

고분해능 질량분석장치를 이용한 동시분석법 1. 수계의 유기인계 농약 - II

최재원[†] · 문부식

한국수자원공사 수돗물분석연구센터

Applications of High Resolution Mass Spectrometer for the Multi-residual Measurement 1. Organophosphorous Pesticides Group - II

Jaewon Choi[†] and Bushik Moon

Water Analysis & Research Center, K water
Shintanjin-ro 560, Daedeok-gu, Daejeon 306-711, Korea

Minimizing the detection limits of environmental analytical chemistry field is one of the hot issues for risk assessment, data mapping and policy making etc. At present study, measurement conditions using high resolution mass spectrometer with gas chromatograph (GC-HRMS) were optimized for the analysis of organophosphorous pesticides (OP) group-II from ambient water samples. Exact masses for each compound were calculated using exact mass of elements listed in National Institute of Standards and Technology (NIST). Exact masses using selected ion monitoring (SIM) were verified for the target pesticides and internal standards on DB-5MS capillary column. As an internal standard, isotopes of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) were used. High sensitivities and available separations for the pesticides were obtained by grouping test. Calibration curves was performed using 0.5~200 ng/mL with R^2 value ranges for 0.9945~0.9994. Instrumental recoveries for the known concentrations showed 73~99% with acceptable repeatabilities with some exceptions. Commercially available solid phase extraction cartridges were compared to optimize the sample preparations. ENVI-18 showed the highest recovery ranges with 88~124% for the target compounds.

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

1. 서 론

지금까지 수중의 잔류농약분석은 액-액추출, 또는 고상추출과정을 거친 후 정성 및 정량은 대부분 가스 크로마토그래프 (gas chromatograph, GC), 가스 크로마토그래프-질량분석기 (gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS) 또는 액체 크로마토그래프 (liquid chromatograph, LC), 액체 크로마토그래프-질량분석기 (liquid chromatograph-mass spectrometer, LC-MS) 등으로 측정하였다. 이 방법들은 시료의 전처리를 고려

하더라도 500-1,000배 농축되어 주입하는 방식으로 분석하므로 기기감도 및 시료 양을 고려한 실질적인 검출한계 및 정량한계는 sub $\mu\text{g/L}$ -sub ng/L 범위 전후를 달성하는 것이 일반적이며, 대부분 실측농도는 이들 검출한계 이하를 불검출로 판단하는 것이 작물, 토양 및 수질시료에 대한 잔류농약 분석의 현실이다.

최근 잔류유기오염물질 (persistent organic pollutants, POPs)을 시작으로 농약류에 대한 극미량 분석수단으로서 삼중사중극자방식의 질량분석법 (MS-MS)과 함께 고분해능 질량분석법 (high resolution mass spectrometry,

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: choijw@kwater.or.kr

HRMS)이 시도되고 있다. HRMS를 사용 시 높은 선택성과 방해물질에서 유래하는 노이즈를 제거하는데 탁월한 효과가 있어서 물환경중에 극미량으로 존재하는 화합물의 정량분석에 보다 나은 검출한계를 제공할 수 있다. 최근에는 적절한 내부표준물질의 보급과 함께 극미량 POPs에 대한 정량성 및 분석정확도, 정밀도가 향상되는 계기가 제공되었으며 퇴적물^{1,2)}, 생체^{3,4)}, 대기시료⁵⁾에 대한 적용사례가 소개되고 있다. 기타 농약에 대한 적용사례로서는 Woudneh 등(2007)⁶⁾이 유기산계 농약인 dicamba, MCPP, MCPA, 2,4-D, triclopyr 등에 대한 고분해능 질량분석법을 적용하여 1 L의 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.⁷⁾ 또한 극미량 소독부산물에 대한 고분해능 질량분석법의 적용사례도 보고되고 있다. 최 등(2006, 2007)^{8,9)}은 정수처리공정의 염소처리과정에서 생성하는 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX)의 정량한계 극대화를 위해 HRMS에서 정량하였으며 고상추출법으로 1 L 전처리 시 분석방법의 검출한계는 0.1 ng/L 전후로서 시료량은 기존 방법의 5% 만을 사용하면서도 사중극자 질량분석장치에 의한 검출한계보다 50배 정도의 향상된 방법으로 모니터링을 실시하였다.

한편, 현재 국내에서 대부분 사용하는 농약은 유기인계가 주류를 이루고 있으며 사용 중인 농약 중 가장 많은 종류와 양을 차지하고 있다. 구조적으로 인(P)외에도 결합한 산소와 황(S)의 위치에 따라 상이한 물리화학적 성질을 가져 농업과 동물위생에 광범위하게 사용하고 있으며 이 화합물군은 POPs에 비해 잔류성 및 생물농축성은 낮은 편이고, 살포 후에 분해속도가 유기염소계 농약류에 비하여 빠른 편으로 수중에서 미량으로 존재할 가능성이 크다. 또한 실질적인 수질사고 원인물질 또는 국내외에서 수계 모니터링의 주요 대상에 포함되어 있으므로 수계에서의 극미량 분석에 대한 필요성이 증가할 것으로 판단된다.

본 연구는 높은 선택성과 노이즈 제거기능이 뛰어난 고분해능 질량분석법을 활용하여 수질분석분야에서 ng/L-sub ng/L 범위의 극미량 분석이 가능하도록 GC-HRMS 분석조건을 최적화하였다. 특히 MS에서 각 성분의 최적 정밀질량의 설정과 다성분 동시분석시의 방해이온과 고감도화를 고려하여 시간대별 분석성분의 그룹화를 검토하였고, 적정 질량잠금(lock mass)과 질량

교정(calibration mass)을 설정하였다. 또한 분석장치에 대한 각 성분의 검출한계를 산출하였다. 시료의 전처리는 고상추출방법(solid phase extraction, SPE)을 사용하여 3종류의 카트리지를 비교하였다. 한편, 본 연구에서는 주요 유기인계 농약을 사용빈도 및 검출사례 등을 참고하여 잠정적으로 두 그룹으로 나누었으며 여기서는 그룹 II로 분류한 16개 화합물을 동시분석 대상으로 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

표준물질인 carbophenothion, chlorfenvinphos, ethion, ethoprophos, fenamiphos, isazofos, isofenphos, mevinphos, phenthoate, phosmet, phosphamidon, pirimiphosethyl, pirimiphosmethyl, profenofos, pyridaphenthion, triazophos는 Dr. Erhenstorfer사(GA, USA)에서 표준원액(100 µg/mL)을 구입하였고, 내부표준물질로 사용한 중수소치환 다환방향족탄화수소 polycyclic aromatic hydrocarbons는 Supelco사의 EPA525 fortification solution B(500~502 µg/mL)를 사용하였다. 전처리 비교에 사용한 고상추출시스템(SPE)은 WATSON MARLOW(CA, USA)의 205U 모델을 사용하였고, 고상추출 카트리는 Supelco사(PA, USA)의 ENVI-18(500 mg), Waters사(MA, USA)의 Florisil(500 mg), Varian사(CA, USA)의 Envir-elute pesticide(500 mg)를 사용하였다. 에틸아세테이트, 메탄올 등 유기용매는 Wako사(Tokyo, Japan)의 300 grade를 사용하였다.

2.2. 표준물질, 내부표준물질의 제조

표준물질용액 16종은 100 µg/mL의 최초 농도로부터 단계적으로 혼합·희석하였고 단일 성분에 의한 정밀 질량 확인은 100 ng/mL로 희석한 표준용액을 가지고 실시하였다. 혼합 표준물질 용액은 메탄올을 기반으로 혼합, 단계적으로 희석하여 200~500 ng/mL을 사용하여 동시분석화 및 그룹화 검토에 사용하였고, 검량곡선은 각각 0.5 ng/mL, 2.0 ng/mL, 10 ng/mL, 40 ng/mL, 200 ng/mL로 5단계로 희석하였다. 내부표준물질의 농도는 각 단계별로 500 ng/mL이 되도록 첨가하였다.

2.3. 시료의 전처리

고상추출법(SPE)의 검토에 사용한 카트리는

Supelco사 (PA, USA)의 ENVI-18, Waters사 (MA, USA)의 Florisil, Varian사 (CA, USA)의 Bond-elute pesticide였으며 컨디셔닝 및 추출조건은 동일한 조건으로 3회 반복 실시하였다. SPE 컨디셔닝은 메탄올 5 mL, 에틸아세테이트 5 mL, 증류수 5 mL (2회) 순으로 진행하였고, 혼합표준물질을 물시료 1 L에 첨가하고 염화나트륨 30 g을 용해하여 물시료를 통과한 후, 30분간 감압장치에 옮겨 카트리지를 건조하였으며, 에틸아세테이트 10 mL로 추출하고 질소농축기를 사용하여 1 mL까지 농축하였다. 고상추출장치의 가압은 컨디셔닝, 시료, 추출용매 단계별로 각각 30, 35, 15 rpm에서 실시하였다. 또한 분석 계통의 오염정도를 알아보기 위해 증류수 1 L를 사용하여 공시료 검사를 통해서 증류수의 카트리지에 오염이 없음을 확인 후, 추출에 사용하였다.

2.4. 기기분석

표준물질 및 고상추출장치를 이용하여 전처리한 시료는 가스크로마토그래프-고분해능질량분석장치 (GC-HRMS)를 이용하여 정성 정량을 수행하였으며 Trace 2000 GC-Finnigan MAT95XP (Thermo)를 측정에 사용하였다. GC의 분석컬럼은 DB-5MS를 사용하였으며, 주입구 및 이온소스의 온도는 각각 240°C, 230°C로 설정하였고, 그 외 설정조건은 Table 1에 나타내었다. 고분해능 질량분석기의 운용은 각 화합물의 정밀질량을 계산하여 적용한 선택이온모니터링 (selected ion monitoring, SIM) 방법을 사용하였고, 분해능은 5,000~10,000 (10% valley), 질량교정용 물질은 PFK (perfluorokerosene)을 사용, 잠금질량(lock mass) 및 교정

질량(calibration mass)은 단일 표준물질 측정 시에는 각각 근접한 질량을 사용하였으며, 16개 성분의 동시분석검토는 180.9883 및 330.9787을 사용하였다. 기기분석 후, 검출된 선택이온은 면적비, 체류시간, 질량교정용 표준물질의 상태 등을 확인하였다. 시료의 측정에서 산출한 분석법의 검출한계는 신호 대 잡음비 (S/N)가 3 이상을 기준으로 하였으며, 내부표준법으로 정량하였다. 정량용 프로그램은 Quan Browser (ver 1.4)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 각 화합물의 주요 분자이온 및 조각이온에 대한 정밀질량 산출

본 연구에서는 NIST의 mass spectral database¹⁰⁾를 사용하여 16개 농약성분의 주요 질량을 각각 계산한 후, 방해질량조각의 영향 제거와 고감도 분석을 위한 적정범위의 질량을 고려하여 조각이온의 측정용 정밀질량은 150 이상에 해당하는 범위에서 선정하였다. Table 2 및 Fig. 1에 대상 화합물의 Chemical Abstracts Service 번호, 구조식, 분자량, 주요 단위질량을 나타내었다. 분자량을 기준으로 유기인계 농약 II는 224.15-374.6사이에 해당하고 일반적인 농약의 측정범위에 포함하는 것으로 나타났다. 다음으로, 개별 원소의 정밀질량을 이용하여 대상화합물의 각 단위 질량에 대한 정밀질량을 계산하였으며 사용한 원소별 정밀질량은 C 12.00000, H 1.00783, O 15.99492, N 14.00307, S 31.97207, Cl 34.96885, Br 78.91833 등이다. 액상으로 구입한 대상 표준물질은 100 ng/mL로 희석한 뒤

Table 1. Instrumental conditions of gas chromatography 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.: 240°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: 1.5 kV
Ion source temp.: 230°C	Resolution: R> 5,000~10,000 (10% valley)

Table 2. Molecular information and unit masses of organophosphorous pesticides group II and internal standard compounds

Compound	CAS NO.	Formula	Molecular Weight	1st Mass	2nd Mass
Carbophenothion	786-19-6	C ₁₁ H ₁₆ ClO ₂ PS ₃	342.96	157	342
Chlorfenvinphos	470-90-6	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	359.60	267	323
Ethion	563-12-2	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄	384.48	231	97
Ethoprophos	13194-48-4	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂	242.30	158	97
Fenamiphos	22224-92-6	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	303.30	303	154
Isazofos	42509-80-8	C ₉ H ₁₇ ClN ₃ O ₃ PS	313.74	161	97
Isofenphos	25311-71-1	C ₁₅ H ₂₄ NO ₄ PS	345.39	58	213
Mevinphos	7786-34-7	C ₇ H ₁₃ O ₆ P	224.15	127	109
Phenthoate	2597-03-7	C ₁₂ H ₁₇ O ₄ PS ₂	320.37	274	121
Phosmet	732-11-6	C ₁₁ H ₁₂ NO ₄ PS ₂	317.33	160	317
Phosphamidon	13171-21-6	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₅ P	299.70	127	264
Pirimiphos-ethyl	23505-41-1	C ₁₃ H ₂₄ N ₃ O ₃ PS	333.40	153	305
Pirimiphos-methyl	29232-93-7	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS	305.30	290	276
Profenofos	41198-08-7	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS	373.60	337	338
Pyridaphenthion	119-12-0	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS	340.30	77	97
Triazophos	24017-47-8	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	313.30	161	77
Acenaphthene-d ₁₀	15067-26-2	C ₁₀ D ₁₀	164.27	164	-
Perylene-d ₁₂	1520-96-3	C ₂₀ D ₁₂	264.38	264	-
Phenanthrene-d ₁₀	1517-22-2	C ₁₄ D ₁₀	188.29	188	-
Chrysene-d ₁₂	1719-03-5	C ₁₈ D ₁₂	240.36	240	-

Table 1과 같은 분석조건을 설정하고 1 uL를 주입하여 정밀질량을 관찰하였다. 예를 들어, 분자량이 373.6인 profenofos (C₁₁H₁₅BrClO₃PS)의 주요 조각이온은 206과 208을 제외하면 [M-Cl] 혹은 [M-C₃H₇S]에 해당하는 336.9663, 338.9819, 294.9193 등이 정량 및 정성용 질량으로 적합한 것으로 나타났으며 그 중 가장 피크의 크기가 센 336.9663을 정량용, 두 번째의 세기를 나타낸 294.9193을 확인용 질량으로 설정하였다(Fig. 2). 그 외 15개 대상화합물에 대하여 동일한 방법으로 각각의 주요 조각이온과 상대적인 세기의 비율을 비교하고 상호간 방해 가능성이 없는 이온을 선정하여 정량 및 확인용 정밀질량을 설정하였다. 또한 내부표준물질 4종에 대해 동일한 방법으로 정밀질량을 확인 후, Table 3에 정리하였다.

3.2. 동시분석화 조건 및 고감도 분석을 위한 그룹화 분석조건

다음으로 위에서 얻은 각 피크의 검출시간을 고려하여 16개 대상 농약 및 4개 내부표준물질의 동시분석 가능 여부를 혼합표준물질을 이용하여 검토하였다. 혼합표준용액의 제작은 메탄올을 바탕용매로 희석하여 100~200 ng/mL 범위에서 실시한 후, 1 uL를 주입하

였다. 측정결과, 5분 경과 후, mevinphos가 최초로 검출되었으며 내부표준물질인 perylene-d₁₂가 21분 이내에 검출 종료되어 비교적 빠른 시간에 16성분의 농약 성분이 방해를 받지 않고 동시분석이 가능한 것으로 나타났다. 또한 16개 화합물 및 내부표준물질의 검출시간 별로 묶어 3~4 그룹으로 나누어 분석하는 것이 가능하였다. DB-5MS (30m) 컬럼 사용 시, 예비적 내부표준물질인 perylene-d₁₂를 제외한 3종의 내부표준물질과 16개 대상 화합물의 다성분 동시분석 측정에서 얻어진 크로마토그램을 Fig. 3에 나타내었다. 한편, 사전에 동시분석 대상화합물에 포함하여 검토하였던 disulfoton, mecarbam, thiometon, phosalone 등은 주입구 및 컬럼상 분해 등의 요인으로 인하여 감도저하가 뚜렷하게 관찰되어 동시분석 대상에서 제외하였다. 또한 Mevinphos의 사례처럼 계산상으로 선정된 정밀질량인 193.0266 보다 실제 SIM 분석에서 높은 감도와 방해영향이 적었던 224.0450를 선정하였고, 모든 검토화합물에 대하여 동일한 절차를 실시하여 선정하였다.

또한 본 연구에서는 감도의 향상을 위하여 각 대상 화합물과 내부표준물질의 검출시간 결과를 참고하여 총 20개의 화합물을 세 개의 시간그룹으로 나누었으며, 각 그룹별로 질량교정물질로 사용한 PFK의 lock mass 및

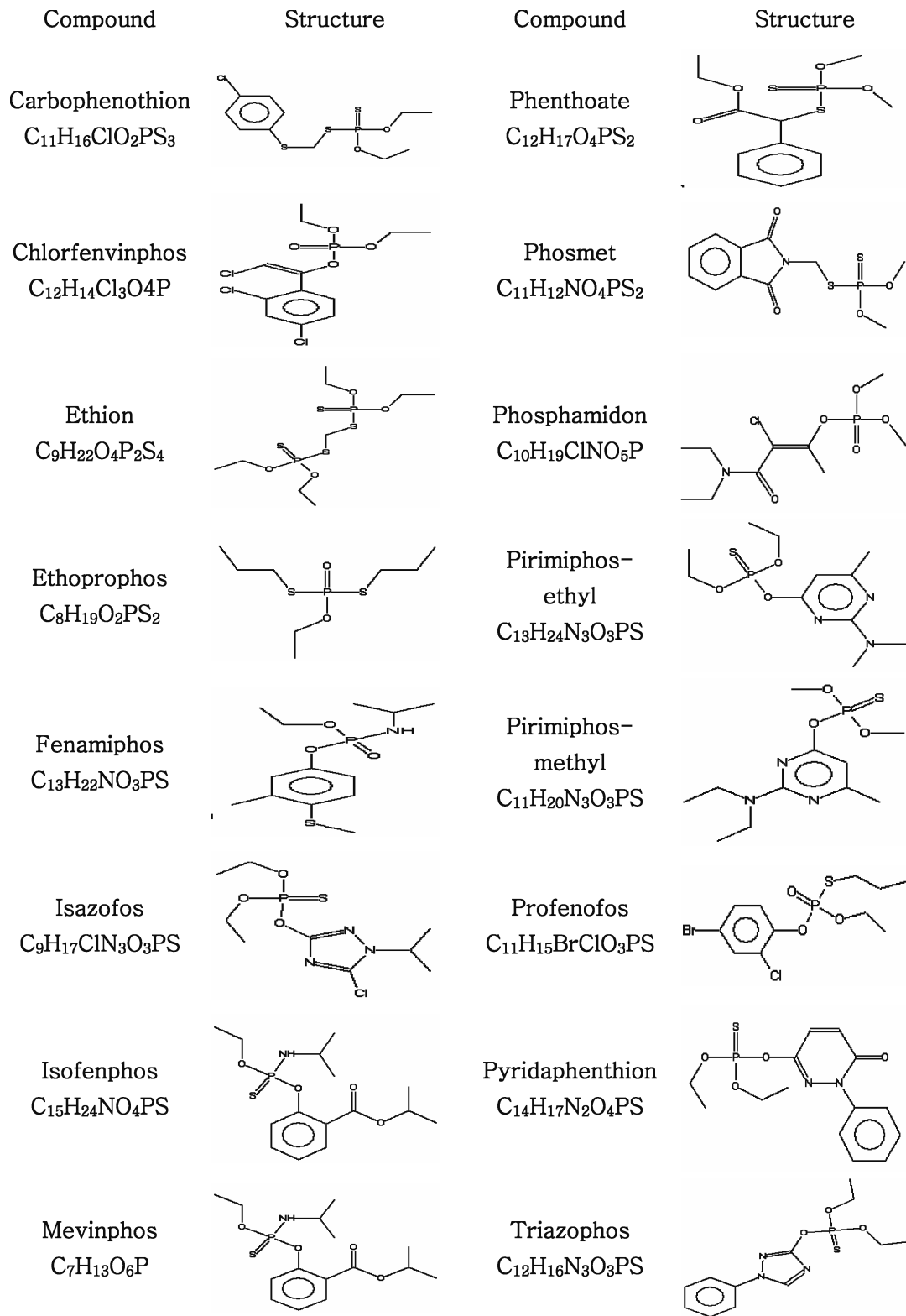


Fig. 1. Structures and molecular formula of organophosphorous pesticides group II.

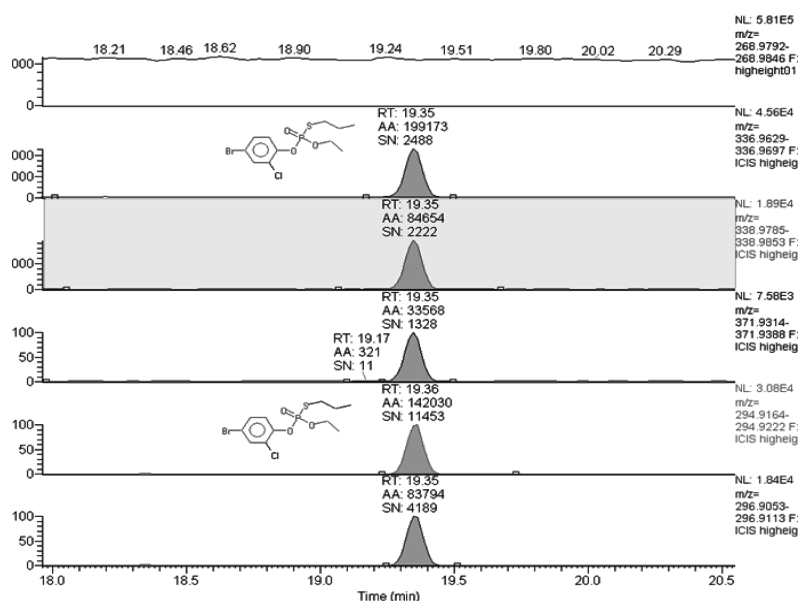


Fig. 2. Chromatograms of exact masses of profenofos for quantification and identification.

Table 3. Calculated exact masses for the multi-residual analysis of organophosphorous pesticides group II in the high resolution mass spectrometer

Compound	M.W.	1st Mass	2nd Mass	3rd Mass
Carbophenothion	342.96	156.9879	170.9703	341.9739
Chlorfenvinphos	359.60	323.0007	294.9694	267.9015
Ethion	384.48	202.9424	199.0016	383.9876
Ethoprophos	242.30	200.0095	242.0564	199.0016
Fenamiphos	303.30	303.1058	288.0823	260.0510
Isazofos	313.74	285.0104	313.0417	256.9917
Isofenphos	345.39	345.1164	213.0377	-
Mevinphos	224.15	193.0266	224.0450	-
Phenthoate	320.37	273.9887	247.0016	320.0306
Phosmet	317.33	160.0399	161.0477	316.9945
Phosphamidon	299.70	264.1001	193.0266	226.9876
Pirimiphos-ethyl	333.40	305.0963	276.0572	290.0728
Pirimiphos-methyl	305.30	290.0728	276.0572	305.0963
Profenofos	373.60	336.9663	294.9193	338.9819
Pyridaphenthion	340.30	340.0647	341.0725	207.0119
Triazophos	313.30	313.0650	161.0589	285.0337
Acenaphthene-d ₁₀	164.27	164.1565	-	-
Perylene-d ₁₂	264.38	264.1878	-	-
Phenanthrene-d ₁₀	188.29	188.1565	-	-
Chrysene-d ₁₂	240.36	240.1878	-	-

calibration mass를 최적화하였다. 혼합표준용액을 분석한 결과, mevinphos, phosmet, ethoprophos에 대한 내부표준물질은 acenaphthene-d₁₀으로, isazofos, phosphamidon, pirimiphos-methyl, pirimiphos-ethyl, iso-

fenphos, chlorfenvinphos, phenthoate, fenamiphos, profenofos은 phenanthrene-d₁₀으로, ethion, triazophos, carbophenothion, pyridaphenthion 등 4개 농약은 chrysene-d₁₂를 내부표준물질로 이용하여 정량하도록 구

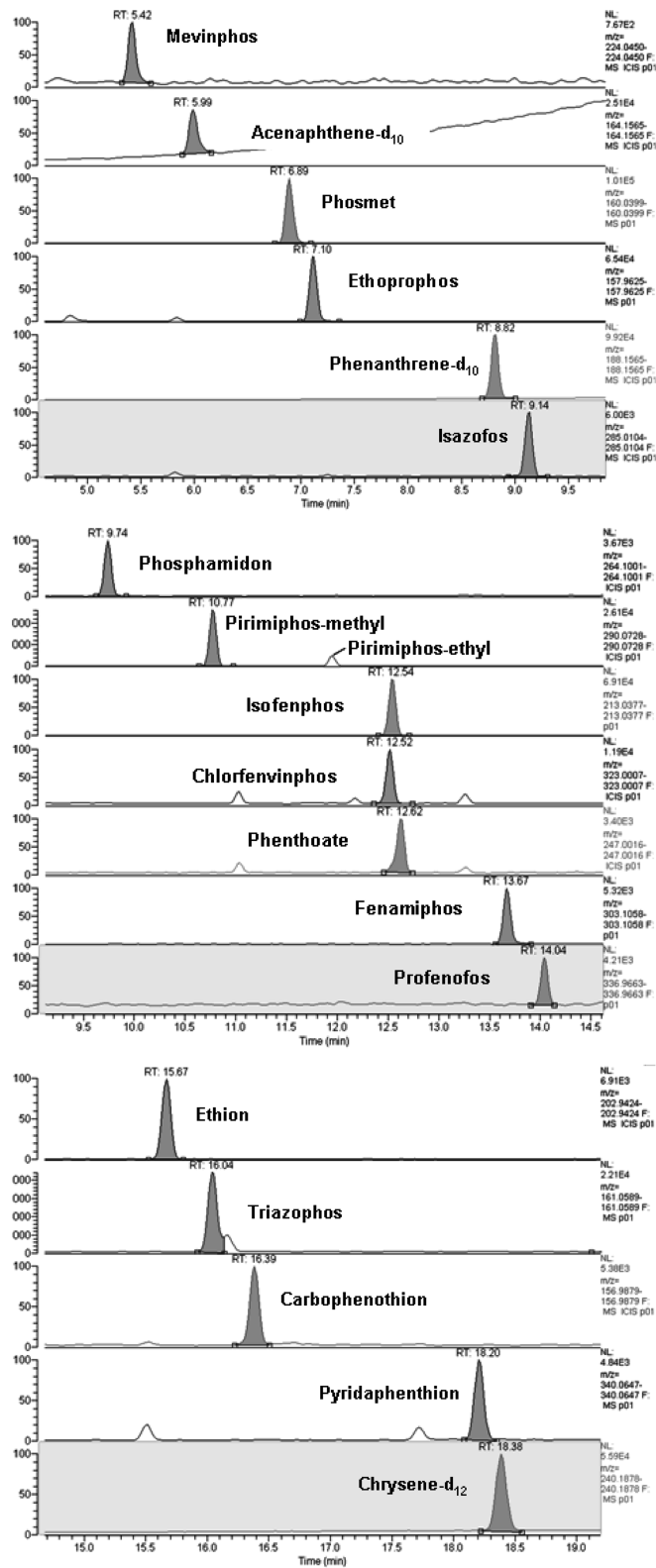


Fig. 3. Chromatograms of 16 standard mixtures and 4 internal standards of organophosphorous pesticides group II.

Table 4. Exact masses and grouping references for the multi-residual analysis of organophosphorous pesticides group II in the high resolution mass spectrometer

No	Compound	Group	PFK	RT*	Mass 1**	Mass 2***	
1	Mevinphos	I	Lock mass	5.19	224.0450	193.0266	
2	Acenaphthene-d ₁₀		180.9883	5.50	164.1565	-	
3	Phosmet		Calibration mass	6.18	160.0399	161.0477	
4	Ethoprophos		218.9851	6.35	157.9625	200.0095	
5	Phenanthrene-d ₁₀	II		7.39	188.1565	-	
6	Isazofos			7.55	285.0104	313.0417	
7	Phosphamidon			8.00	264.1001	193.0266	
8	Pirimiphos-methyl		Lock mass	8.66	290.0728	276.0572	
9	Pirimiphos-ethyl		218.9851	9.51	290.0728	305.0963	
10	Isofenphos		Calibration mass	9.95	213.0377	345.1164	
11	Chlorfenvinphos		280.9819	9.99	323.0007	294.9694	
12	Phenthoate			10.09	247.0016	273.9887	
13	Fenamiphos			11.11	303.1058	288.0823	
14	Profenofos			11.26	336.9663	338.9819	
15	Ethion		III		12.57	202.9424	383.9876
16	Triazophos			Lock mass	13.03	161.0589	313.0650
17	Carbophenothion			180.9883	13.27	156.9879	170.9703
18	Pyridaphenthion			Calibration mass	14.83	340.0647	341.0725
19	Chrysene-d ₁₂	330.9787		14.87	240.1878	-	
20	Perylene-d ₁₂ ****			20.36	264.1878	-	

* Typical retention times on DB-5MS (30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness).

** Masses for quantification and identification.

*** Alternative masses for additional identification (not used in routine monitoring).

**** Potential candidate of internal standard for group III.

성하였다(Table 4). 혼합표준물질의 주입결과, 각 정밀질량에서 방해성분은 관찰되지 않았으며 chlorfenvinphos와 phenthoate의 경우 정량용 질량의 유효범위가 단위 질량이었으나, 정성용 질량을 통해 성분 확인이 가능토록 하였다.

3.3. 검량곡선

최적화된 그룹화 조건을 이용하여 각 화합물의 농도를 0.5~200 ng/mL 범위에서 5단계로 희석하고, 내부표준물질의 농도는 각각 500 ng/mL가 되도록 검량곡선용 표준용액을 제작하여 GC-HRMS에서 1 µL를 주입하여 분석하였다. 대표적인 검량곡선 작성결과는 Fig. 4에 나열하였다. 분석대상물질 및 내부표준물질의 피크 면적비를 이용하여 내부표준법으로 작성한 16개 대상 화합물의 검량곡선 기울기는 $R^2 = 0.9945 \sim 0.9994$ 로 양호하였으며, 검량선 최저 농도에서 가장 우수한 감도는 ethoprophos에서 관찰되었으며, mevinphos의 감도가 가장 낮은 것으로 나타났다. Pirimiphos-methyl 및

pirimiphos-ethyl의 피크강도의 차이는 약 10배 정도였다. 또한 기기분석의 성능테스트를 위하여 5 ng/mL의 농도로 조정된 혼합표준액을 7회 반복주입하여 정량한 결과를 기지농도, 실측농도, 회수율, 반복측정의 상대표준편차로 요약하여 Table 5에 정리하였다. 측정결과, 기기분석 상에서 나타난 회수율은 73~99%로 나타났으며, ethoprophos와 phenthoate를 제외한 14개 화합물은 20% 이내의 오차범위였다. chlorfenvinphos 등 4개 화합물을 제외한 12개 화합물의 반복측정에 대한 상대표준편차는 2.3~9.9% 사이로 양호한 결과를 나타내었다(Table 5). 본 연구에서는 중수소치환 PAHs를 내부표준물질로 사용하였으나, 물리화학적 성질이 근접한 농약류 동위원소를 사용할 경우 보다 양호한 정확도와 정밀도가 달성될 것으로 예상된다.

3.4. 고상추출방법 비교를 통한 물시료 전처리 방법의 유효성 평가

혼합표준용액을 바탕시료에 5 µg씩 첨가하여 시료

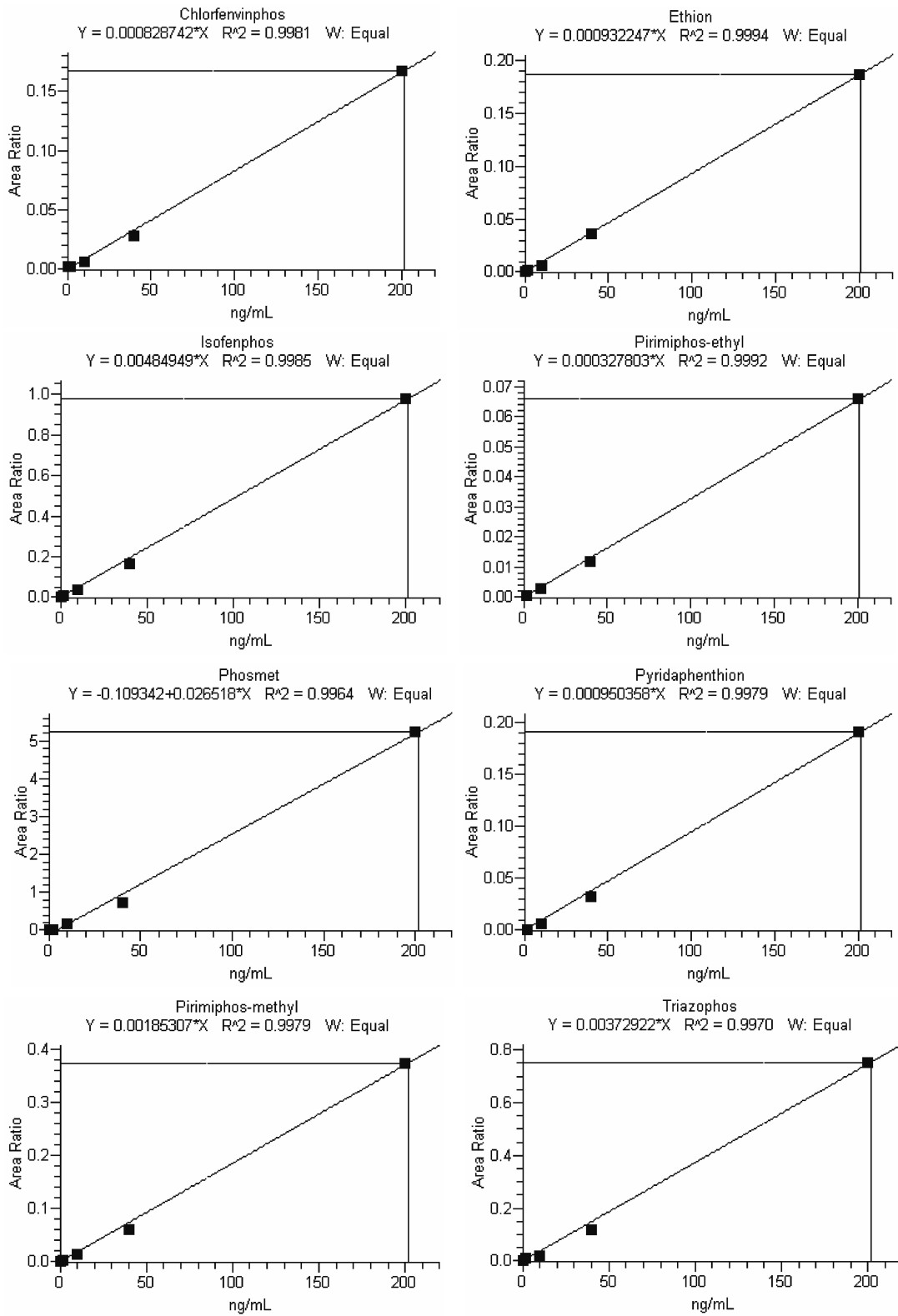


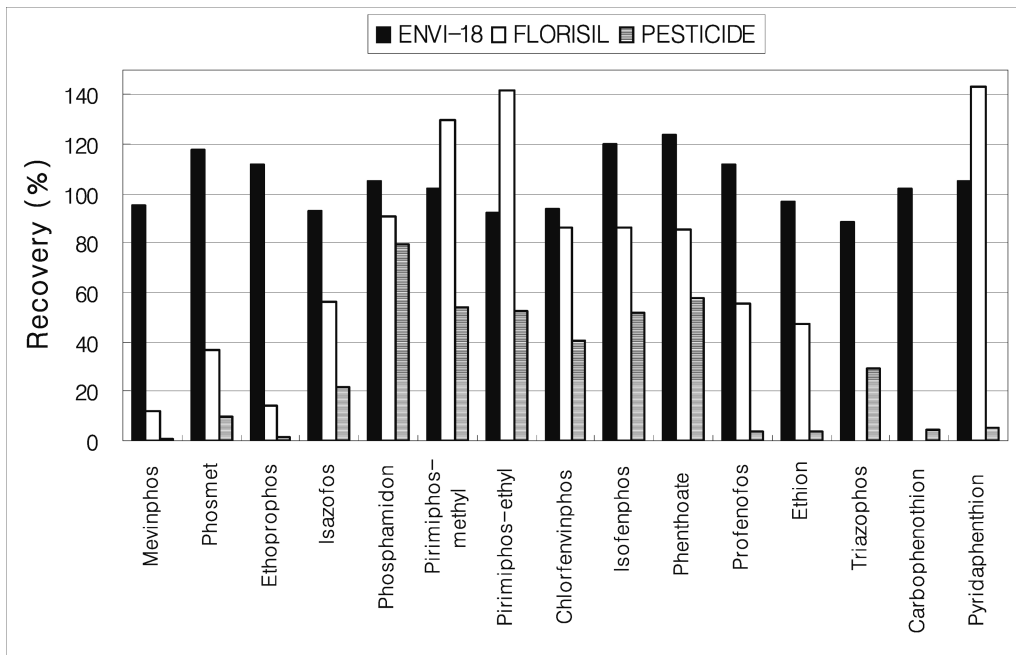
Fig. 4. Calibration curves of organophosphorous pesticides group II (0.5~200 ng/mL).

Table 5. Instrumental performance test for the organophosphorous pesticides group II

Compound	Expected Conc.(ng/mL)	Calculated Ave. Conc. (ng/mL)	Accuracy (%)	RSD (%)
Carbophenothion	5	4.18	84	5.8
Chlorfenvinphos	5	4.09	82	10.2
Ethion	5	4.96	99	2.3
Ethoprophos	5	3.95	79	13.4
Fenamiphos	5	4.60	92	6.6
Isazofos	5	4.47	89	8.2
Isofenphos	5	4.56	91	3.5
Mevinphos	5	4.04	81	9.9
Phenthoate	5	3.65	73	12.5
Phosmet	5	4.10	82	12.3
Phosphamidon	5	4.54	91	8.1
Pirimiphos-ethyl	5	4.73	95	7.2
Pirimiphos-methyl	5	4.63	93	6.6
Profenofos	5	4.38	88	8.8
Pyridaphenthion	5	4.62	92	8.6
Triazophos	5	4.49	90	6.0

추출 후, 최종 농축량은 Turbo Vap에서 1 mL로 맞추었으며 메탄올에 용해한 내부표준물질은 검량곡선의 내부표준물질 농도와 동일한 양을 시료에 첨가하여 추출하였다. 또한 시료의 추출 후, 수분제거는 감압형 고상추출기로 옮겨 실시하였으며 건조 시간은 사전실험을

통하여 30분간으로 설정하였다. 이 전처리 과정을 카트리별로 3회씩 반복하였으며, 분석결과와 평균 회수율은 Fig. 5에 나타내었다. ENVI-18의 회수율은 화합물별로 88~124%였으며 검토한 고상카트리지 종류 중에서 가장 양호한 범위를 나타내었다.

**Fig. 5.** Average recoveries of three types of cartridges for the pretreatment of organophosphorous pesticides group II.

한편, Florisil 및 Bond-elute pesticide는 대부분의 화합물에서 회수율이 70% 이하 및 120% 를 상회하는 결과로 나타났다. 이와 같은 원인은 컨디셔닝 조건 및 추출용매의 종류가 카트리지가 별로 상이하거나 대상화합물과의 흡착강도 차이에 의한 것으로 판단되었으며 고상추출 카트리지의 종류 선정과 함께 시험자의 숙련도가 매우 중요한 요인으로 사료되었다. 또한 ENVI-18의 회수율 편차는 Fenamiphos, Pyridaphenthion, Phenthoate 등에서 30%를 상회하는 것으로 나타났으며 검토한 종류의 고상재질이 모든 유기인계 화합물의 정제, 추출용으로 최적의 종류는 아닌 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구는 국내에서 사용 중인 농약 중 가장 많은 종류와 양을 차지하고 있는 유기인계 농약류 중 검토 사례가 많지 않은 16종에 대하여 물시료 미량분석방법 검토를 목적으로 하였다. 전처리 과정은 주요 고상 추출방법들을 비교하였으며, 기기분석은 고분해능 질량분석법을 활용하여 분석 성분의 최적 정밀질량 설정과 그 결과를 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) GC-HRMS 측정을 위하여 각 성분의 주요 정밀 질량을 계산하고 선택이온 검출방식 (SIM)으로 동시분석 조건을 검토한 결과, 16개의 대상 농약성분 및 내부표준물질인 중수소치환체 PAH는 방해이온의 영향을 받지 않고 20분 이내에 동시분석이 가능하였다. 이는 기존 할로젠 화합물에 주로 적용해오던 정밀질량의 적용이 유기인계 농약류의 동시분석에도 적합한 것을 시사하였고, 3개 그룹으로 나누어 분석시 고감도 분석이 가능한 것으로 나타났다.

(2) 검량곡선을 0.5~200 ng/mL 범위에서 내부표준법을 이용하여 검토한 결과, 양호한 직선성을 나타내었으며 상관계수는 0.9945~0.9994로 나타났다. 또한 5 ng/mL의 농도로 조정된 혼합표준액을 7회 반복주입하여 정량한 결과, 회수율은 73~99% 였고, chlorfenvinphos 등 4개 화합물을 제외한 12개 화합물에서 반복측정에 대한 상대표준편차는 2.3~9.9% 사이로 10% 이내의 양호한 결과를 나타내었다. 향후, 내부표준물질

을 다환방향족탄화수소에서 동위원소를 사용한 농약류로 전환하면 검량곡선의 직선성이 더욱 개선될 것으로 예상되었다.

(3) 시료 전처리 과정은 3종류의 고상추출 카트리지를 동일 조건하에서 흡착, 용출하여 측정된 결과, ENVI-18의 회수율이 화합물별로 88~124%로 가장 우수한 것으로 나타났으며, Florisil 및 Bond-elute pesticide는 대부분의 화합물에서 70% 이하 또는 120% 초과를 나타내어 검토한 전처리 조건에서는 적합하지 않은 것으로 나타났다. 또한 ENVI-18의 회수율 오차가 일부 화합물에서 30%를 초과하는 것으로 나타나, 추후 최적의 고상추출방법, 시험자의 숙련도 또는 전처리 방법에 대한 보완이 필요하며, 향후 최종 처리액의 농축배율을 높이고 별도의 시린지 표준물질을 사용할 경우, 추가적인 극미량 분석의 전개도 가능할 것으로 판단하였다.

참고문헌

1. Y.S. Kim, H.S. Eun, T. Katase and H. Fujiwara, *Chemosphere* **2007**, 67(3), 456-463.
2. M. Munawar, I.F. Munawar, D. Sergeant and C. Wenghofer, *Aquatic Ecosystem Health and Management* **2000**, 3, 249-257.
3. K.S. Kumar, K. Watanabe, H. Takemori, N. Iseki, S. Masunaga and T. Takasuga, *Arch Environ Contam Toxicol* **2005**, 48(4), 538-51.
4. Y. Masuda, K. Haraguchi, S. Kono, H. Tsuji and O. Papke, *Chemosphere* **2005**, 58, 329-344.
5. M. Oehrne, J. Haugen and M. Schlabach, *The Science of the Total Environment* **1995**, 160/161, 139-152.
6. M.B. Woudneh, M. Sekela, T. Tuominen and M. Gledhill, *Journal of Chromatography A* **2007**, 1139, 121-129.
7. M.B. Woudneh and D.R. Oros, *Journal of Chromatography A* **2006**, 1135, 71-77.
8. 최재원, 문부식, 백경희, *한국환경분석학회지* **2006**, 9, 261-267.
9. 최재원, 문부식, 김정희, 이재희, 백경희, 대한상하수도학회·한국물환경학회 공동 추계학술발표회 논문집 **2007**, C-1~6.
10. NIST Mass Spectral Library Search Program, Version 2.0d.