

수질 시료 중의 Pesticide Priority Pollutants 동시분석에 관한 연구

金桂侖 · 金鍾赫 · 李石根*

한국화학연구소 분석실

(1993. 1. 22 접수)

Simultaneous Analysis of Pesticide Priority Pollutants in Water Samples

Kye-Young Kim, Chong-Hyeak Kim, and Sueg-Geun Lee*

Chemical Analysis Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

Daejeon 305-606, Korea

(Received January 22, 1993)

요 약. 미국의 환경청이 지정한 129종의 priority pollutants 중 16종의 유기살충제를 대상으로 선정하여 수질시료 중의 극미량 분석방법을 연구하였다. 분석방법으로는 기체크로마토그래프-전자포획 및 기체 크로마토그래프/질량분석기-SIM(selected ion monitoring)법을 검출방법으로 정하고, 시료용액의 추출 및 농축방법으로는 용매추출법(liquid-liquid extraction)과 고체상 추출법(solid-phase extraction)을 비교 연구하였다. 각 화합물들의 회수율, 상대표준편차 및 검출한계 등을 측정하여 EPA 분석법을 대체할 수 있는지의 가능성을 조사하였다.

ABSTRACT. The simultaneous analysis of samples, 16 organic pesticides in water among 129 priority pollutants listed by EPA, was performed by GC-ECD (electron capture detector) and GC/MS-SIM (selected ion monitoring). Two extraction procedures, liquid-liquid extraction (LLE) and solid-phase extraction (SPE), were studied as an extraction and concentration method. Accuracy and precision of the methods were measured by the calculation of mean recovery and mean relative standard deviation. Finally, the detection limits, the experimental limitations, and prospects were discussed.

서 론

급격한 중화학 공업의 발전으로 야기된 대부분의 환경오염물질은 자연상태에서 산화 제거되지만 중금속과 유기염소제, PCBs(polychlorinated biphenyls)와 같은 화학적으로 안정한 화합물은 환경오염의 주범이며 또한 생체내 축적으로 인하여 인체에 치명적인 피해를 주게 된다. 이와같은 환경오염 문제를 해결하기 위하여 미국에서는 1970년 환경청을 설치하여 대기 및 수질오염 방지와 감시를 강화하고 있다. 특히 독성이 큰 priority pollutants에 대해 대기, 수질, 토양 및 산업폐기물 등의 시료에서 선택성 및 감도가 높은 최신 분석장비를 이용한 분석법

연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 우리나라에서도 1963년 공해방지법을 공포하고 1978년부터 환경보전법을 시행하고 있으며 더욱이 최근에는 일반적인 환경오염에 관한 관심의 증가와 환경오염 물질의 규제치 설정이 점차 강화되고 있는 실정이다.

미국 환경청에서 지정한 priority pollutants는 129종이며, 이중 유기물은 114종이고, 무기물은 15종이다. 유기물은 다시 휘발성과 비휘발성(semivolatile)으로 구분되며, 비점이 200°C 이하이고, 물에 대한 용해도가 2% 이하인 물질은 휘발성으로 분류된다.

수질시료에서 비휘발성 유기물을 농축하는 방법은 용매추출법²⁻⁷과 고체상 추출법⁶⁻¹²으로 크게 구분

된다. 메틸렌클로라이드를 이용한 용매추출법은 환경청이 기체크로마토그래프/질량분석기와 함께 비휘발성 화합물 분석법으로 지정한 EPA 625 방법으로 가장 널리 사용되고 있으며, 검출한계는 낮은 ppb 수준이다. EPA 625법은 1) 수용액 중의 유기물을 메틸렌클로라이드 추출용매를 사용하여 추출하고, 2) 추출액을 무수 Na_2SO_4 로 채워진 컬럼에 통과시켜 수분을 제거한 후, 3) Kuderna-Danish 장치를 이용하여 농축시키고, 4) 농축된 유기물을 기체크로마토그래프/질량분석기로 분석하는 과정으로 되어 있다¹³.

1980년대 후반부터 활발한 연구가 진행되고 있는 고체상 추출법은 bonded phase silica⁷⁻¹²나 여러가지 고분자 수지^{6,14,15}로된 고체흡착제에 시료를 통과시켜 흡착시킨 후, 흡착된 유기물을 소량의 유기용매로 용출하는 방법이다. 용매추출법은 극성이 광범위한 유기물들을 포함한 시료에 대해 비교적 높은 회수율을 보이기는 하나 시료를 채취하는 현장에서 직접 이용할 수 없기 때문에 시료의 운반과 보관에 따른 손실을 막을 수 없으며 또한 추출시 고체상 추출법보다 훨씬 많은 양의 유기용매가 요구되는 단점이 있다. 한편 고체상 추출법은 극성이 약하거나 비극성인 유기물을 농축하는데 주로 이용되는데¹⁴ 흡착제를 충전한 다양한 카트리지의 출현으로 사용하기가 편리하고 현장에서 직접 농축할 수 있는 장점 때문에 현재 수질시료에서 농약을 농축하는데 가장 효과적으로 널리 이용되고 있으며^{12,16,17}, 미국 환경청에서는 1988년 기체크로마토그래프/질량분석기를 사용하는 고체상 추출법을 식수에 있는 유기물을 검출하는 EPA 525법으로 정하고 있다¹⁸.

본 연구에서는 수질시료 중의 유기 살충제들의 추출 및 농축방법으로 용매추출법과 고체상 추출법을, 검출방법으로는 기체크로마토그래프-전자포획검출법 및 기체크로마토그래프/질량분석기-SIM 방법을 상호 비교 연구하였다.

실 험

시약 및 기기

본 연구에 사용된 살충제 표준물질들은 상품화(Supelco 및 Alltech)되어 있는 것으로 정제하지 않

고 사용하였으며, 내부 표준물질로는 pentachloronitrobenzene을, 대용(surrogate) 표준물질로는 2,4,5,6-tetrachloro-*m*-xylene을 사용하였으며, 그 목록은 다음과 같다.

- aldrin($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6$)
- dieldrin($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}$)
- 4,4'-DDT($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$)
- 4,4'-DDE($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_4$)
- 4,4'-DDD($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$)
- α -endosulfan($\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$)
- β -endosulfan($\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$)
- endosulfan sulfate($\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_4\text{S}$)
- endrin($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}$)
- endrin aldehyde($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{O}$)
- heptachlor($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_7$)
- heptachlor epoxide($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_7\text{O}$)
- α -BHC($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$)
- β -BHC($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$)
- γ -BHC($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$)
- δ -BHC($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$)
- pentachloronitrobenzene($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{NO}_2$)
- 2,4,5,6-tetrachloro-*m*-xylene($\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4$)

유기용매는 모두 잔류농약 분석용(High Purity, B & J Brand, Baxter)으로 메틸렌클로라이드, 아세톤, 메탄올, 헥산과 ethyl ether 등을 사용하였다. 추출액 중의 수분을 제거하기 위하여 사용되는 무수 Na_2SO_4 (ACS급, Aldrich)는 400°C에서 4시간 가열하여 사용하였으며, 고체상 추출법에 사용된 카트리지에는 octadecyl(C_{18}) bonded silica가 1g 들어있는 Supelclean ENVI-18 SPE 튜브(Supelco Cat. No. 5-7065)를 사용하였다.

한편 살충제 분석에 사용된 기기 및 본 연구에서 정립한 살충제 분석조건은 Table 1과 같다.

실험방법

표준용액의 제조 및 검정곡선의 작성. 각 화합물의 표준용액, 내부 표준용액 및 대용 표준용액을 일정농도로 제조한 후 Teflon병 및 Teflon-lined screw cap의 갈색 유리병에 넣어 -20°C의 냉동실에 보관하였으며, 이 용액을 사용하기 직전 냉동실에서 꺼내어 적합한 농도로 희석하여 실험에 사용하였다.

Table 1. GC and GC/MS conditions for the pesticides analysis

	GC	GC/MS
Instrument	Hewlett-Packard 5880A	JEOL JMS-DX 303
GC conditions		
Column	SPB-608 capillary 30 m × 0.25 mm I.D.	SPB-608 capillary 30 m × 0.25 mm I.D.
Carrier gas	CH ₄ -Ar(5+95) 1 ml/min	He, 1 ml/min
Type of injection	Splitless 30 sec	Splitless 30 sec
Injection volume	1 μl	1 μl
Temperature program		
Start temperature	150°C 1 min hold	150°C
Rate	4°C/min	4°C/min
Final temperature	290°C 15 min hold	280°C 20 min hold
Type of detector	ECD	-
Detector temperature	300°C	-
MS conditions		
Mass range	-	35~500 m/z
Scan time	-	1 sec
Type of ionization	-	EI
Electron energy	-	70 eV
Source temperature	-	230°C

검정곡선을 작성하기 위한 표준검정용액은 사용 당일 제조하였으며, 각 검정용액의 크로마토그램에서 내부 표준물질에 대한 각 화합물의 농도비에 따른 피크 면적비의 관계를 표시하는 표준검정곡선을 작성하였다.

용매추출법. 용매추출법은 미국 환경청이 유기 염소계 살충제 및 PCBs의 분석법으로 지정한 EPA 608 방법에서도 채택하고 있는 가장 널리 사용되는 방법이다. 2l의 분액 깔대기에 증류수 1l를 부은 후, 16종의 살충제 표준물질과 살충제 대응 표준물질이 각각 10 μg/ml씩 들어있는 혼합표준용액 1ml를 가하여 10 ng/ml의 시료용액을 만들었다. 시료용액에 메틸렌클로라이드를 60 ml씩 가하여 3회 반복 추출하고 250 ml 삼각플라스크에 모은 후, 이 추출액을 약 10 g의 무수 Na₂SO₄가 채워진 크로마토그래픽

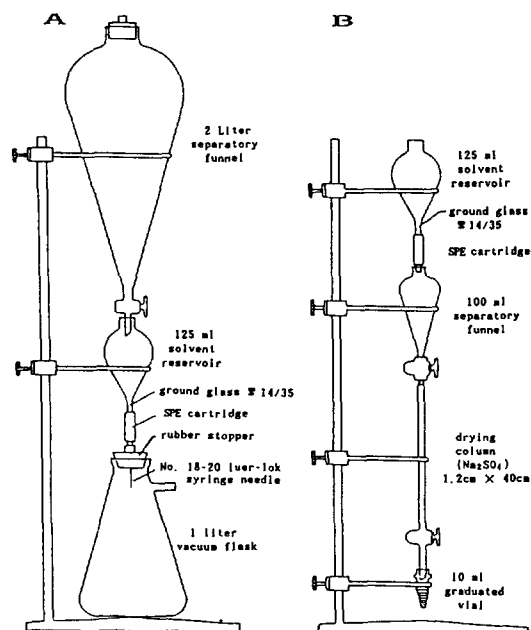


Fig. 1. Solid phase extraction and elution apparatus. A: extraction apparatus, B: elution apparatus.

컬럼에 통과시켜 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 메틸렌클로라이드 추출액은 35°C 물중탕에서 회전 진공 증발기를 이용하여 용매를 거의 날려보낸 후, 메탄올을 사용하여 최종 부피를 5.0 ml의 농축액에 1000 μg/l 살충제 내부 표준용액을 5 μl 가하여 전체 농도가 1 μg/ml가 되도록 혼합한 후, 이 농축액 1 μl를 기체크로마토그래프 및 기체크로마토그래프/질량분석기에 주입하여 분석하였다.

고체상 추출법. 먼저 고체상 추출장치를 Fig. 1과 같이 설치하였다. 2l 분액깔대기에 500 ml의 증류수를 넣고, 16종의 살충제 표준물질과 살충제 대응 표준물질이 각각 5 μg/ml씩 들어있는 혼합표준용액 1 ml를 첨가하였다. Supelclean ENVI-18 카트리지는 먼저 헥산-ethyl ether(1+1) 혼합용매 10 ml 및 메탄올 10 ml 순으로 씻었다. 그후 10 ml의 증류수로 씻어주며, 증류수가 카트리지의 흡착제 아래로 내려가기 전에 solvent reservoir를 통해 시료용액을 주입하였다. 이때 흡착제가 건조되지 않도록 주의하며, 시료용액이 카트리지를 통과하는 속도가 약 5 ml/min이 되도록 water aspirator를 이용하여 조절하였다. 500 ml의 시료용액이 모두 카트리지를

통과하면, 소량의 증류수로 분액깔대기와 solvent reservoir를 씻어 카트리지를 통과시킨 후, 진공상태로 약 5분정도 방치하여 흡착제를 건조시켰다. 카트리지에 흡착된 유기물은 5 ml의 hexan-ethyl ether(1+1) 혼합용매를 가하고 저진공을 걸어주어 천천히 용리시켰으며, 다시 5 ml의 hexan-ethyl ether(1+1) 혼합용매를 사용하여 용리과정을 반복하였다. 125 ml의 진공 플라스크에 모아진 10 ml의 hexan-ethyl ether(1+1) 용리액은 10 g의 무수 Na_2SO_4 가 들어있는 크로마토그래픽 컬럼을 통과시켜 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 hexan-ethyl ether(1+1) 혼합용매 용리액은 50 ml의 boiling flask에 옮긴 후, 35°C의 water bath에서 회전 진공 증발기를 이용하여 용매를 날려보내고 메탄올을 가하여 최종부피를 2.0 ml로 만들었다. 2.0 ml의 농축액에 1000 µg/ml의 내부 표준용액을 2 µl 가하여 잘 혼합한 후, 이 농축액 1 µl를 크로마토그래프 및 크로마토그래프/질량분석기에 주입하여 분석하였다.

결과 및 고찰

혼합표준물질의 분리 및 검정곡선의 작성. 살충제 및 살충제 대응 표준물질들을 메탄올에 녹여 기체크로마토그래프로 분리하고 기체크로마토그래프/질량분석기로 확인한 크로마토그램 및 대표적인 질량 스펙트럼은 Fig. 2 및 3과 같다. 본 연구에서 정립한 최적 분석조건에서 각각의 살충제 표준물질들이 35분 안에 잘 분리되고 머무름 시간 및 질량 스펙트럼의 재현성도 양호함을 알 수 있었다. 또한 각 살충제들은 독특한 토막이온(fragment ion)을 나타내므로 특징이온(m/z)을 선정하여 GC/MS-SIM 방법에 의한 살충제 분석에 사용하였으며, GC-ECD 및 GC/MS-SIM 방법에 사용된 각 살충제 화합물의 머무름 시간 및 특징이온은 Table 2와 같다.

각 살충제의 검정곡선을 작성하기 위하여 살충제 혼합표준용액을 GC-ECD 및 GC/MS-SIM 방법으로 측정하여 각 살충제 성분의 피크 면적을 얻었다. 내부 표준물질에 대한 각 화합물의 면적비(A_s/A_{is}) 및 농도비(C_s/C_{is})의 관계는 단순 선형회귀분석(simple linear regression analysis)을 이용하여 조사하였으며, GC/MS-SIM 방법에 의해 얻어진 대표적인

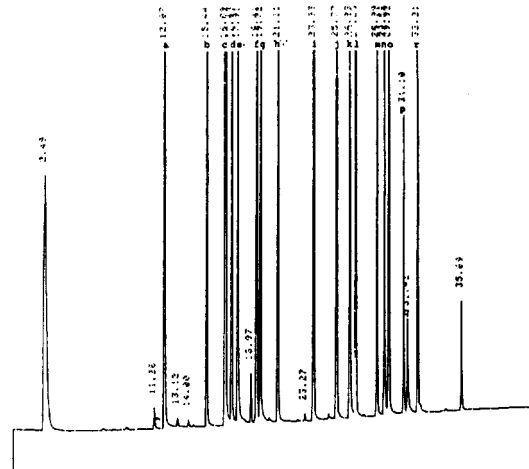


Fig. 2. GC chromatogram of pesticide standard compounds. The names of numbered peaks are given in Table 2.

표준검정곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 화합물의 농도비와 면적비는 검정농도 범위내에서 일직선 관계가 있음을 알 수 있으며, 상관계수(correlation coefficient)는 모든 살충제의 경우에 대해서 0.9970보다 큰 값을 나타냈다.

용매추출법. 수질 중의 극미량 살충제 성분을 검출하려면 분석감도를 증가시키기 위하여 시료 중의 분석성분을 추출 및 농축하여야 한다. 또한 추출 및 농축단계를 거친 후에도 분석성분과 방해성분이 공존하는 경우가 많다. 따라서 가능한한 방해물질을 제거하고 목적하는 성분만을 분리해 내야 한다. 보편적으로 활용되는 방법은 용매추출법과 고체상 추출법이 있으며, 본 연구에서는 추출 및 농축 과정으로서 용매추출법과 고체상 추출법을 비교 검토하였다.

먼저 blank로 사용한 증류수 1/를 용매추출법의 실험과정과 동일한 방법으로 추출·농축한 후 기체 크로마토그래프 및 기체크로마토그래프/질량분석기로 분석한 결과 di-n-butylphthalate와 bis(2-ethyl hexyl) phthalate가 각각 0.46 µg/l 및 0.47 µg/l 존재함이 확인되었으나, 살충제 분석에 방해물로 작용하지 않았다.

대용 표준물질의 사용 목적은 실제 시료에서 검출될 확률이 극히 희박한 물질을 모든 시료에 기지농도로 첨가하여 시료에 있는 다른 물질과 똑같은

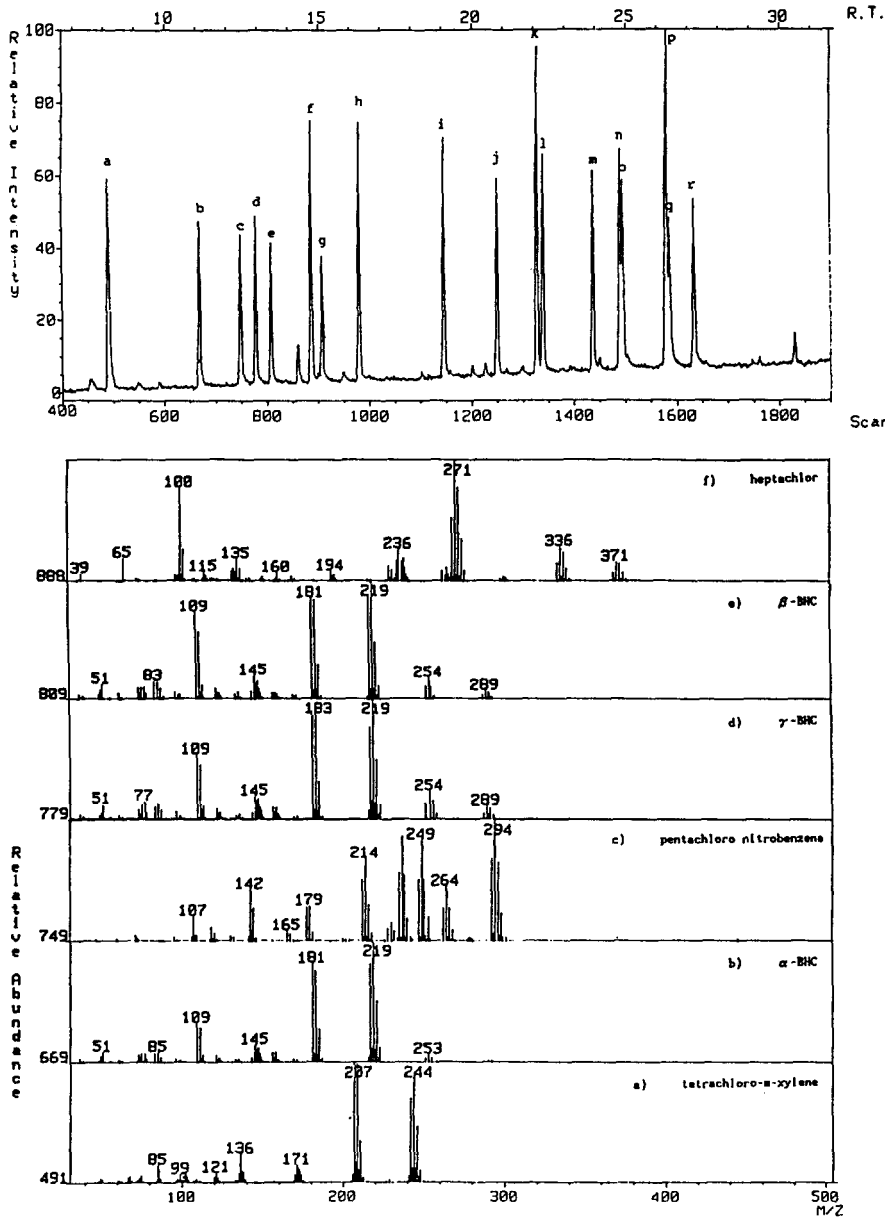


Fig. 3. GC/MS total ion chromatogram and mass spectrum of pesticide standard compounds. The names of numbered peaks are given in Table 2.

방법으로 분석함으로써 각각 시료의 method performance를 monitor 하는데 있으므로 본 연구에서는 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 살충제 혼합표준용액과 살충제 대용 표준용액 1ml를 1l의 증류수에 첨가하여 분석하였다. 용매추출법에 따라 시료 중의 살충제 성분을 추출·

농축하여 GC-ECD 및 GC/MS-SIM으로 각 성분의 피크 면적을 측정하였으며, 표준검정곡선으로부터 얻은 회귀방정식에 대입하여 각 성분의 농도를 구하였다. 분석한 결과는 Table 3과 같으며, 각 살충제의 회수율은 각각 6회 반복한 실험의 결과로서

Table 2. Retention times and quantitation ions for method analytes

Compound	Retention time (min : sec) ^a		Quantitation ion (m/z)	
	GC	GC/MS	Primary ion	Secondary ion
Tetrachloro- <i>m</i> -xylene ^b	12.05	8.11	207	209,244
α -BHC	15.28	11.09	183	181,109
Pentachloro nitrobenzene ^c	16.55	12.29	294	249,214
γ -BHC	17.28	12.59	183	181,109
β -BHC	17.56	13.29	181	183,109
Heptachlor	19.27	14.48	100	272,274
δ -BHC	19.46	15.09	183	181,109
Aldrin	21.09	16.22	66	263,220
Heptachlor epoxide	23.58	19.07	352	355,351
α -endosulfan	25.49	20.51	195	339,341
DDE	26.52	22.09	246	248,176
Dieldrin	27.19	22.21	79	263,279
Endrin	29.02	23.59	81	82,263
DDD	29.37	24.52	235	237,165
β -Endosulfan	29.58	24.57	195	337,339
DDT	31.08	26.22	235	237,165
Endrin aldehyde	31.28	26.28	344	249,67
Endosulfan sulfate	32.16	27.15	386	272,422

^aAnalytical conditions are described in the experimental section. ^bSurrogate standard. ^cInternal standard.

1회 실험의 회수율은 농축액을 GC-ECD 및 GC/MS-SIM으로 3회 분석한 값의 평균치이다.

Table 3에서 보는 바와 같이 GC-ECD에 의한 분석은 16종의 살충제 화합물 및 살충제 대응 화합물 모두에 대해서 94% 이상의 높은 평균회수율과 정밀도를 보였으며, 검출한계도 β -BHC, 4,4'-DDD 및 endosulfan sulfate를 제외하고는 1 μ g/l 이하인 반면 GC/MS-SIM에 의한 분석은 회수율은 90% 이상으로 양호하나 정밀도 및 검출한계에서는 GC-ECD 방법보다 좋지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 실제 시료 중에는 살충제 성분 이외에 다른 유기화합물이 존재할 가능성이 많아 GC-ECD 방법으로는 분석하고자 하는 성분의 머무름 시간으로만 성분을 확인하고 정량할 수 밖에 없는 제한점이 있으므로 분석결과와

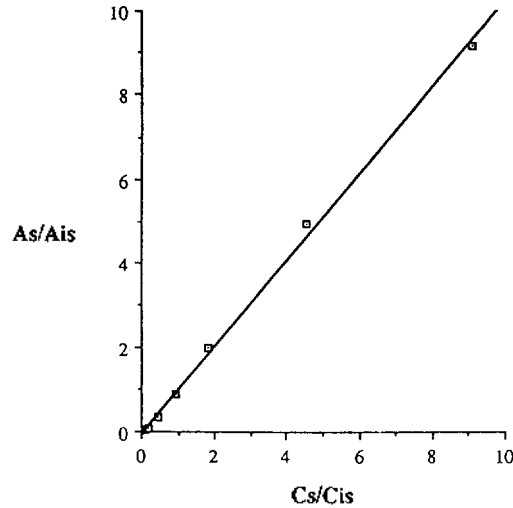


Fig. 4. Calibration curve of α -BHC standard compound by GC/MS-SIM.

신빙성에 문제가 있다. 한편 GC/MS-SIM 방법에 의하면 분석하고자 하는 시료 중에 여러가지 유기 화합물이 존재하여도 분석성분의 머무름 시간 및 특징이온을 확인하므로서 정확한 정성 및 정량이 가능할 뿐만 아니라 Fig. 5 및 6의 비교에서 알 수 있듯이 정확한 검정곡선을 보이지 않고도 시료 중의 살충제들을 간단하고도 신속하게 정성 및 반정량할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 실제시료의 살충제 분석은 검출한계는 GC-ECD 방법보다 약간 떨어지지만 기체크로마토그래프의 머무름 시간과 GC/MS 방법으로 성분을 확인한 후 GC/MS-SIM 방법으로 정성·정량하는 것이 보다 유용한 방법이라 생각된다.

고체상 추출법. 고체상 추출법은 일반적으로 분석하고자 하는 성분을 카트리지에 머무르지 않게 하고, 그 외의 것을 흡착하도록 하거나 혹은 분석 성분만을 카트리지에 머무르게 할 수 있다. 분석하고자 하는 성분이 시료속에 고농도로 존재하는 경우에는 전자의 방법을 이용하며, 저농도 혹은 미량이거나 극성이 다른 여러 성분을 얻고자 할 때는 후자의 방법을 주로 이용한다. 그러므로 본 연구에서는 극미량의 살충제를 분석하는 것이므로 후자의 방법을 이용하였다.

먼저 증류수 500 ml를 1g 용량의 ENVI-18 카트리지에 넣고 고체상 추출법과 같은 과정으로 실험

Table 3. Analytical results of pesticide priority pollutants by GC-ECD method and GC/MS-SIM method after liquid-liquid extraction and solid-phase extraction

Compound	Spiked amount ($\mu\text{g/l}$)	GC-ECD Method						GC/MS-SIM Method					
		LLE			SPE			LLE			SPE		
		Recovery ^a (%)	RSD ^b (%)	MDL ^c ($\mu\text{g/l}$)	Recovery (%)	RSD (%)	MDL ($\mu\text{g/l}$)	Recovery (%)	RSD (%)	MDL ($\mu\text{g/l}$)	Recovery (%)	RSD (%)	MDL ($\mu\text{g/l}$)
Tetrachloro- <i>m</i> -xylene ^d	10	94	1.6	0.6	65	4.7	1.9	99	10.9	4.4	68	4.3	1.7
α -BHC	10	96	0.9	0.4	91	2.6	1.0	107	7.3	2.9	100	8.4	3.4
γ -BHC	10	98	0.7	0.3	92	2.0	0.8	105	9.2	3.7	97	7.7	3.1
β -BHC	10	100	4.4	1.8	91	2.8	1.1	103	6.3	2.5	96	3.0	1.2
Heptachlor	10	94	1.7	0.7	77	3.2	1.3	102	9.7	3.9	77	5.7	2.3
δ -BHC	10	103	2.6	1.0	93	2.7	1.1	100	7.0	2.8	100	4.9	2.0
Aldrin	10	96	1.3	0.5	67	4.9	2.0	90	10.1	4.1	63	9.4	3.8
Heptachlor epoxide	10	98	1.6	0.6	89	2.2	0.9	109	4.8	1.9	100	6.3	2.5
α -endosulfan	10	101	2.6	1.0	91	1.6	0.6	115	6.6	2.7	99	9.8	4.0
4,4'-DDE	10	100	2.0	0.8	67	7.8	3.1	103	9.4	3.8	66	11.7	4.7
Dieldrin	10	96	2.4	0.9	85	3.9	1.6	102	2.3	0.9	92	7.9	3.2
Endrin	10	115	2.3	0.9	97	2.9	1.2	103	9.3	3.7	81	11.5	4.6
4,4'-DDD	10	101	3.0	1.2	80	5.3	2.1	105	11.8	4.8	67	21.6	8.7
β -Endosulfan	10	100	2.3	0.9	88	2.5	1.0	112	5.3	2.1	85	10.7	4.3
4,4'-DDT	10	109	1.1	0.4	77	6.1	2.5	102	5.9	2.4	63	11.6	4.7
Endosulfan sulfate	10	101	2.8	1.1	80	3.4	1.4	111	8.0	3.2	92	9.6	3.9

^aMean value from six extractions. ^bRelative standard deviation. ^cMethod detection limit is the minimum concentration that can be measured with 99% confidence. ^dSurrogate standard.

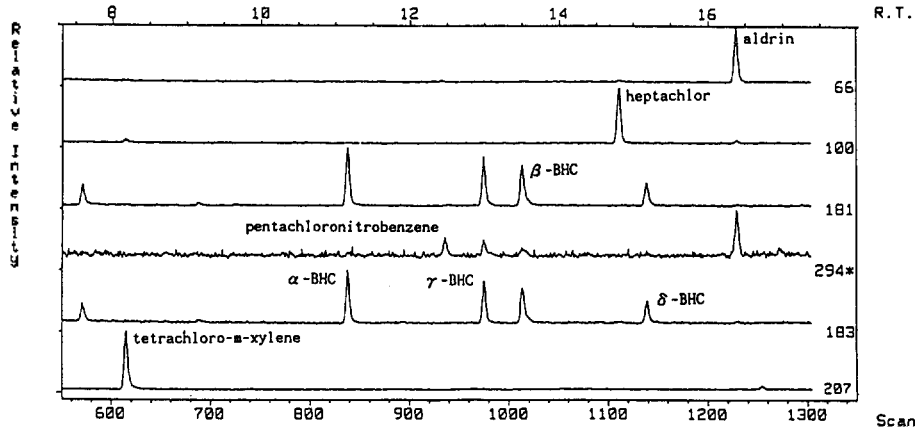


Fig. 5. GC/MS-SIM chromatograms of pesticide standard compounds.

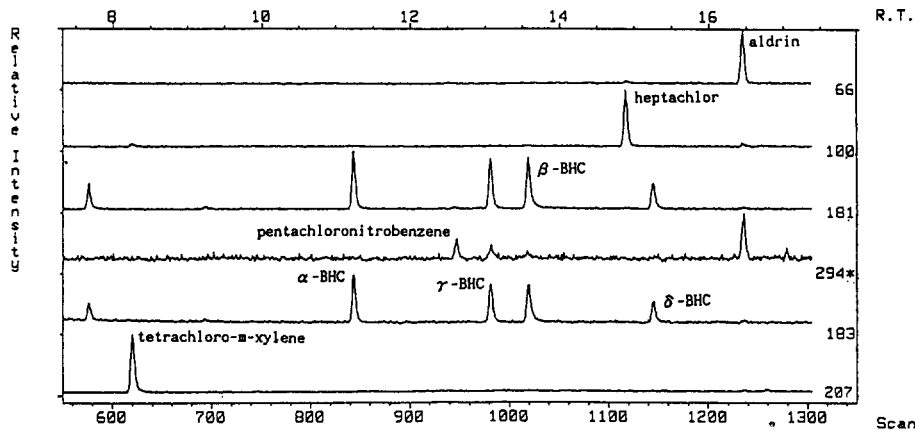


Fig. 6. GC/MS-SIM chromatograms of pesticide sample after liquid-liquid extraction.

하여 시스템 blank를 조사한 결과 di-*n*-butylphthalate, butylphthalate 및 bis(2-ethylhexyl)phthalate가 미량 존재함을 확인하였으며, 이 화합물들의 평균 농도는 1.2, 9.1 및 1.1 µg/l씩 검출되었고 용매추출법의 실험에서의 같이 살충제 분석에 방해가 되는 화합물은 없었다.

표준물질 및 살충제 대응 표준물질이 첨가된 시료용액 500 ml를 ENVI-18 카트리지에 통과시켜 살충제 성분들을 고체흡착제에 흡착시키고 hexan-ethyl ether 혼합용매로 용리하여 농축시킨 후 용매 추출법의 경우와 마찬가지로 GC-ECD 및 GC/MS-SIM으로 각 성분의 피크 면적을 측정하고 후 표준검정곡선으로부터 얻은 회귀 방정식에 대입하여 각 성분의 농도비를 구하였으며, 분석결과를 Table 3에

나타내었다. Aldrin과 4,4'-DDE, 대응 표준물질인 tetrachloro-*m*-xylene을 제외한 다른 살충제 화합물들의 평균회수율은 77% 이상의 양호한 값을 나타냈으나, 전반적으로 용매추출법에 의한 평균회수율 보다는 좋지 못한 것으로 나타났다. 이는 대상 화합물들이 고체흡착제에 완전히 흡착되지 않으며 실험에서 사용한 1g 용량의 카트리지의 capacity의 한계를 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 상대표준편차 및 method detection limit이 용매추출법의 경우와 유사한 것으로 보아 보다 더 큰 용량의 카트리지를 사용함으로써 그 가능성을 기대할 수 있으리라 생각된다. 또한 용매추출법의 실험결과와 마찬가지로 고체상 추출법에서도 GC/MS-SIM 방법이 GC-ECD 방법보다 정밀도 및 method detec-

tion limit이 좋지 않은 것으로 나타났으나 앞서 설명한 바와 같이 실제 시료 중의 극미량 살충제는 GC/MS-SIM으로 분석하는 것이 바람직하다고 생각된다.

결 론

수질 시료에서의 극미량 pesticide priority pollutants 분석방법의 연구결과 얻은 결론은 다음과 같다. 증류수에 16종의 살충제 표준물질을 첨가하여 본 연구에서 정립한 전처리 및 분석방법으로 실험한 결과 ppb 농도까지 분석할 수 있었으며, 실제 환경 시료에 적용할 수 있으리라 생각된다. 시료의 추출 및 농축방법으로 용매추출법과 고체상 추출법을 비교 연구하였으며, 정확도, 정밀도 및 검출한계 등에서 용매추출법이 더 좋은 실험결과를 나타냈다. 그러나 여러 개의 시료를 동시에 처리할 수 있는 고체상 추출법은 큰 용량의 카트리지를 사용함으로써 그 가능성을 기대할 수 있으리라 생각된다. 검출방법으로 GC-ECD 및 GC/MS-SIM 방법을 비교 연구하였으며, method detection limit이 1 µg/l 이하인 GC-ECD 방법이 보다 더 극미량까지 검출할 수 있으나 실제 시료 중에 여러가지 유기화합물들이 존재할 가능성을 고려한다면 GC/MS-SIM 방법으로 분석성분을 정성 및 정량하는 것이 바람직하다고 생각된다.

본 연구는 과학기술처의 특정연구개발 연구비로 이루어진 연구의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- J. J. Lichtenberg, T. A. Bellar, and J. E. Longbottom, *Spectra*, **10**, 10 (1986).
- N. E. Spingarn, D. J. Northington, and T. Presely, *J. Chromatogr. Sci.*, **20**, 571 (1982).
- J. W. Eichelberger, E. H. Kerns, and W. L. Budde, *Anal. Chem.*, **55**, 1471 (1983).
- A. Alfieri, G. Crawford, and I. Ahmad, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 760 (1989).
- C. A. Valkenburg, W. D. Munslow, and L. C. Butler, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 602 (1989).
- A. M. Dietrich, D. S. Millington, and Y. H. Seo, *J. Chromatogr.*, **436**, 229 (1988).
- T. A. Bellar and W. L. Budde, *Anal. Chem.*, **60**, 2076 (1988).
- E. Chladek and R. S. Marano, *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 313 (1984).
- C. E. Rostad, W. E. Pereira, and S. M. Ratcliff, *Anal. Chem.*, **56**, 2856 (1984).
- P. G. Nielsen, *Chromatographia*, **18**, 323 (1984).
- G. A. Junk and J. J. Richard, *Anal. Chem.*, **60**, 451 (1988).
- R. G. Nash, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **73**, 438 (1990).
- U. S. EPA, "Base/Neutrals and Acids, Method 625", Federal Register, **49**(209), 43234 (Oct. 26, 1984).
- I. Liska and A. Kuthan, *J. Chromatogr.*, **509**, 123 (1990).
- B. Gawdzik, J. Gawdzik, and U. Czerwinska-Bil, *J. Chromatogr.*, **509**, 135 (1990).
- C. H. Marvin, I. D. Brindle, C. D. Hall, and M. Chiba, *Anal. Chem.*, **62**, 1495 (1990).
- M. W. Brooks, D. Tessier, D. Soderstrom, J. Jenkins, and J. M. Clark, *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 487 (1990).
- J. W. Eichelberger, T. D. Behymer, and W. L. Budde, "Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column GC/MS, Method 525", U.S. EPA, Cincinnati, Ohio, 1988.
- J. A. Glaser, D. L. Foerst, G. D. McKee, S. A. Quave, and W. L. Budde, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1426 (1981).