>b)</sup> eluted with hexane/ethyl ether(1 : 1) 30 ml, acetone 10 ml.

<sup>c)</sup> eluted with hexane/ethyl ether(1 : 1) 30 ml, ethyl ether 15 ml.

<sup>d)</sup> eluted with hexane/ethyl acetate(1 : 1) 30 ml, ethyl acetate 10 ml



**Fig. 11**—GC-ECD chromatogram of Cnidii Rhizoma (chungoong).

A: after cleaned up with sulfuric acid. B: after cleaned up with sulfuric acid in fortified with mixed standard pesticides (0.5~10 ppm for org. chlorine pesticides). Eluent is hexane/ethyl ether (1 : 1) 507ml. peak number 1: α-BHC, 2: β-BHC, 3: γ-BHC, 4: δ-BHC, 5: aldrin, 6: captan, 7: dieldrin, 8: endrin, 9: DDD, 10: DDT, 11: captafol.

경우, 유기염소제인 BHC 및 Aldrin의 피크 부근에서 잔류 농약과 함께 추출되는 생약 성분의 피크가 겹쳐

**Table IV**—Recoveries(%) of organochlorine pesticides from fortified crude drug sample.

	Hoelen (bokryung)		Paeoniae Radix (jakyak)		Bupleuri Radix (siho)	
	mean	S.D.	mean	S.D.	mean	S.D.
γ-BHC	106.3	3.2	103.3	12.6	106.7	7.3
δ-BHC	108.6	5.6	81.3	3.3	99.7	8.8
Aldrin	99.7	2.8	81.6	0.5	93.0	5.0
Captan	86.9	10.0	97.9	3.7	90.2	4.6
Dieldrin	94.3	6.5	83.4	2.8	97.4	6.5
Endrin	102.3	10.9	106.4	5.4	90.1	4.9
DDD	97.0	6.1	101.2	8.5	82.6	7.6
DDT	89.7	9.4	95.8	1.3	96.7	8.5
Captafol	89.3	7.0	91.2	0.9	78.1	0.8

<sup>a)</sup> 5g of each crude drug was fortified with 500 μl of pesticide standard mixture

<sup>b)</sup> n=6



**Table V**—Recoveries(%) of organochlorine pesticides from fortified crude drug sample.

	Angelicae gigantis (dangghui)		Angelicae Dahuicae (bakji)		Cnidli Rhizoma (chungoong)		Cyper Rhizoma (hwyangbuza)	
	mean	S.D.	mean	S.D.	mean	S.D.	mean	S.D.
$\alpha$ -BHC	97.0	4.0	94.5	2.0	102.3	4.9	74.5	10.2
$\beta$ -BHC	**		**		**		**	
$\gamma$ -BHC	99.8	4.7	98.7	0.6	75.1	3.5	101.5	10.3
$\delta$ -BHC	98.1	4.1	94.9	2.7	72.2	4.3	92.8	3.6
Aldrin	80.2	4.6	93.4	3.0	89.9	4.4	81.1	5.4
Captan	94.2	7.8	94.4	1.0	82.7	5.7	77.6	1.0
Dieldrin	91.5	3.5	108.6	2.9	102.6	4.4	69.6	3.1
Endrin	106.5	7.3	117.3	0.5	**		**	
DDD	95.9	4.8	117.4	4.3	111.8	3.3	91.2	9.2
DDT	93.3	5.0	90.8	2.4	93.2	2.9	82.8	4.5
Captafol	94.4	5.5	102.7	0.5	88.8	5.1	94.4	1.0

\*\* recovery is less than 5%

1g of each crude drug was fortified with 100  $\mu$ l pesticide standard mixture.  
eluted with hexane/ethyl ether (1 : 1) 50 ml.

**Table VI**—Recoveries of organophosphorus pesticides from fortified crude drug sample.

	Hoelen (bokryung)		Paeoniae Radix (jakyak)		Bupleuri Radix (siho)	
	mean	S.E. <sup>a)</sup>	mean	S.E.	mean	S.E.
MIPC	111.2	5.7	105.4	3.2	95.6	8.0
Dimethoate	91.6	6.8	99.1	5.7	102.3	7.9
Diazinon	99.8	4.6	92.1	1.1	110.0	11.5
Carbaryl	100.4	13.1	100.5	1.9	88.3	7.1
Fenitrothion	94.3	11.3	90.0	4.4	112.2	6.0
Malathion	88.8	12.6	101.5	3.6	94.6	9.7
Fenthion	95.5	8.4	104.1	8.6	87.6	7.1
Parathion	98.3	7.7	90.6	12.7	100.7	7.2
Phenthoate	103.4	6.3	93.1	3.2	63.6	7.7
EPN	107.9	11.4	88.1	6.9	89.5	4.2

농약 분석에 방해가 되었다. 이와 같은 결과는 특히 정유를 함유한 생약에서 나타나는 현상으로 이런 결과를 보이는 시료인 천궁, 향부자는 Florisil 컬럼 정제 대신 진한 황산 처리 조작으로 정제하였다. 그 결과 Fig. 11~12에서 보는 바와 같이 양호한 크로마토그램을 얻었으며 BHC, aldrin, DDD, DDT 등의 회수율은 83~107%로 양호하였다. 그러나 황산 처리시 captan, captafol, endrin은 파괴되어 20% 미만의 회수율을 보였다.(Table VIII)

## 결 론

1991년까지 우리나라에서 식품 중 잔류량을 규제하고 있는 16가지 농약과 이성체를 생약에 적용, 생약 중 잔류 농약의 미량 동시 분석의 가능성을 검토하여 보았다. 시료 처리 방법은 기존의 식품 중 잔류 농약 분석을 위한 시료 처리 방법에 기준하여 생약 시료에 맞게 일부 변형, 개조한 방법으로, 실제 복령, 작약, 시호, 당귀, 백지, 천궁, 향부자 등 7가지 생약에 적용하여 16가지 농약에 대해 분석해 보았다.

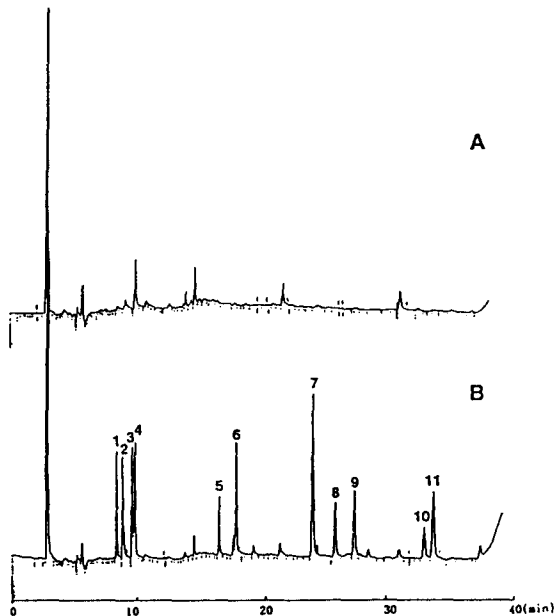
1. 16종의 농약은 HP-1, Ultra-1 모세관 컬럼에서 ECD 및 NPD 검출기를 이용하여 모두 양호하게 분리, 검출할 수 있었다.

**Table VII**—Recoveries of organophosphorus pesticides from fortified crude drug sample.

	Angelicae gigantis (dangghui)		Angelicae Dahuicae (bakji)		Cnidli Rhizoma (chungoong)		Cyperi Rhizoma (hwyangbuza)	
	mean	S.D.	mean	S.D.	mean	S.D.	mean	S.D.
MIPC	78.9	8.4	82.2	7.8	86.0	9.6	78.1	9.2
Dimethoate	*		*		*		*	
Diazinon	94.4	3.3	85.4	5.2	89.8	1.9	1002.5	3.0
Carbaryl	74.6	8.3	*		*		*	
Fenitrothion	93.2	5.5	91.4	6.2	98.6	6.2	89.3	6.2
Malathion	93.9	3.7	82.2	5.0	94.8	1.3	97.4	9.5
Fenthion	95.4	7.0	99.1	5.3	94.8	6.2	91.3	8.8
Parathion	96.9	2.9	93.1	3.7	97.3	6.8	86.4	13.1
Phenthoate	96.0	2.6	77.4	1.7	93.4	3.8	96.8	4.2
EPN	87.8	10.6	74.2	2.3	87.1	1.6	75.0	1.0

\* .recovery is less than 15%

1g of each crude drug was fortified with 100 µl pesticide standard mixture.  
eluted with hexane/ethyl ether(1 : 1) 50 ml.



**Fig. 12**—GC-ECD chromatogram of fortified Cyperi Rhizoma (hwyangbuza).

A: after cleaned up with sulfuric acid. B: after cleaned up with sulfuric acid in fortified with mixed standard pesticides (0.5~10 ppm for org. chlorine pesticides).

Eluent is hexane/ethyl ether (1 : 1) 50 ml.  
peak number 1: α-BHC, 2: β-BHC, 3: γ-BHC, 4: δ-BHC, 5: aldrin, 6: captan, 7: dieldrin, 8: endrin, 9: DDD, 10: DDT, 11: captafol.

**Table VIII**—Recoveries(%) of organochlorine pesticides from fortified crude drug sample as cleaned up with sulfuric acid.

	Cnidli Rhizoma (chungoong)		Cyperi Rhizoma (hwyangbuza)	
	mean	S.D.	mean	S.D.
α-BHC	94.4	6.3	76.7	11.2
β-BHC	107.4	11.2	77.0	12.5
γ-BHC	86.2	9.0	101.5	10.2
δ-BHC	93.5	3.2	93.6	4.0
Aldrin	92.7	0.4	83.0	4.8
Captan	*		*	
Dieldrin	78.1	3.2	78.7	8.3
Endrin	*		*	
DD7D	102.8	7.4	85.3	3.3
DDT	88.4	2.6	82.8	4.5
Captafol	*		*	

a) 1g of each crude drug was fortified with 1000 µl pesticide standards mixture.

b) recovery is less than 20%.

2. 시료 정제시 흡착제인 Florisil, silica gel, alumina 중 Florisil이 가장 좋은 정제 효과를 나타냈으며 이때 각 농약에 대한 회수율은 80~110%였다.

3. 생약 중의 정유 성분은 Florisil 컬럼 정제로도 잘 제거되지 않으며 GC 분석에 방해가 되었다. 따라서 정유 함유 생약의 경우 Florisil 컬럼 정제 대신 진한 황산 처리법을 도입한 결과 양호한 결과를 보였다.

4. 진한 황산 처리시 대부분의 분석 대상 농약의 회수율은 83~107%로 양호하였으나 captan, captafol, endrin은 파괴되어 20% 미만의 회수율을 보였다.

### 감사의 말씀

이 논문은 1991년도 교육부 학술 연구 조성비에 의하여 연구 되었음.

### 문 헌

- 1) Aoki, Y., Takeda, M. and Uchiyama, M.: Comparative study of methods for the extraction of eleven organophosphorous pesticide residues in rice, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **58**, 1286-1293 (1975).
- 2) Wheele, W. B., Tompson, N. P., Andrade, P. and Krause, R. T.: Extraction efficiencies for pesticides in crops; I. 14C-carbaryl extraction from nmustard greens and radishes, *J. Agric. Food Chem.*, **26**(6), 1333-1337 (19789).
- 3) Taylor, I. S. and Thier, H. P.: Status report on clean-up and determination procedures.
- 4) Avila, V. L., Shoen, S. and Milanes, J.: Single-Laboratory evaluation of EPA method 8080 for determination of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in hazardous wasters, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **71**(2), 375-387 (1988).
- 5) Fehringner, N. V. and Walters, S. M.: Evaluation of capillary gas chromatography for pesticide and industrial chemical residue analysis; I. Comparison of retention ratio obtained on methyl silicone-coated capillary columns with published value for packed column, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **67**(1), 91-95 (1984).
- 6) Hopper, M. L.: Improved method for partition of organophosphorus pesticide residues on a solid phase partition column, *J. Assoc. Of. Anal. Chem.* **71**, (1988).
- 7) Hodgson, D. W. and Watts, R. R.: Accuracy of pesticide reference standard solutions; Part I. Factors affecting organic solvent evaporation, *J. Assoc. Off. Anal. Che.*, **65**(1), 89-93 (1982).
- 8) Sasaki, K., Suzuki, T and Saito, Y.: Simplified clean-up and gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides in crops, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **70**(3), (1987).
- 9) Dorough, H. W. and Thorstenson, J. H.: Analysis for carbamate insecticides and metabolites, *J. Chromatogr, Sci*, **13**, 212-224 (1975).
- 10) Ambrus, A. and Thier, H. P.: Application of multi-residue procedures in pesticides residues analysis, *Pure & Appl. Chem.*, **58**, 1035-1061 (1986).
- 11) Petrick, G., Schulz, D. E. and Duiker, J. C.: Clean-up of environmental samples by HPLC for organochlorine compounds by GC/ECD, *J. Chromatog.*, **435**, 241-248 (1988).
- 12) Luke, M. A. Froberg, J. E. Doose, G. M. and Masumoto, H. T.: Improved multiresidue gas chromatographic determination of organophosphorus, organonitrogen Conductivity Detectors, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**(5), 1187-1185 (1981).
- 13) Pellizzari, E. D., Moseley, M. A. and Cooper, S. D.: Recent advances in the analysis of polychlorinated biphenyls in environmental and biological media, *J. Chromatogr.*, **334**, 277-314 (1985).
- 14) Prinsloo, S. M. and de Beer, P. R.: Gas chromatographic relative retention data for pesticides on nine packed columns, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **70**(5), 878-888 (1987).
- 15) Levi, I. and Nowicki, T. W.: Rapid screening method for simultaneous determination of organochlorine and organophosphate pesticide residues in wheat by gas-liquid chromatography, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **57**(4), 924-929 (1974).
- 16) Environmental Protection Agency, **Pt 136, app A, Meth 608.**
- 17) Neicheva, A., Kovacheva, E. and Marudov, G.: Determination of organophosphorus pesticides in apples and water, *Journal of chromatography*, **437**, 249-253 (1988).
- 18) Krause, R. T., August, E. M.: Applicability of a carbamate insecticide multiresidue method for determining additional types of pesticides in fruits and vegetables, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**(2), 234-240 (1983).
- 19) Hargreaves, P. A. and Melksham, K. J.: A rapid high-pressure liquid chromatographic method for

- the determination of carbaryl residues in wheat grain, *Peatic. Sci.*, **14**, 347-353 (1983).
- 20) 김택제, 박규창, 어연우: 농작물 중 carbamate계 잔류 농약의 동시 분석법, *Analytical Science and Technology*, **3**, 405-411 (1990).
- 21) Waliszewski, S. M. and Szymczynski, G. A.: Inexpensive, precise method for the determination of chlorinated pesticide residues in soil, *J. Chromatogr.*, **321**, 480-483 (1985).
- 22) Hernandez, F. H., Benet, F. J. L., Escriche, J. M. and Ubeda, J. C. B.: Sulfuric acid cleanup and KOH-ethanol treatment for confirmation of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls; Application to wastewater samples, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **70**(4), 727-733 (1987).
- 23) Muccio, A., Santilio, A., Dommarco, R., Gambetti, L., and Vergori, F.: Behaviour of 23 persistent organochlorine compounds during sulphuric acid clean-up on a solid matrix column, *J. Chromatogr.*, **513**, 333-337 (1990).
- 24) Kuehl, D. W., Leonard, E. N., Welch, K. J. and Veith, G. D.: Identification of hazardous organic chemicals in fish from the Ashtabula River, Ohio, and Wabash River, Indiana, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **63**(6), 1238-1247 (1980).