

## 고분해능 질량분석장치를 이용한 동시분석법 1. 수계의 유기인계 농약-I

최재원<sup>†</sup> · 김윤석

한국수자원공사 수돗물분석연구센터

### Applications of High Resolution Mass Spectrometer for Simultaneous Measurement of Residual Organophosphorous Pesticides

Jaewon Choi<sup>†</sup> and Yunseok Kim

Water Analysis & Research Center, K Water, Daejeon 306-711, Korea

Received September 21, 2010/Accepted December 9, 2010

A gas chromatography-high resolution mass spectrometry (GC-HRMS) method with solid-phase extraction has been developed for the quantitation of organophosphorous pesticides in surface water. Target compounds in this study were bromacil, cyanazine, dichlorovos (DDVP), metribuzin, phorate, propazine, trifluralin, edifenphos, molinate, iprobenfos (kitazine), diazinon, parathion ethyl, fenitrothion, parathion methyl, simazine and chlorpyrifos. Prior to sample analysis, solid-phase extraction was optimized using RP-1, FL-PR, C18, PESTICIDE, ENVI18 and LRC-SI. The result of the recovery test showed there was no ideal SPE cartridge to produce over 80% recovery. The order of recoveries was RP-1 > PESTICIDE > C18 > ENVI18 > FL-PR > LRC-SI. The use of a 5% acetone in dichloromethane helped to increase the recovery rates for some pesticides. Method detection limits of HRMS using RP-1 ranged from 2.2 to 11 ng/L for all of target compounds. The method was applied to the measurement of organophosphorus pesticide residues in surface water (n=56) from Han River. Major pesticides detected in the samples were iprobenfos (nd~160 ng/L), chlorpyrifos (nd~10 ng/L) and others with the low ranges of ng/L. Higher concentrations for these compounds were observed in sites close to highly populated or agricultural area. The use of HRMS with optimized SPE provides increasing sensitivity of detection for target compounds.

**Key words:** multi-residual measurement, high resolution mass spectrometer, water, organophosphorous pesticide, solid phase extraction

## 1. 서 론

잔류농약의 수질분석은 액-액추출, 또는 고상추출 (solid phase extraction, SPE) 방법을 거친 후 정성 및 정량은 대부분 가스크로마토그래프(gas chromatograph, GC), 가스크로마토그래프-질량분석기(gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS) 또는 액체크로마토그래프(liquid chromatograph, LC), 액체크로마토그래프-질량분석기(liquid chromatograph-mass

spectrometer, LC-MS)등으로 측정하는 것이 일반적이다. 시료를 300~500배 범위로 농축하여 분석하는 방법들은 최신의 텐넬 질량분석장치를 제외하면 실질적인 정량한계는 낮은  $\mu\text{g/L}$ 에서 높은  $\text{ng/L}$  범위 전후를 달성하는 것이 일반적이며, 대부분 실측농도는 이들 정량한계 이하를 불검출로 판단하는 것이 식품, 토양을 포함한 수질시료의 잔류농약 분석 현황이다. 최근 텐넬 질량분석 기술의 고감도화로 농약류 동시분석의 정확도와 분석방법의 정량한계가 개선되고 있는 추세에 있다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-42-629-2055, Fax: 82-42-629-2079, E-mail: choijw@kwater.or.kr

유기인계 농약은 대부분 국가에서 살충제로 사용하고 있으나 살균제, 제초제 등으로도 개발되어 상용화되어 있다. 화학 구조는 결합된 산소(O) 및 황(S)의 위치에 따라서 포스페이트(phosphate), 포스포로티오에이트(phosphorothioate), 포스포네이트(phosphonate), 포스포로디티오에이트(phosphorodithioate) 등 여러 가지로 세분화 된다. 산소원자 대신 치환된 황의 원자가 많을수록 화학적인 안정성이 길어지고 약효기간도 증가하는 경향이 있다. 또한 유기 염소계에 비해 지속성이 적어 잔류 위험이 적지만 살충력이 강해 적용 해충의 범위가 넓으며 다량 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 유기인계 화합물군은 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)에 비해 잔류성 및 생물농축성은 낮은 편이라 물 환경에서는 극미량으로 존재할 가능성이 크다. 그러나 국내에서 발생하는 수질사고 원인물질로 지목되는 경우가 적지 않고, 먹는 물 수질기준, 수질환경기준 등 수계 모니터링의 주요 대상에 포함되어 있으므로 수질 중 미량 존재 시의 위해도 산출과 관리 방안 도출을 위해 물시료의 정밀 미량 분석 필요성이 증가할 것으로 판단된다.

환경부에서 고시한 잔류성유기오염물질 공정시험기준<sup>2)</sup>과 같이, 유기염소계 농약류에 대한 극미량 분석수단으로서 고분해능 질량분석법(high resolution mass spectrometry, HRMS)이 시도되고 있다. 이 장비를 사용하는 장점은 높은 선택성과 방해물질에서 유래하는 노이즈를 제거하는데 탁월한 효과가 있어서 시료에서 극미량물의 정량분석에 우수한 검출한계를 제공하는 점이다. 탄소 동위원소를 이용한 POPs용 혼합 내부표준물질의 보급을 통해 극미량 성분의 정량성 및 분석 정확도가 향상되고 있으며 퇴적물, 생체, 대기시료 등에 대한 적용 사례가 소개되고 있다<sup>3-7)</sup>. POPs외의 농약에 대한 적용사례는 제한적이나 Woudneh 등(2007)이 유기인계 농약인 dicamba, MCPP, MCPA, 2,4-D, triclopyr에 대해 HRMS를 적용하여 1L의 시료에서 0.5~0.05 ng/L의 검출한계를 제시하였으며, 퇴적물에 대해서는 pyrethroids, pyrethrins, piperonyl butoxide 등의 조건을 HRMS에서 최적화 후 0.16~1.5 ng/g의 검출한계를 보고하였다<sup>8,9)</sup>. 최근 US EPA는 잔류성 유기오염물질을 포함한 농약류의 극미량 분석을 위한 분석방법을 제시하였으며<sup>10)</sup>, 최와 문(2008)은 유기인계 농약류 중 그룹 II로 분류한 16종에 대해 조각이온 중심의 HRMS 적용 조건을 제안한 바 있다<sup>11)</sup>. 이와 같은

HRMS를 활용한 환경 분석 사례는 높은 장비 가격 측면에서 범용적 사용에 제한 요소가 있으나 다이옥신류를 포함한 POPs 측정에서 점차 적용범위가 확대되는 추세에 있으며 반휘발성(semi volatile) 물질의 극미량 측정 분야에서는 기존 분석장비로 검출하지 못했던 물질의 미량 분포를 확인하는데 유용한 정보를 제공한다.

본 연구는 위와 같은 배경을 토대로 국내 사용이 확인된 유기인계 농약의 문헌 검출사례, 수질기준 현황 등을 참고하여 우선 조사 대상으로 선정 한 그룹 I을 대상으로 고분해능 질량분석용 정밀 질량을 산출하여 수질 시료에 대해 10 ng/L 이하 범위의 극미량 분석이 가능하도록 GC-HRMS 분석조건을 최적화하는 것을 목적으로 하였다. 특히 선행 연구 사례<sup>11)</sup>를 참고하여 본 연구에서는 질량 선택에서 방해이온을 최대한 배제하기 위해 분자 이온의 비중을 높였으며, 고감도화를 위해 질량 범위별 분석성분 그룹화를 최적화 하였다. 시료의 전처리는 고상추출방법 중 6종류의 카트리지 성능을 회수율 중심으로 비교하여 분석방법 최적화에 포함하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 기구

표준물질인 bromacil, cyanazine, dichlorovos(DDVP), metribuzin, phorate, propazine, trifluralin, edifenphos, molinate, iprobenfos(kitazine), diazinon, parathion ethyl, fenitrothion, parathion methyl, simazine and chlorpyrifos는 Ultra Scientific(Kingstown, RI, USA)에서 혼합표준원액(500 µg/mL)을 구입하였고, 내부표준물질로 사용한 simazine D10, linuron D6, atrazine D5, fenthion D6, parathion-ethyl D10, chlorpyrifos D10은 Dr. Ehrenstorfer(Berlin, Germany)에서 10~100 µg/mL 농도를 구입하여 사용하였다. 전처리 방법에서 SPE 회수율 검토에 사용한 고상추출시스템은 GL Science(Tokyo, Japan)의 Aquatrace ASPE 799를 사용하였고, 회수율 비교에 사용한 SPE는 GL Science사(Tokyo, Japan)의 RP-1, FL-PR, C18, Varian사(CA, USA)의 Envir-elute pesticide, Supelco 사(Bellefonte, PA, USA)의 ENVI-18 및 LRC-SI를 준비하여 동일 컨디션과 추출 조건을 적용하였다. 아세톤, 에틸아세테이트, 메탄올 등 유기용매는 Wako사(Tokyo, Japan)의 300 grade를 사용하였다.

## 2.2. 표준물질 및 내부표준물질

혼합표준물질 16종은 500 µg/mL의 최초 농도로부터 단계적으로 혼합·희석하였고 단일 성분의 정밀질량 확인은 100 ng/mL로 희석한 표준용액을 가지고 실시하였다. 혼합 표준물질 용액은 아세톤을 기반으로 단계적으로 희석하여 검정곡선의 범위를 1~200 ng/mL로 하였다. 대체표준물질 및 내부표준물질의 농도는 500 ng/mL이 되도록 첨가하였다.

## 2.3. 전처리 방법

고상추출법(SPE)의 검토에 사용한 카트리지는 2.1의 6종에 대해 각각 7회 반복 실시하였으며 사전에 공시료를 이용하여 카트리지에 대상 화합물의 오염 유무를 확인하였다. SPE 컨디셔닝은 메탄올 5 mL, 에틸아세테이트 5 mL, 증류수 5 mL(2회) 순으로 진행하였다. 혼합표준물질을 첨가한 증류수 시료 1 L를 여과한 후, 연속하여 30분간 질소가스로 SPE 카트리지를 건조하였다. SPE에 흡착한 대상 농약류는 디클로로메탄 또는 5% 아세톤/디클로로메탄 10 mL로 용출한 후, 질소농축 장치에서 완전 건조 후 내부표준물질을 첨가하였다. 고상추출장치의 유속은 컨디셔닝, 시료, 용출 단계별로 각각 6, 15, 1 mL/min에서 실시하였다.

## 2.4. 기기분석

표준물질 및 고상추출장치를 이용하여 전처리한 시료는 가스크로마토그래프-고분해능질량분석장치(GC-HRMS)를 이용하여 정성·정량을 수행하였으며 Trace-2000 GC-Finnigan MAT95XP(Thermo, Bremen, Germany)를 측정에 사용하였다. GC의 분석컬럼은 DB-

5MS를 사용하였으며, 주입구 및 이온소스의 온도는 각각 235°C, 230°C로 설정하였고, 그 외 운영조건은 Table 1에 나타내었다. HRMS 분석은 선택이온모니터링(selected ion monitoring, SIM) 방법을 사용하였으며 적용 대상 화합물의 정밀 질량은 NIST library 및 Xcalibur 1.0에서 계산하였다. 질량 분해능은 8,000~10,000(10% valley), 질량교정용 물질은 PFK(perfluorokerosene)을 사용하여 각 그룹별 잠금 질량(lock mass) 및 교정 질량(calibration mass)을 선정하였다. 기기분석 후, 검출된 선택이온은 면적비, 체류시간, 질량교정용 표준물질의 상태 등을 확인하였다. 정량은 Quan Browser (ver 1.4)에서 내부표준법을 적용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 각 화합물의 주요 분자이온 및 조각이온에 대한 정밀질량 산출

대상 화합물의 Chemical Abstracts Service(CAS) 번호, 구조식, 분자량을 Table 2에 나타내었다. 각 화합물의 정밀질량 조합은 기존 계산방법<sup>11)</sup>을 참고하여 NIST의 mass spectral database<sup>12)</sup> 및 Xcalibur 1.0(Thermo)을 사용하여 16개 농약성분의 정밀 질량을 소숫점 넷째자리까지 계산하였다. 유기인계 농약 그룹 I의 분자량 범위는 187~349이며 계산에 이용한 원소별 정밀질량은 C 12.00000, H 1.00783, O 15.99492, N 14.00307, S 31.97207, Cl 34.96885, Br 78.91833 등이다. 선택이온은 분자이온을 중심으로 피크 면적의 크기가 가장 큰 조각이온으로 선정하고 각각의 표준물질을 이용하여 확인하였다. 이 과정에서 저감도가 불가

**Table 1.** Instrumental conditions of gas chromatography coupled with high resolution mass spectrometer (GC-HRMS) for the analysis of organophosphorous pesticides

Condition for GC (Trace GC2000, Thermo, Germany)	
GC capillary column DB-5MS, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness	
Ramp of oven temp. Injection port temp.: 235°C 90°C (1 min)-25°C/min-180°C-5°C/min-270°C (5.9 min)-30°C/min-290°C (1 min)	
Injection mode : Splitless mode	
Carrier gas : He, > 99.9999%	
Gas flow mode: constant flow (1.0 mL/min) with vacuum compensation mode	
Condition for HRMS (Finnigan MAT95XP, Thermo, Germany)	
Ionizing current: 0.5 mA	Accelerating voltage: 5.0 kV
Ionizing energy: 42 eV	Ion multiplier voltage: 1.95 kV
Ion source temp.: 230°C	Resolution: >8,000~10,000 (10% valley)

**Table 2.** Chemical formula and molecular information of target organophosphorous pesticides group I.

Compound	CAS Number	Chemical Formula	MW
Bromacil	314-40-9	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	261
Cyanazine	21725-46-2	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub>	241
Dichlorovos (DDVP)	62-73-7	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P	220
Chloropyrifos	2921-88-2	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	349
Isoproturon	34123-59-6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	206
Metribuzin	21087-64-9	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	214
Phorate	298-02-2	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(S)SCH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	260
Propazine	139-40-2	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	230
Terbufos	13071-79-9	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)-p-(O)SCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	288
Trifluralin	1582-09-8	F <sub>3</sub> C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	335
Edifenphos	17109-49-8	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	310
Molinate	2212-67-1	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NOS	187
Iprobenfos(kitazine)	26087-47-8	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> PS	288
Diazinon	333-41-5	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	304
Parathion-methyl	298-00-0	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> PS	263
Parathion-ethyl	56-38-2	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> PS	291
Fenitrothion	122-14-5	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>5</sub> PS	277
Simazine	122-34-9	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	201

피한 경우에만 조각이온을 정량용으로 선정하되 방해 질량조각의 영향 제거와 고감도 분석을 위한 최적 질량을 120 이상의 범위에서 선정하였다.

개별 표준물질은 아세톤으로 희석하여 100 ng/mL로 희석한 뒤 Table 1과 같은 분석조건을 설정하고 1 µL를 주입하여 정밀질량을 관찰하였고 정량분석을 위한 정밀질량 확정과정은 다음과 같다. 예를 들어, 분자량이 229인 propazine(C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>5</sub>)의 분자이온 정밀 질량은 229.1094이며 주요 조각이온은 [M-CH<sub>3</sub>] 구조인

**Table 3.** Exact masses for the low mass group and labeled compounds for the analysis of high resolution mass spectrometer.

Compound (low mass)	Quan. Mass	Qual. Mass
Molinate	187.1031	126.0919
Metribuzin	214.0888	198.0701
Simazine	201.0781	186.0546
Bromacil	260.0160	161.9554
Dichlorovos(DDVP)	219.9459	184.9771
Propazine	229.1094	214.0859
Cyanazine	240.0890	225.0656
Simazine D10 (surrogate)	193.1094	
Linuron D6 (surrogate)	254.0589	
Atrazine D5 (internal std.)	205.1094	
Lock mass	180.9883	
Calibration mass	242.9851	

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>5</sub>에서 관찰되므로 조각이온의 정밀질량은 214.0859가 된다. 여기서 분자이온을 정량용, 조각이온을 확인용으로 설정하고 두 질량의 비율은 약 63%이므로 물질 확인 시에 30%의 임계값을 설정한다. 이러한 과정을 확인하여 동위원소를 포함한 21개 대상 화합물에 적용하였다.

**Table 4.** Exact masses for the high mass group and labeled compounds for the analysis of high resolution mass spectrometer.

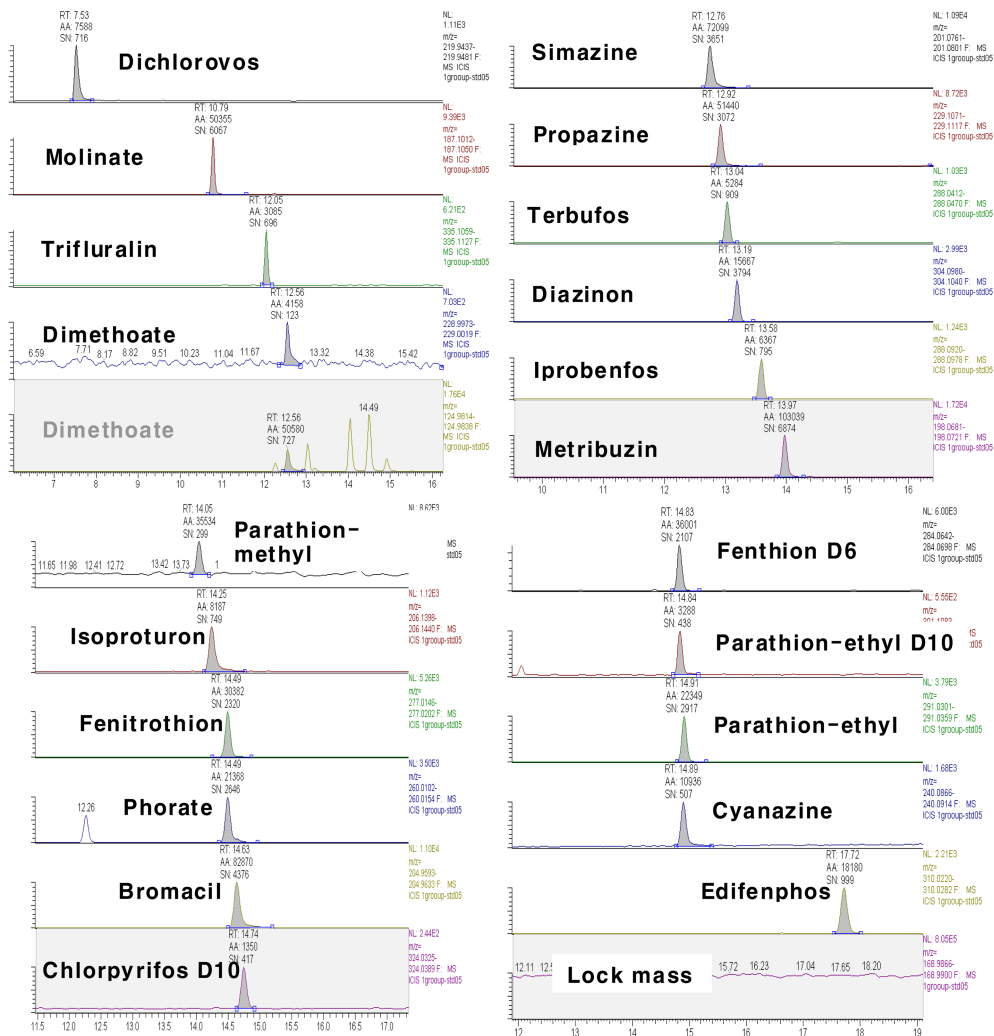
Compound (high mass)	Quan. Mass	Qual. Mass
Phorate	260.0128	230.9737
Parathion-methyl	263.0017	232.9548
Fenitrothion	277.0174	124.9826
Terbufos	288.0441	153.0139
Iprobenfos(kitazine)	288.0949	246.0479
Parathion-ethyl	291.0330	154.9932
Diazinon	304.1010	137.0715
Edifenphos	310.0251	172.9826
Trifluralin	335.1093	264.0232
Chlorpyrifos	313.9574	348.9263
Linuron D6 (surrogate)		254.0589
Fenthion D6 (surrogate)		284.0670
Parathion-ethyl D10 (surrogate)		301.1113
Chlorpyrifos D10 (internal std.)		324.0357
Lock mass		242.9851
Calibration mass		330.9787

**3.2. 동시분석화 조건 및 고감도 분석을 위한 그룹화 분석조건**

이번 검토에서 최종적으로 감도의 향상을 위하여 저분자와 고분자 그룹으로 나누고 최적의 동위원소 표준 물질을 조합하였으며 조각이온을 사용할 경우, 상호간 방해 가능성이 적은 이온을 선정하였다. 동위원소 표준 물질을 포함한 저분자 및 고분자로 구별한 최종 질량 분석 조건은 Table 3 및 4에 제시하였다. 저분자 그룹은 Atrazine D5를 내부표준으로 설정하고 최적 질량 또는 근접 검출 시간별로 2종의 대체표준물질을 선정하였으며, 고분자 그룹은 Chlorpyrifos D10을 내부표준으로 설정하고 최적 질량 또는 근접 검출 시간별로 3

종의 대체표준물질을 선정하였다.

혼합표준물질을 이용한 동시분석 크로마토그램 예시를 Fig. 1에 나타내었으며 측정결과, 7.5분 경과 후, dichlorovos가 최초로 검출되어 최종 대상 성분인 edifenphos가 17.7분에 검출 종료되어 비교적 빠른 시간 내에 16종의 농약류 및 동위원소 표준물질의 동시 분석이 가능한 것으로 나타났다. 또한 병행하여 검토한 dimethoate등 일부 농약은 주입구 분해가 뚜렷하여 동시분석 대상에서 제외하였다. 본 검토에서 특징적인 사항은 대부분 목적 화합물의 검출시간이 12~15분 사이에 편중되어 있는 점이다. 이는 대상화합물의 기본 골격구조의 유사성에서 기인한 것으로 예상되며 상대적



**Fig. 1.** Representative chromatograms of standard mixtures, surrogates and internal standards of organophosphorous pesticides group I.

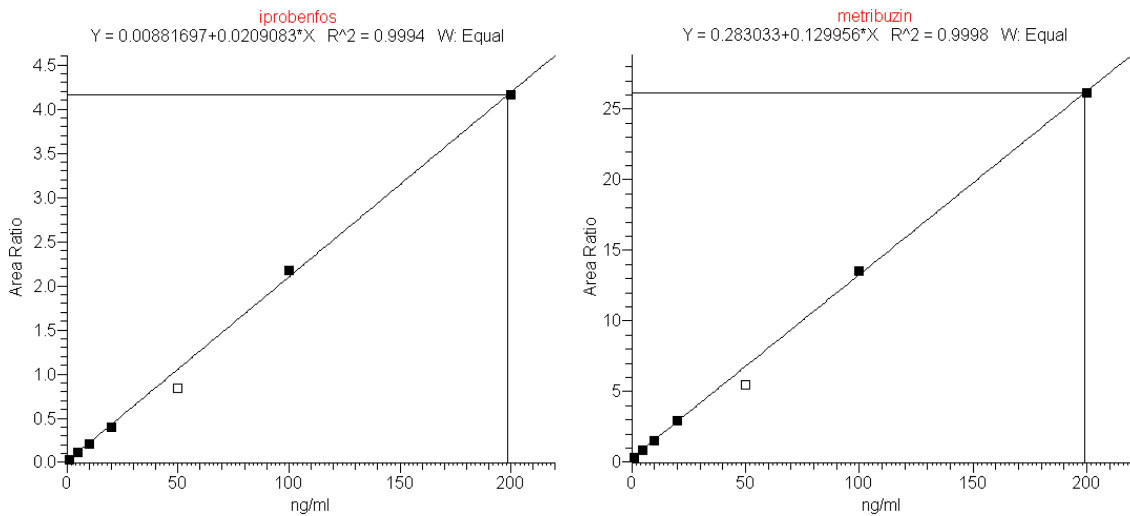


Fig. 2. Example of calibration curves of organophosphorous pesticide group I (1~200 ng/mL, 50 ng/mL is excluded).

으로 검출시간이 분산되었던 기존 대상 물질<sup>11)</sup>들의 분자구조 및 분자량 범위가 다양한 것과도 차이점이 존재하는 것으로 판단된다. 기존 검토 조건은 검출시간의 분산이 가능하여 단일 측정조건에서 검출시간을 세 개의 그룹으로 나뉘 각 그룹별로 교정 및 잠금질량을 설정하였던 것에 비해 본 연구는 2회 측정을 통해 고감도 분석이 가능하도록 구성하였다. 또 하나의 차이점은 기존 사례<sup>11)</sup>는 감도 확보를 위해 피크 반응성이 큰 조각이온을 중심으로 설정한 것에 비해 본 검토는 분자이온 중심으로 구성하여 최종적인 물질 확인 성능을 확보하면서 고감도 분석을 위해 질량범위를 두 그룹으로 분류한 점이다. 이처럼 검출시간이 중복되는 피크가 다수 존재하는 분석은 NPD와 같은 GC 검출기로는 동시 분석이 불가능함을 시사하며 구조적 유사성과 검출시간이 근접하는 특성으로 인해 단일질량분석에 의한 동시분석법도 성분 분리에 한계를 가질 가능성이 높아진다. 이런 경우 본 연구에서 적용한 HRMS 또는 MS/MS를 적용한 다중반응검출(MRM) 방식에서 방해이온의 영향을 최소화하며 성분을 분리 검출하는 방법이 유용할 것으로 판단된다.

### 3.3. 검정곡선

최적화된 그룹화 조건을 이용하여 각 화합물의 농도를 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200 ng/mL 범위로 7단계 희석하고, 내부표준물질의 농도는 각각 500 ng/mL가 되도록 검량곡선용 표준용액을 제작하여 GC-HRMS에서 1  $\mu$ L를 주입하여 분석하였다. 대표적인 검량곡선 작성

결과 및 직선성의 기울기는 Fig. 2와 Table 5에 나열하였다. 분석대상물질 및 내부표준물질의 피크 면적비를 이용하여 내부표준법으로 작성한 대상 화합물의 검정곡선 기울기 결정계수( $R^2$ )은 0.995~0.999 범위로 양호하였다. 또한 유기인계 농약 그룹 II<sup>11)</sup>는 내부표준물질로 중수소치환 PAHs를 사용하였으나 전반적으로 감도가 낮고 perylene D12의 검출시간이 25분을 초과했던 점을 보완하기 위해 본 연구에서는 물리화학적 성

Table 5. Coefficient of determination, recovery rates and method detection limits achieved for the organophosphorous pesticides group I by RP-1 and GC-HRMS.

Compound	$R^2$ (1~200 ng/mL)	Recovery (%)	MDL (ng/L)
Bromacil	0.999	103	3.9
Dichlorovos(DDVP)	0.999	82	9.7
Metribuzin	0.999	65	5.9
Phorate	0.999	110	8.3
Propazine	0.999	64	6.5
Terbufos	0.998	43	6.5
Trifluralin	0.999	67	2.8
Edifenphos	0.999	101	8.3
Molinate	0.999	40	10.0
Iprobenfos(kitazine)	0.999	111	7.0
Diazinon	0.999	59	3.6
Parathion-ethyl	0.999	106	2.2
Fenitrothion	0.999	110	5.6
Parathion-methyl	0.995	51	9.0
Simazine	0.996	55	10.6
Chlorpyrifos	0.999	79	8.9

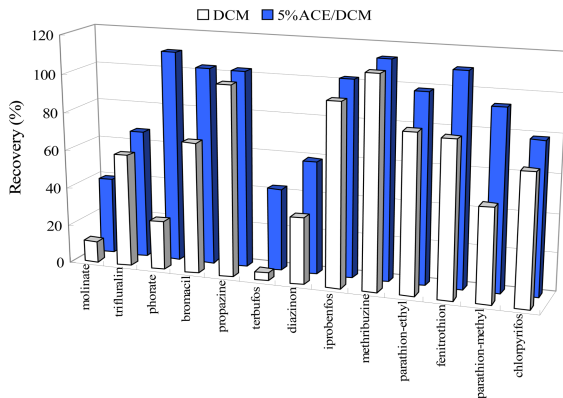


Fig. 3. Average recoveries of target compounds with different types of elution, using RP-1 cartridge.

질이 근접한 농약류 동위원소를 사용하여 보다 짧은 시간의 동시분석이 가능하였다.

#### 3.4. 고상추출방법 비교를 통한 전처리 방법 최적화

시료의 전처리 방법 최적화를 위해 시험자간의 숙련도 차이를 최소화 할 수 있는 자동화 고상추출방법을 적용하였으며 농약류 분석에 적용 사례가 많은 역상 폴리머 계열인 RP-1, 플로리실 FL-PR, 옥타데실계 C18 (GL Science) 및 Pesticide(Varian)와 옥타데실계열인 ENVI-18, 실리카계열인 LRC-SI(Supelco, CA, USA) 등 6종의 카트리지를 선정하였다. 자동고상 추출시스템은 Aquatrace ASPE 799(GL Science, Tokyo, Japan)를 사용하여 동일 컨디셔닝, 용출 조건 및 유속 조건 등을 적용하여 각 7회 반복 분석한 평균 회수율로 카트리지를 성능을 비교하였다.

분석 결과, 적정 회수율로 고려한 70~130% 이내의 회수율을 16개 대상 화합물에 대해 모두 만족하는 카트리지를 찾지 못하였으나 RP-1이 평균값의 비교에서 가장 우수한 성능을 가진 것으로 나타났다. 카트리지를 평균 회수율은 RP-1(73%) > Pesticide(56%) > C18 (53%) > ENVI-18(36%) > FL-PR(31%) > LRC-SI (24%) 순서였으며, 다양한 카트리지에 전반적으로 우수한 회수율을 보인 농약은 parathion-ethyl, fenitrothion, parathion-methyl, edifenfos 등이었으며 trifluralin, phorate, terbufos 는 적용한 모든 카트리지를 제품에 대해 매우 낮은 회수율을 보였다. 다음으로 RP-1을 이용하여 추출 용매 조건을 5% 아세톤/디클로로메탄 및 디클로로메탄 단일 용출조건으로 하여 비교한 결과, 대부

분의 농약은 5% 아세톤의 첨가에 의해 회수율이 상승한 것으로 나타났다(Fig. 3). 이에 대한 부분적 원인으로 고상추출 과정의 질소 퍼지에 의한 30분간 수분 제거 후에도 카트리지 내에 남아 있는 미량의 수분이 용출용매와 반발하여 회수율에 영향을 미칠 가능성이 시사되었다.

정립한 기기분석 조건과 전처리 방법을 조합한 유기인계 농약 그룹 I의 최종 동시분석방법은 RP-1로 고상추출하여 GC-HRMS에서 2개 그룹으로 분석하는 조건으로, 이 방법을 이용하여 MDL(방법검출한계, method detection limit)를 산출하였다. 시료 농도를 20 ng/L로 가정하여 실험실의 증류수에 첨가한 후 7회 반복 실험하였으며 측정값의 표준편차에 3.14를 곱하여 MDL을 산출하였다. 본 방법에 의한 MDL값의 범위는 2.2~10.6 ng/L였으며 molinate, simazine을 제외하면 10 ng/L 이하의 낮은 방법 검출 한계값을 가지는 것으로 나타났다(Table 5). 이는 분자구조에 염소가 포함된 염소계 농약<sup>10)</sup> 또는 소독과정에서 생성이 보고된 염소 치환 화합물인 MX(3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone)에 대한 HRMS를 적용한 방법 검출한계인 0.1 ng/L<sup>13)</sup> 보다는 높은 편이나, 일반적인 시중극자 질량분석에 의한 검출한계 보다 훨씬 낮은 방법이 제시된 것으로서 향후에 수질분석에서 생태위해성 평가 등 낮은 검출한계를 요구하는 분석 수요에 대응이 가능할 것으로 판단된다.

#### 3.5. 하천수 적용 결과

본 분석방법을 이용하여 하천수 시료 모니터링에 적용하여 분석방법의 적용성을 검토하였다. 시료는 2009년 5월에 채수한 한강수계 하천수를 이용하였으며 2.3 및 2.4에서 최적화한 분석방법을 적용한 결과, 대상 화합물 중에서 iprobenfos(kitazine)가 전체 55지점에서 nd~160 ng/L의 범위였고 34지점에서 검출되어 62%의 검출율로 가장 광범위한 분포를 보였으며 다음으로 chlorpyrifos가 29지점(검출율 53%)에서 검출한계를 초과하는 낮은 ng/L 범위에서 검출되었다. 그 외에 parathion 등의 검출율은 5% 전후의 낮은 수준이었다. 이들 농약은 상수원 지역보다 농업 주변 유역 또는 본류 지점에서 검출되는 점에서 농업활동과 보건 방역 등에서 사용하는 농약의 사용 특성이 반영한 것으로 판단된다.

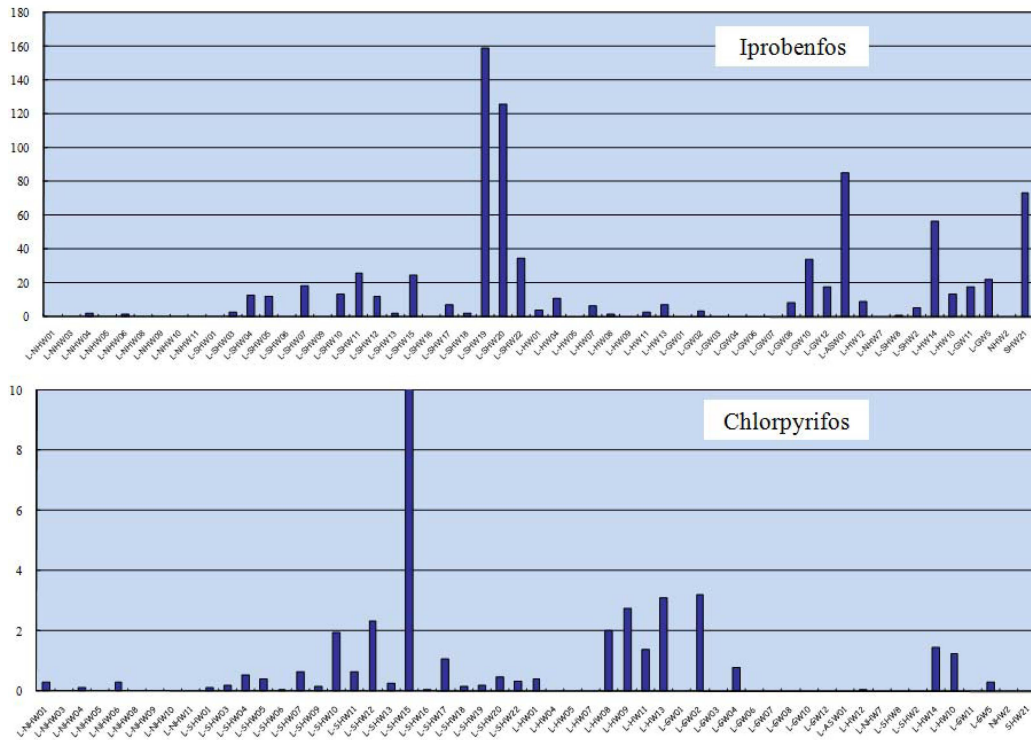


Fig. 4. Distributions of iprobenfos (Kitazine) and chlorpyrifos in surface water from Han River (unit : ng/L).

#### 4. 결 론

본 연구는 수질 시료에서 ng/L 수준의 미량 검출이 예상되는 유기인계 농약류의 분석 조건 최적화를 위해 전처리 방법 및 기기분석에서 조각이온을 중심으로 검토하였던 분석 그룹 II의 보완점을 개선하였다. 주요 유기인 농약류 그룹 I에 대하여 고상추출 전처리 자동화 및 GC-HRMS의 조합을 통해 낮은 ng/L에서 동시분석이 가능한 분석방법을 정립하였고 이를 하천수 시료에 적용한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. GC-HRMS 측정을 위하여 각 성분의 정밀질량을 계산하고 선택이온 검출방식에서 동시분석 조건을 검토하여 16개의 대상 농약성분에 대해 분자량 범위별 2개 그룹에 대한 20분 이내의 분석조건을 분자이온과 제 1조각이온 및 농약류 동위원소를 조합한 내부표준법을 제시하였다.
2. 검정곡선을 1~200 ng/mL 범위에서 내부표준법을 이용하여 검토한 결과, 회귀선의 결정계수는 0.995~0.999였으며 전처리에서 고상추출의 회수율 비교 결과, 동일 추출 조건에서 RP-1 > Pesticide > C18 > ENVI18 > FL-PR > LRC-SI 순으로 나

타났으며 모든 목적물질에 대해 80% 이상의 회수율을 보증하는 카트리지는 없는 것으로 나타났다.

3. 역상폴리머계열인 RP-1을 적용한 자동화 고상추출 방법과 기기분석 조건의 조합을 통해 산출한 방법검출한계는 2.2~10.6 ng/L 로서 하천수와 정수장 정수 등의 모니터링에 적합한 것으로 판단되었다.
4. 최적화된 분석방법을 하천수에 적용한 결과, 일부 유기인계 농약은 ng/L 수준에서 검출이 확인되었으며 상류의 상수원보다 농업, 보건 방역 활동 등에 의한 영향을 받는 본류와 지류 및 하류 지점에서 사용빈도가 높은 종을 중심으로 검출되는 경향이 확인되었다.

#### 참고문헌

1. <http://emedicine.medscape.com/article/167726-overview> (accessed date: 5 September 2010)
2. ES 10360~10367, 잔류성유기오염물질 공정시험방법, 환경부, 2007, 1734-1878.
3. Y.S. Kim, H.S. Eun, T. Katase and H. Fujiwara, *Chemosphere* 2007, 67(3), 456-463.
4. M. Munawar, I.F. Munawar, D. Sergeant and C. Wenghofer, *Aquatic Ecosystem Health and Management*

- 2000, 3, 249-257.
5. K.S. Kumar, K. Watanabe, H. Takemori, N. Iseki, S. Masunaga and T. Takasuga, *Arch Environ Contam Toxicol.* **2005**, 48(4), 538-51.
  6. Y. Masuda, K. Haraguchi, S. Kono, H. Tsuji and O. Papke, *Chemosphere* **2005**, 58, 329-344.
  7. M. Oehrne, J. Haugen and M. Schlabach, *The Science of the Total Environment* **1995**, 160/161, 139-152.
  8. M.B. Woudneh, M. Sekela, T. Tuominen and M. Gledhill, *Journal of Chromatography A* **2007**, 1139, 121-129.
  9. M.B. Woudneh and D.R. Oros, *Journal of Chromatography A* **2006**, 1135, 71-77.
  10. U.S. EPA Method 1699, Pesticides in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS, **2007**, EPA-821-R-08-001, 1-96.
  11. 최재원, 문부식, *한국환경분석학회지* **2008**, 11, 55-65.
  12. NIST Mass Spectral Library Search Program, Version 2.0d. (2004).
  13. 최재원, 문부식, 백경희, *한국환경분석학회지* **2006**, 9, 261-267.