

## SPE법에 의한 음료수중 농약성분

김형석

경희대학교 의과대학 예방의학교실, 유해물질연구소

## Pesticide Analysis in Drinking Water by SPE Method

Hyung Suk Kim

*Department of Preventive Medicine, School of Medicine,  
Institute of Hazardous Substances, Kyung Hee University*

### Abstract

According to the population increase and industrialization, the drinking water source, Han River and other sources, are contaminated by industrial wastewater, domestic sewage, and agricultural discharges. Among the contaminants, and toxic substances, pesticides is most interesting items for human health. Our drinking water has some problems of THMs, Fe, odor, etc., so many people use groundwater or bottled water. But sometimes there are many reports about groundwater contamination owing to the agricultural chemicals, waste disposal, industrial wastewaters. In America, there are about 45,000 groundwater supply company and in Korea about 20% of total population are using groundwater as drinking water source.

In America, studies about SPE is increasing instead of liquid-liquid extraction method, because of many advantages of SPE methods.

Author tried to investigate SPE methods in the spiked water samples to compare with liquid-liquid extraction method and got the following results.

The amount of organic solvents which are used in SPE method is less than 1/10 compared with liquid-liquid method, the analytical duration time is shortened, and the ethyl acetate

\*본 연구는 1994년도 교비지원 연구비로 수행하였음

was good eluent among several organic solvents.

## I. 서 론

人口의 增加와 산업의 發達로 인하여 국민의 上水源인 漢江 및 여러 河川들이 工場廢水, 家庭下水, 畜産廢水, 農業排水 등으로 오염되어 食水源으로 사용하기에 더 이상 적합치 않으며 이대로 수질오염이 계속될 경우에는 上水源 공급에 커다란 문제점이 발생하리라고 추정된다. 수질오염물질 가운데에는 유기물질, 무기물질, 농약, 합성수지, 화공약품, 有害性物質, 미생물등이 있는데 이들 유해물질들 가운데 농약성분들은 우리인체에 미치는 영향이 크다고 생각된다.

우리가 食수로 마시는 수돗물이 수자원의 오염, 처리과정에서의 약품 및 THM생성, 송수시 송수관의 노후, 저장탱크에서 이물질의 용출등으로 식수의 수질을 오염시키고 있는 실정이다. 이러한 이유로 많은사람들이 地下水를 식수로 이용하고 있으나 최근 산업폐기물, 쓰레기, 공장폐수, 농약, 산성비 등에 의한 지하수가 심하게 오염되어 있다는 보고가 발표되고 있다. 미국에서는 주민의 약 20%가 지하수를 식수로 사용하고 있으며 특별한 처리 없이 음료수로 사용되어왔다. 그러나 최근에는 산업활동과 농업활동에 의하여 유기물의 오염이 크게 문제되고 있다. 미국에서는 약 45,000곳의 지하수 공급처가 있으며 이 지하수를 이용하는 사람수는 1억이나된다고 알려져 있고 우리나라에서도 전체인구의 약 20%는 지하수를 식수로 사용하는 실정이다.

미국 EPA는 농촌지역에 있는 지하수중에 농

약이 존재한다고 하였으며 농산물을 보호하기 위한 제초제, 살충제, 살진균제, 비료, 성장촉진제등과 같은 화학약품들과 지하수오염과의 관계는 매우 중요하다고 하였다. 국내에서는 임상병리분야에서 SPE에 대한 실험을 약간 하고 있으나 환경분야에서는 몇몇 연구실에서만 약간 실험하는 것으로 알고 있다. 그러나 미국에서는 American Chemical Society의 Division of Environmental Chemistry에서도 1992년도의 심포지움에서 SPE에 대한 내용을 특별히 취급하였으며 계속적으로 이에대한 연구가 급속히 진행되고 있다(1). 미국의 Yvonne등은 phenoxy acid herbicide, haloacetic acid, polycyclic aromatic hydrocarbon등을 분석함에 있어서 styrene divinylbenzene과 C<sub>18</sub> column과의 비교실험을 하고 있으며 미국의 Yoo등(8)은 지하수에서 농약성분을 검출하는데 SPE disk방법을 연구 개발하고 있으며 미국 EPA에서도 Method 500번대의 실험방법을 새로운 SPE방법으로 개선하고 있다(2-7).

현재 식수중 농약을 검출하는 방법으로는 다량의 시료가 필요하고 시간이 많이 걸리며 시료의 전처리 과정에서 많은 유기용매가 소모되어 수질 및 대기오염의 원인이 되고 있다. 그러나 선진 외국에서는 새로운 방법인 SPE (Solid Phase Extraction, 고형상 추출법)법을 이용하여 실험하므로써 분석이 간편하고 시간이 단축되며 환경오염을 최소화하는 방향으로 진행되고 있다.

우리나라에서는 아직 地下水汚染에 대한 연

구가 별로 수행되지 않고 있는 실정이며 지하수를 식수로 사용하고 있는 상황에서 SPE법을 이용한 농약성분의 분석은 시급하다고 보겠다.

본 연구는 SPE법을 이용하여 농약성분의 검출에 관한 실험을 실시하여 이방법의 장점을 알아내어 우리나라에서도 미국과 같이 농약성분을 검사하는데 SPE법이 공용할 수 있도록 기초자료를 만드는데 근거가 되도록 본 연구를 실시한다.

## II. 실험방법

### 1. 수질검사

일반적인 수질검사는 우리나라의 음용수 수질검사법에 따라 실시하였다.

### 2. SPE법에 의한 시료전처리

SPE법에 사용한 흡착제는 C-18로서 본실험을 실시하는데 조건은 다음과 같다.

#### (1) SPE tube 선택

3ml tube: 시료가 1~250ml일때 3ml tube를 사용하였으며 필요에 따라서 sample reservoir, filtration tube, adaptor를 준비하였다.

#### (2) SPE tube의 활성화

SPE충진 재질이 활성화가 되도록 methanol 1ml를 통과시키고 시료첨가시 건조하지 않도록 충진제 위의 frit 1mm정도의 높이까지 활성화용매가 남도록한다.

#### (3) 시료 통과

시료량은 250ml를 통과시키고 internal standard를 시료통과 전 또는 후에 넣는다. 시료의 통과는 vacuum으로 시행한다. 유속은 5ml/min를 넘지않게 한방울씩 떨어뜨린다.

#### (4) 세척

원치않는 성분을 제거하기 위하여 시료를 용해시킨 동일한 용매 3ml로 세척하였다.

#### (5) 용출

200ul의 유기용매를 2회에 나누어 용출시킨다.

### 3. 농약실험

농촌에서 많이 사용되는 농약을 4종류를 선정하여 이들을 일정한 농도로 시료용액( $10^{-6}$ )을 만든후 이용액 250ml를 C<sub>18</sub> SPE column에 reservoir를 연결하여 서서히 통과 시킨다. 흡착된 농약성분은 유기용제 100ul로 2회 통과시켜 용출시킨다. 용출된 농약성분은 GC-NPD 및 GC-ECD로 검출한다. 이 과정에서 변수로 작용하는 용출에 사용되는 용매의 종류 및 혼합비등을 달리하면서 결과를 관찰한다.

위의 실험에서 얻은 SPE column과 Kudema-Danish추출법과 비교하여 장단점을 파악하였다.

### 4. 분석기기와 조건

기기: Varian Vista GC 4800

Column: 30m×0.53mm coated with 3um DB-624, 40°C, hold 1minute, 20°C/min to 200°C

Carrier gas: N<sub>2</sub> at 37cm/S

Injector: 210°C

Detector : 220°C, FID at range<sup>-12</sup>, TSD  
at range 10

### III. 실험결과

농약성분 가운데 국내에서 흔히 판매되는  
유기염소계 농약으로는 Ziorix와 Shpron을

선택하였고 유기인계 농약으로는 methyl  
parathion과 malation을 선정하여 농약성분이  
0.1ng/ml되도록 희석시킨후 SPE방법으로 추  
출하면서 최종적으로 용출용제에 의하여 용출  
되는 회수율을 알기위하여 실험한 결과 Table  
1과 같은 결과를 얻었다.

SPE-18 column을 이용하여 물에 0.1ng/

Table 1. Recovery of pesticides from water(spiked at 0.1ng/ml) using C-18 SPE column and different eluents

Pesticides	Ethyl acetate(%)	n-Hexane(%)	Toluene(%)
Ziorix(O-C)	84	68	43
Shapron(O-C)	80	71	52
Methyl parathion(O-P)	86	69	49
Malathion(O-P)	83	63	37

O-C : organochlorinated pesticide

O-P : Organophosphorous pesticide

Table 2. Comparison of Extraction Ratio Between Liquid-Liquid Extraction and SPE Method

Liquid-Liquid Extraction		S P E		Ratio(Volume) (L/S)
Sample Volume(ml)	Concentration( $\mu$ g)	Sample Volume(ml)	Concentration( $\mu$ g)	
1	17.5	1	875	1 : 1
100	1,750	2	1,750	1 : 50
250	4,375	2	1,750	1 : 125
500	8,750	2	1,750	1 : 250
1,000	17,500	2	1,750	1 : 500

SPE : solid phase extraction

L/S : volume ratio of liquid-liquid extraction versus SPE

ml용량으로 첨가한 물시료 250ml를 통과 시  
킨후 용출액인 ethyl acetate, n-hexane, tolu-  
ene으로 용출시킨후 GC로 측정한 결과 ethyl  
acetate가 가장 효율이 높아서 80~86%이었  
으며 다음이 n-hexane으로 63~71%이었고  
toluene은 37~52%로 나타났다.

액체-액체 추출법과 SPE추출법과의 시료  
용량을 비교하여보면 Table 2와 같다. 즉 시

료용액을 조제시 100ml당 농약의 함량이 1,  
750ug이 되도록 만들었을때 액체-액체 추출  
법은 2ml를 사용하는 SPE법 보다 50배의 많  
은 량을 시료로 사용하여야 하며 액체-액체  
추출법으로 250ml를 사용할 경우에는 SPE법  
보다 125배의 시료를 사용하여야 하며 액체-  
액체 추출법으로 500ml를 사용할 경우에는  
SPE보다 250배의 시료를 사용하게 되고 액체

-액체 추출법으로 1,000ml를 사용할 경우에는 SPE법 보다는 500배의 많은 량을 시료로 사용하여야 한다.

Table 3. Determination of Detection Limit for malathion

Dilution	Concentration	Peak Area
10 <sup>-2</sup>	5,250ng/3ul	13381600
10 <sup>-4</sup>	52.5ng/3ul	1360610
10 <sup>-5</sup>	5.25ng/3ul	145126
10 <sup>-6</sup>	0.525ng/3ul	43752

유기인계 농약인 malathion을 대상으로 10<sup>-6</sup>까지의 농도로 희석하면 이때의 농도는 10ng/ul의 미량이다. 즉 농도를 여러단계로 희석하여 SPE법으로 추출한후 검출한계를 알아보기 위하여 실험한 결과 ng단위로 검출됨을 알 수 있었다.

#### IV. 고 찰

현재 식수중에 함유되어 있는 농약성분을 추출하기 위해서는 액체-액체 추출법을 사용하고 있는데 이 방법은 많은 량의 유기용제가 소모되며 시간이 많이 걸리고 실험이 번잡스럽다. 또한 추출과정과 시료의 농축과정에서 Kuderna-Danish 농축기를 이용하여 유기용제를 증발시켜야 하므로 휘발하는 유기용제로 인한 대기오염이 문제시 된다. 그러나 SPE법을 사용하면 시료의 저처리 과정에서 액체-액체 추출법 보다 1/10의 용매만이 소모되며 증발에 의한 대기오염이 없어지며 분석시간이 단축되고 chromatograph사용시 GC, LC의 column을 보호하게 된다.

미국화학회의 심포지움에서 환경오염물질을

추출하는 방법으로 고체흡착법은 특별한 관심을 갖게 되었다(11). 저농도의 유기염소계화합물을 검출하는 방법이 발표되었는데 이들과운데 활성탄(12), 고분자수지(13), Tenax(14)등의 활용이 잘 알려지고 있다. Vidal등(15)은 유기염소계살충제의 측정에서 고히상 추출법과 액체-액체 추출법과의 비교에서 두가지 방법이 모두 높은 회수율을 보이고 있으나 고히상 추출법의 장점은 실험장비가 저렴하고 추출시간이 15분정도이며 추출용매가 소량 필요하므로 경제적이고 폐수의 량을 훨씬 줄이게 된다.

You(8), Corcia등(16)의 보고에 의하면 SPE column보다는 SPE disk가 보다더 편리하며 시간이 단축되고 정확성이 높다고 최근 발표하였다. 즉 농약의 종류에 따라서 회수율이 각각 다른 결과가 나왔는데 Dalpon이라는 농약을 실험할때 디스크를 1장 사용시와 2장 사용시 회수율이 다르다고 보고하는등 SPE에 대한 연구가 계속 진행중이다.

Table 4. Recovery of Phenoxy Acid Herbicides Using Single and Double, D-18 Reverse Phase Disks

Name of Pesticides	Single Disk( % )	Double Disk( % )
Dalapon	24	64
2,4-D	85	91
PCP	74	84
Silvex	80	87
Sinoseb	74	74
Bentazon	81	89

(Source : Yoo, L.J.)

Sample Volume : 200ml

농약성분 6종류를 대상으로 회수율을 실험한 결과 Sinoseb는 디스크 1장 사용시와 2장

사용시 회수율이 동일하였으나 그 이외의 농약들은 디스크 2장 사용시 회수율이 훨씬 상승하였다. 이들의 실험결과로 발표된 내용은 디스크 추출방법이 시간과 유기용매의 사용량이 감소되므로 가장 효율성이 높은 추출법이라고 하였고 디스크 추출법으로 2.5시간 걸리는 실험이 액체-액체 추출법으로는 12시간 걸리고 유기용매 소비량은 310ml에서 30ml로 감소되었다고 하였다. 또한 노동력, 시설, 장비가 디스크 추출법시에는 훨씬 감소 한다고 하였다. 즉 이들은 SPE법 보다는 SPE disk 방법을 더 좋다고 추천하므로(17-212) 우리도 다음 기회에는 디스크방법을 시도할 필요가 있다고 생각한다.

본연구 결과에서 SPE법이 재래식 kuderna-Danish방법 보다도 유리한 장점이 있다. 즉 유기용매의 사용량이 훨씬 감소되며 추출시간이 단축되며 수질오염과 대기오염을 방지할 수 있게 되며 정도관리를 실시하여 분석결과의 정확성을 비교하여 이 분야의 분석기술발전에 기여한다.

이번연구 결과 환경과 관련이 있는 관공서에서는 농약분석 업무를 수행하는데 있어서 좋은 참고자료가 되어지고 환경정책을 계획함에 있어서 획기적인 자료가 되리라고 생각된다. 또한 연구결과 농약에 의한 오염이 심하여 음용수로 적합하지 않는 지하수는 당국에 통보하여 적절한 대책을 세우고 이에대한 대책을 마련하도록 촉구하는데 SPE방법을 활용하면 좋겠다.

## V. 결 론

물중에 농약성분을 추출하는 방법으로는 액

체-액체 추출법이 옛부터 사용되어 왔으나 선진국가에서는 사용하기 간편한 SPE법을 사용하고 있기에 재래식 방법인 액체-액체 추출법과 SPE법과를 비교할 목적으로 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SPE법으로 농약 성분을 추출하는 유기용제의 사용량이 1/10이하인 소량만이 소요되었다.
2. 추출에 소요되는 시간이 단축될 수 있었다.
3. 용출액으로는 ethyl acetate가 n-hexane 및 toluene보다 회수율이 높았다.
4. 액체-액체 추출법에서 발생하는 용매의 증발로 인한 대기오염을 방지할 수 있다.
5. 유기인계농약인 malathion을 대상으로 검출한계량(detection limit)은 10ng/ul이었다.

이상과 같은 실험결과로서 SPE법은 액체-액체 추출법 보다 우월하며 여러가지 장점이 있으므로 추출법과 개선이 고려되어야 하겠다.

## 참 고 문 헌

1. ACS : 203rd ACS National Meeting, San Francisco, CA, Apr 5-10, 1992. 1 Craun, G.F., McCabe L.J., and Hughes, J.M.: Waterborne disease outbreak in the U.S. 1971-1974. J.Am. Water Works Assoc. 68, 420, 1976.
2. Corcia, A.D., Marchetti, M. and Samperi, R. : Extraction and isolation of phenoxy acid herbicides in environmental waters using two adsorbents in one minicart-ridge, Anal. Chem, 61, 1363-1367, 1989.

3. Loconto, P.R. : Solid phase extraction in trace environmental analysis, Current Research Part II \*GC, 9, 752-760, 1991.
4. Mells, M.J.M. and Michael, J.L. : Recovery of picloram and 2, 4-dichoro-phenoxyacetic acid from aqueous samples by reversed phase solid phase extraction. Anal. Chem, 59, 1739-1742, 1987.
5. Junk, G.A. and Richard, J.J : Organics in water : Solid phase extraction on a small scale. Anal. Chem, 60, 451-454, 1988.
6. Hagen, D.F., Markell, C.G., Schmitt, G. A. and Blevins, D.D. : Membrane approach to solid phase extractions. Analytica Chimica Acta, 236, 157-164, 1990.
7. Majors, R.E. : New devices and instrumentaton for sample preparation in chromatography. LC\*GC, 2, 92-100, 1992.
8. Yoo, L.J., Shen, Y. and Fitzsimmons, S. : Development of disk extraction techniques for the analysis of chlorinated and aloacetic acids. Paper presented at the American Water Works Association Water Quality Technology Conference, Orlando, Florida, 913-937, 1991.
9. Markell, D., Hagen, D.F. and Bunnelle, V.A. : New technologies in solid phase extraction LC\*GC, 9, 332-337, 1992.
10. U.S.EPA : Determination of organic compounds in drinking water by liquid solid extraction and capillary column GC/MS. rev 12.1, Method 525, 1988.
11. Bigley, F.P. and Grob, R.L. : Determination of phenols in water and wastewater by post column reaction detection HPLC. J. of Chromat., 350, 407-416, 1985.
12. Maskarinec, M.P., et al : Application of XAD-4 solid sorbent and HPLC with electrochemical detection to the analysis of phenols in water. U.S.Army toxic and hazardous ORNL/TM-10309. June 1987.
13. Infante, R. and Perez, C : Analysis of semi volatile aromatic chlorinated acids in drinking water by liquid solid extraction GC/MS. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 43, 165-176, 1991.
14. Reley, J.P. and Taylor, D. : Anal. Chim, Acta, 46, 307-309, 1969.
15. Vidal, L.H., Trevelin, W.R., Kandgraf, M.D., Rezende, M.O. : Determination of organochlorine pesticides dissolved in water. Inter. J. Environ. Anal. Chem., 56, 23-31, 1994.
16. Corcia, A.D., Marchetti, M, Samperi, R. : Extraction and isolation of phenoxy acid pesticides in environmental water using two adsorbents in one minicartridge. Anal. Chem., 61, 1363-1367, 1989.
17. Newman, A. : Environ. Sci. Technol, 26, 1294-1295, 1992.
18. Woodwel, G.M., Craig, P.P. and John-

- son, H.A. : Science, 174, 1101-1107, 1971.
19. Vidal, L.H., Ladgraf, M.D., Trevelin, W. R. and Rezende, M.O. : Analchim-Acta, 269, 205-210, 1992.
20. Majors, R.E. : New deviaes and instrumentation for sample preparation chromatography. LC. GC, 2, 92-100, 1992.
21. Markell, C., Hagen., D.F., Bunellee, V. A. : New technologies in solid phase extraction. LC. GC. 9, 332-337, 1992.