

물중의 잔류농약 분석을 위한 SPME의 최적조건 선정에 관한 연구

Preparation of Optimal Condition for Residual Pesticides Analysis by Solid-Phase Microextraction in Water

장미라 · 정효준* · 이홍근*

Jang, Mi Ra · Jeong, Hyo June · Lee, Hong Keun

서울시 보건환경연구원
*서울대학교 환경보건학과

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment
*Dept. of Environmental Health Science, Graduate School of Public Health, Seoul National University

Abstract

This study was conducted to develop a simple, rapid and solvent-free solid-phase microextraction(SPME) procedure for extracting three organochlorine, one triazine and nine organophosphorus pesticides from water. The optimal conditions of SPME for analyses of organochlorine pesticides were obtained at 250°C of desorption temperature, 45 minutes of equilibrium time, pH 6 and NaCl 0% addition using 100 μ m polydimethylsiloxane fiber and those of triazine and organophosphorus pesticides were obtained at 270°C of desorption temperature, 60 minutes of equilibrium time, pH 6 and NaCl 0% addition using 100 μ m polydimethylsiloxane fiber. This method showed good linearity for organochlorine pesticides between 0.0001 and 10 μ g/L with regression coefficients ranging 0.9986~0.9992 and for triazine and organophosphorus pesticides between 0.01 and 100 μ g/L with regression coefficients ranging 0.9867~0.9998.

Keywords : SPME, GC-MS, Organochlorine pesticides, Organophosphoruspesticides, Triazine pesticides.

1. 서론

농지의 축소와 농업인구의 감소로 농작물의 증산을 위해 다량의 농약이 사용되고 있으며, 골프장을 비롯한 산림지에 다량의 농약이 살포되고 있다. 농약은 농경지에서 관개수와 함께 하천으로 유입하기도 하며, 강우시 유출에 의해 다량의 농약이 수질을 오염시키고 있다. 물 중의 잔류농약을 분석하기 위해서는 시료 중 미량의 농약을 추출하는 과정이 필요한데 보편적으로 액체-액체 추

출법(Liquid-Liquid Extraction)과 고체상 추출법(Solid-Phase Extraction)이 많이 사용되고 있다. 분액깔때기를 사용하는 액체-액체 추출법은 유해한 유기용매의 사용량이 많아 비경제적이며, mixing, shaking 등에 많은 시간과 노동력이 소요된다. 또한 추출과 농축 등 여러 과정을 거치면서 시료가 손실되어 오차를 발생시킬 가능성이 증가되어 회수율이 낮아지므로 미량 분석이 필요한 농약 분석에서 한계점으로 지적되어 왔다. 이러한 시료 전처리의 문제점들이 GC, HPLC 등의 기기

분석시 낮은 검출한계, 확인과 정량실험에서의 오차발생, 간섭 등을 야기 시켜왔다¹⁾. 고체상 추출법은 액체-액체 추출법에 비하여 유기용매의 사용량이 적지만 이 방법도 여러 단계를 거치므로 많은 시간이 소요되고, 시료에 따라 카트리지가 막히거나 재현성이 떨어지는 단점이 지적되고 있다^{2,3)}. 최근 양질의 물에 대한 요구의 증가로 인해 물 중의 농약 등 유기화합물에 대한 분석이 점차 강조되고 있다. 이에 따라 분석단계를 최소화하고, 용매 추출과정 없이 많은 시료를 분석하려는 연구개발이 실시되어 1990년대에 Pawliszyn 등이 물 시료로부터 SPME를 사용하여 유기화합물을 추출하는 방법을 소개하였다⁴⁾. 최근에는 물 시료 뿐만 아니라 대기 중 혹은 노중에 존재하는 유기 화합물의 분해등에도 이용되고 있다^{5,7)}.

SPME법(Solid-Phase Microextraction)은 용매를 사용하지 않으므로 기존의 액체-액체 추출법이나 고체상 추출법에 비해 빠르고 간편하며, 감도가 우수할 뿐 아니라 자동화가 가능한 경제적인 추출법이므로 농약류 전처리방법으로 적용하여 신속하고 저렴한 분석기법으로 정립하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 현재까지 농약 분석의 주종을

차지하였던 일반적인 농약분석법인 액체-액체 추출법이나 고체상 추출법을 대체할 수 있는 SPME법의 최적조건을 찾아 물시료의 전처리방법으로 활용하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 SPME법

SPME 장치는 Fig.1과 같이 syringe assembly와 fiber assembly의 두 부분으로 구성되어 있으며, 고체상이 코팅된 작은 직경의 fused-silica fiber를 보호하는 needle로 구성된 fiber assembly와 이를 지지하는 holder로서 syringe를 사용한다.

SPME 과정은 흡착과 탈착의 2단계로 추출이 이루어진다. 먼저 silica fiber 지지체에 코팅된 고체상을 분석하고자 하는 수용액상 또는 기체상에 일정시간 노출하면, 분석물질은 fiber 지지체에 코팅된 고체상에 대한 친화력에 따라 흡착된다. 이때 분석물질들은 고체상과 시료 기질 사이에 평형을 이루게 되며 두 상(Phase) 사이에 아래와 같은 식¹⁾이 성립된다.

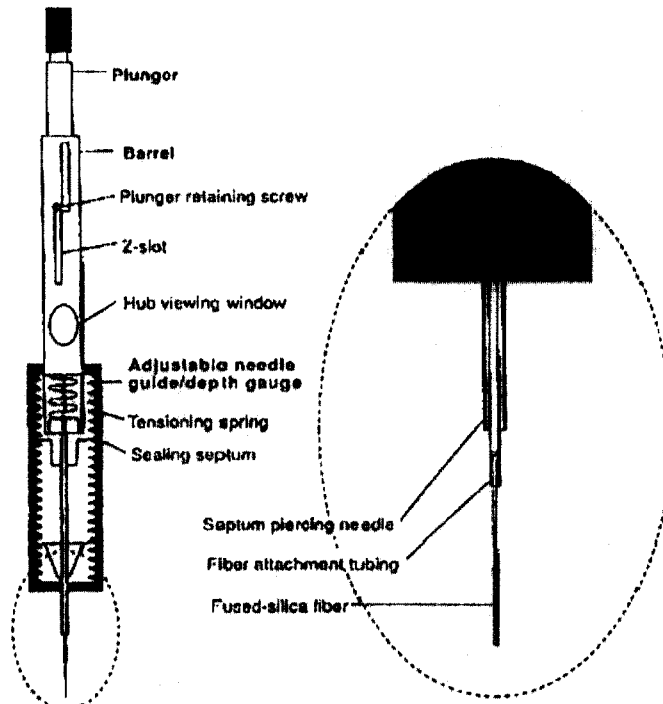


Fig. 1. SPME device

$$K = C_f / C_s \quad (\text{식1})$$

여기서 K는 고체상과 시료 기질사이의 분석물질의 분배계수이고, C_f는 고체상에서의 분석물질 농도이며, C_s는 시료 기질에서의 분석물질 농도이다. 또한 K는 식2와 같이 나타낼 수 있다.

$$K = n V_s / V_f (C_0 V_s - n) \quad (\text{식2})$$

n은 고체상으로 추출된 분석물질의 몰수, V_s와 V_f은 각각 시료 기질과 고체상의 부피를 나타내며, C₀는 시료의 초기농도이다. 이와 같이 평형시 추출된 분석물질의 양은 고체상의 부피와 분배계수에 비례한다. 따라서 분배계수가 클수록 분석물질은 고체상에 더욱 많이 확산되므로, 평형 도달시간, 감도와 검출한계는 분배계수의 크기에 영향을 받으며, 분배계수에 영향을 미치는 가장 중요한 요인은 fiber 지지체에 코팅된 고체상에 대한 분석물질의 친화력이므로 적절한 고체상의 선택이 중요하다.

고체상 fiber는 syringe형태로 이루어져 있으므로 GC의 주입부에 직접 꽂아 추출된 분석물질들을 열적으로 탈착시켜 분석하게 된다.

2.2 대상물질

본 연구의 대상물질은 우리나라에서 현재 사용되고 있으며 다양한 화학적 작용기(Functional group)를 함유한 유기염소계 농약 3종(Chlorothaonil, α-Endosulfan, β-Endosulfan), 유기인계 농약 9종(Ethoprophos, Phorate, Terbufos, IBP, Chlorpyrifos, Pirimiphos-ethyl, Phenthoate, Profenofos, EPN)과 트리아진계 농약 1종(Terbuthylazine)을 선택하였다.

2.3 분석기기

본 실험에서 분석기기는 Varian사(USA)의 VARIAN 3600CX Gas Chromatograph-ECD,

VARIAN 3400 Gas Chromatograph-Saturn II mass spectrometer와 8200 SPME III Autosampler를 사용하였다. 표준물질은 Accustandard(1000mg/L in Methanol, USA)사 제품을 사용하였고, 표준물질 희석용 물은 RO-ion exchange(MODULAB 2020, Continental, USA)를 통과한 3차 증류수를 사용하였으며, methanol은 HPLC등급으로서 J. T. Baker사(USA)제품을 사용하였다. SPME fiber는 Supelco사(USA)에서 생산된 100μm Polydimethylsiloxane(PDMS)과 85μm Polyacrylate(PA) 두 가지를 사용하였다. 표준물질을 포함한 표준원액 1000 mg/L(Stock standard solution)을 100mL 갈색 부피 플라스크에 1.00mL 취하고 methanol로 녹여 표선까지 채우고 잘 혼합하여 표준용액(10mg/L)으로 사용하였고, 이 표준용액을 100mL 갈색 부피 플라스크에 단계별로 적당량 취하고 증류수를 표선까지 채워 표준용액(Working standard solution)으로 사용하였다.

2.4 실험방법

2.4.1 기체크로마토그래프 운영조건

유기염소계 농약을 동시분석하기 위해서 GC/ECD를 사용하였고, 유기인계와 트리아진계 농약의 동시분석에는 GC/MS를 사용하였으며, splitless 주입방법으로 분석하였다. 운영조건은 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

2.4.2 SPME법의 최적조건 선정

가장 적합한 fiber를 선택하기 위하여 100μm PDMS와 85μm PA 두 가지 fiber를 사용하여 감도를 비교하였으며, GC 주입부의 온도를 230, 250, 270, 290℃로 변화시켜 탈착온도에 따른 영향을 측정하였고, 추출시간을 유기염소계 농약인 경우 30, 60, 100, 150분으로 변화시키고, 유기인계와 트리아진계 농약은 30, 60, 90, 120분으로 변화시켜 평형도달시간을 측정하였다. pH의 영향을 알아보기 위하여 6N-HCl를 사용하여 pH 2로 조정할 시

Table 1. GC/ECD operating parameters

Column : DB-5 (Cross linked 5% Phenylmethylsiloxane, 30m×0.25mm×0.25μm)
Carrier Gas : N ₂ (25.6cm/sec)
Injection Port Temperature : 250℃
Detector Temperature : 300℃
Oven Temperature Program : 150℃(2 min)-8℃/min-270℃(3 min)

Table 2. GC/MS operating parameters

Column	DB-5/MS (Cross linked 5% Phenylmethylsiloxane, 30m × 0.25mm × 0.25 μ m)	
Carrier Gas	He (10psi),	
Injection Port Temperature	: 270 $^{\circ}$ C	
Manifold Set Temperature	: 240 $^{\circ}$ C	
Transfer Line Temperature	: 250 $^{\circ}$ C	
Electron Multiplier Voltage	: 1350V	
Oven Temperature Program	: 40 $^{\circ}$ C(2min)-30 $^{\circ}$ C/min-100 $^{\circ}$ C-7 $^{\circ}$ C/min-250 $^{\circ}$ C-20 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C (3.08min)	
Scan mode	Solvent Delay Time : 5 min,	Mass range : 50~400 m/z
SIS mode	Solvent Delay Time : 5 min	
Group	Start Time(min)	Selected Ions(m/z)
1	5.00	158
2	15.54	231
3	17.24	231, 214
4	18.18	204
5	19.54	314
6	21.15	318
7	21.57	274
8	22.54	339
9	25.24	157
Ionization mode : Electron Impact (70eV)		

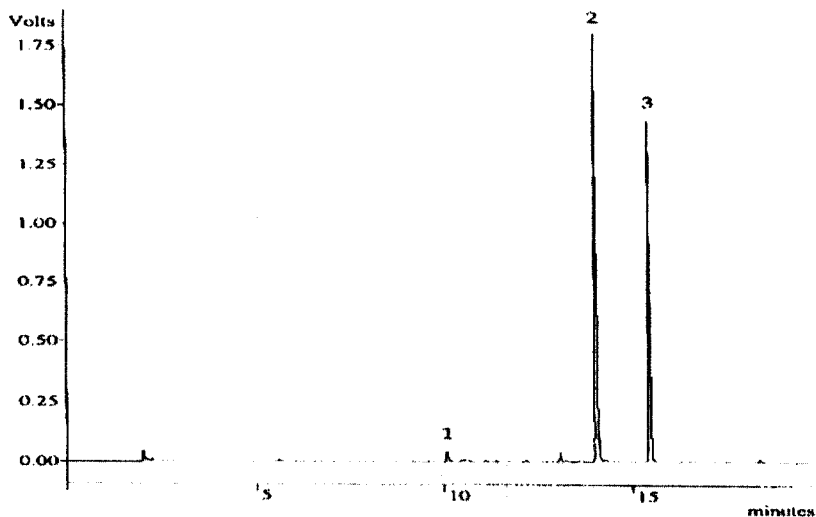


Fig. 2. SPME-GC/ECD chromatogram of organochlorine pesticides
1. Chlorothalonil 2. α -Endosulfan 3. β -Endosulfan

료와 pH 6인 시료를 추출하였고, 염석효과 (Salting out effect)를 이용하여 시료의 추출효율을 향상시키기 위하여 시료용액에 NaCl농도가 0, 10, 20, 30%가 되도록 변화시켜 추출하였으며, 모든 실험은 3회 반복 실시하여 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

SPME법의 최적조건을 선정하고자 추출시 영향을 미치는 요인, 탈착시간, 평형도달시간, pH, 염의 농도 등을 변화시켜 실험하였다.

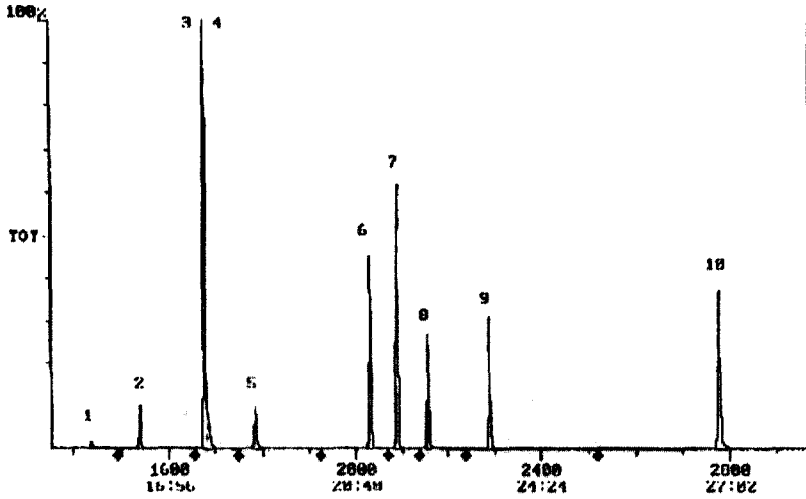


Fig. 3. SPME-GC/MS chromatograms of organophosphorus and triazine pesticides

1. Ethoprophos 2. Phorate 3. Terbufos 4. Terbutylazine 5. IBP 6. Chlorpyrifos
7. Pirimiphos-ethyl 8. Phenthoate 9. Profenofos 10. EPN

SPME-GC/ECD방법으로 실험하여 얻은 유기염소계 농약인 Chlorothalonil, α -Endosulfan, β -Endosulfan의 표준물질($0.2\mu\text{g/L}$) 크로마토그램은 Fig.2에서 보는 바와 같이 좋은 분리능을 나타내었다. 유기인계와 트리아진계 농약은 SPME-GC/MS방법으로 실험하였으며 표준물질($10\mu\text{g/L}$)의

크로마토그램은 Fig.3에서 보는 바와 같이 Terbufos와 Terbutylazine을 제외하고는 양호한 분리능을 나타내었다. 이 두 가지 농약은 분리되지 않고 겹쳤지만 질량이온이 서로 다르므로 정량에는 지장이 없었다.

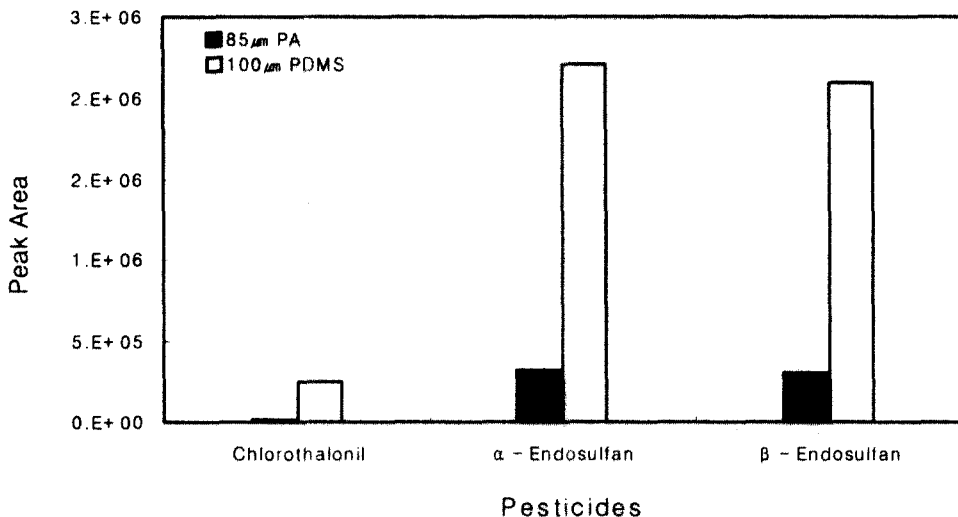


Fig. 4. Comparisons of extraction efficiency by fiber species for organochlorine pesticides

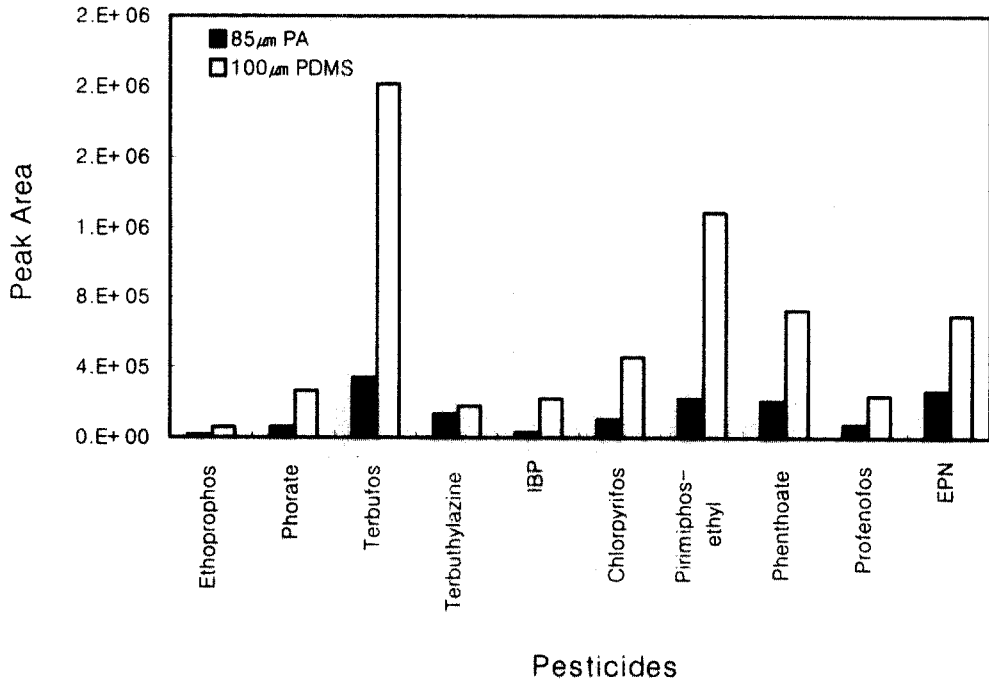


Fig. 5. Comparisons of extraction efficiency by fiber species for organophosphorus and triazine pesticides

3.1 Fiber의 선택

SPME 추출시 많이 사용되는 PDMS fiber는 비극성이며 액체의 특성을 갖고 있으며 PA fiber는 극성이며 고체의 특성을 가지고 있어, 이러한 차이점이 분석물질의 흡착 평형시간에 영향을 미친다. 본 실험방법에 가장 적합한 fiber를 선택하기 위하여 100µm PDMS와 85µm PA fiber 두 가지 종류를 사용하여 추출한 후 추출효율을 비교하였다. 그 결과 Fig. 4, 5와 같이 유기염소계 농약 3종, 유기인계 농약 9종과 트리아진계 농약 1종에 대하여 모두 100µm PDMS를 사용하였을 때 추출효율이 높게 나타났으며, 이는 PDMS fiber가 비극성이므로 비극성물질인 농약 추출에는 PDMS fiber가 더 적합한 것으로 판단된다.

3.2 탈착온도(Desorption Temperature)의 영향

SPME fiber로부터 분석물질의 탈착은 분석물질의 끓는점(Boiling point)과 GC 주입부의 온도에 영향을 받는 것으로 알려져 있다⁸⁾. 탈착온도의 범위를 설정하기 위한 예비실험 결과 290°C 이상에서는 탈착효율의 변화에 거의 영향이 없어 탈착온도

의 최대치는 290°C로 선정하였다. fiber 코팅으로부터 농약을 완전히 탈착시키는데 필요한 최적 탈착온도를 찾기 위하여 탈착시간을 10분간 일정하게 유지하면서 230~290°C 사이에서 실험한 결과, 유기염소계 농약은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 250°C에서 가장 높은 추출효율을 나타내었다. 유기인계와 트리아진계 농약의 경우는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 대부분의 농약이 270°C에서 최대 추출효율을 보였다. 그러나 Terbufos는 탈착온도가 증가할수록 추출효율이 증가하는 것으로 나타났다.

3.3 평형도달시간(Equilibration Time)

추출과정에서 평형에 도달하는 시간은 물 중에서의 질량 이동속도에 가장 많은 영향을 받으므로 분석물질의 빠른 확산을 위하여 일정한 교반을 하는 것이 필요하며 분석물질의 확산이 추출과정을 제한하므로 분자량이 큰 화합물은 분자량이 작은 물질보다 확산계수가 작기 때문에 더 긴 평형도달시간이 필요하다고 알려져 있다^{9,10)}. 본 연구에서는 SPME fiber와 시료의 접촉시간을 유기염소계 농약은 30, 60, 100, 150분으로 변화시키고, 유기인

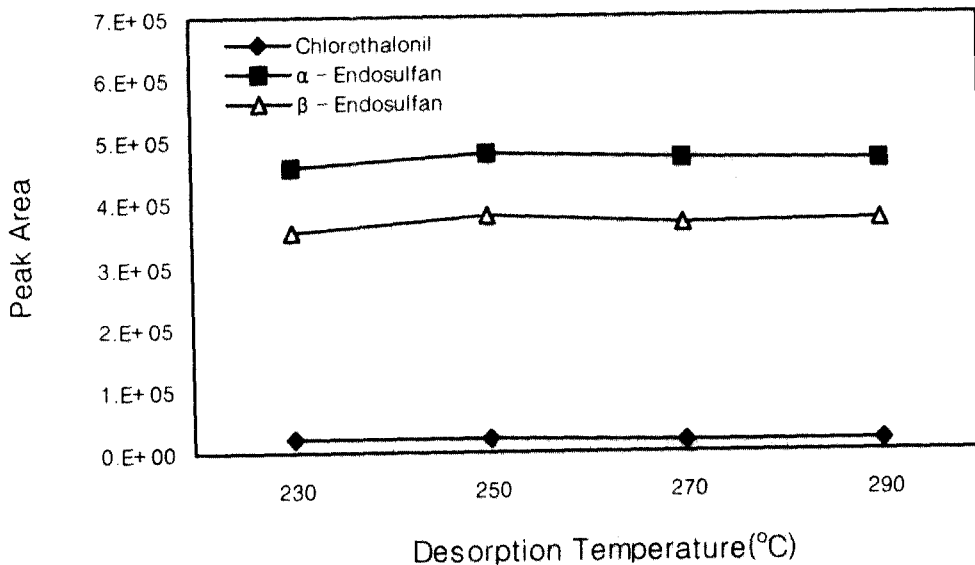


Fig. 6. Effects of desorption temperature on extraction efficiency for organochlorine pesticides

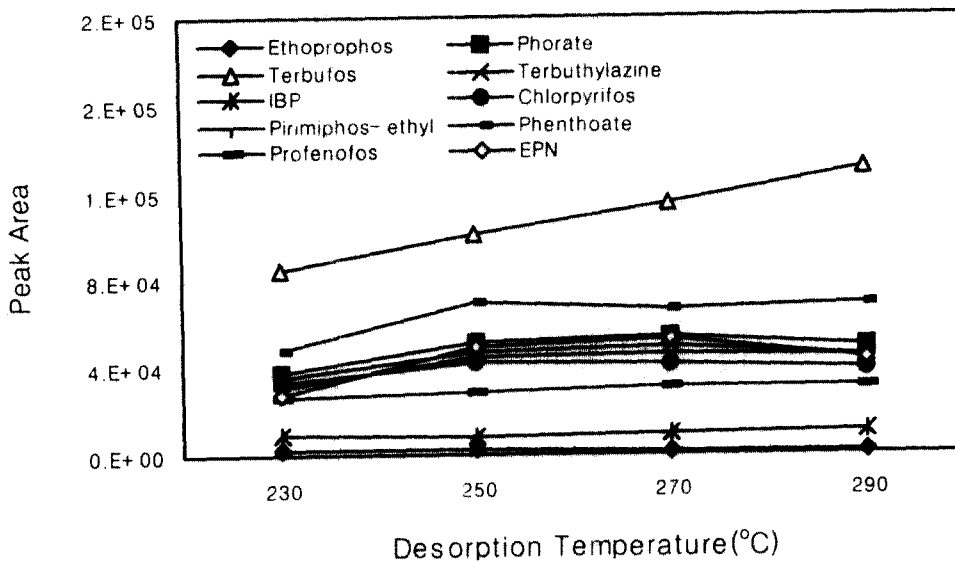


Fig. 7. Effects of desorption temperature on extraction efficiency for organophosphorus and triazine pesticides

계와 트리아진계 농약은 30, 60, 90, 120분으로 변화시킨후 교반추출하여 분석물질이 fiber와 시료 기질사이에 분배되어 평형이 이루어지는 시간을

알아보았다. 그 결과 유기염소계 농약은 Fig.8에서 보는 바와 같이 Chlorothalonil이 45분 정도, α-Endosulfan과 β-Endosulfan은 45분 이상에서 평

형에 도달하는 것으로 나타났다. 이는 α -Endosulfan과 β -Endosulfan이 Chlorothalonil보다 더 큰 분자량을 가지므로 평형도달시간이 더 길게 나타난 것으로 판단된다. Fig.9에서 보는 바와 같이 유기인계와 트리아진계 농약은 Terbufos를 제외하고 대부분 60분 정도에 평형에 도달하였

으며, Terbufos는 120분까지 추출하여도 평형에 도달하지 않았다. 이는 분자량 이외에도 분석물질의 용해도나 K_{ow} 등의 다른 요인들이 평형도달시간에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 따라서 유기염소계 농약은 45분, 유기인계와 트리아진계 농약은 60분 추출하여도 대부분 이 시간에 최대추출

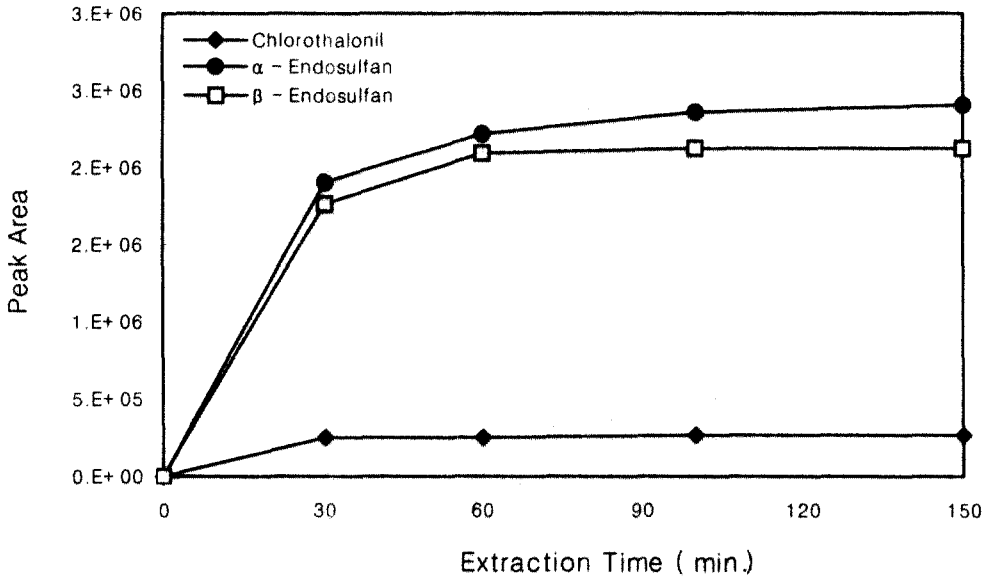


Fig. 8. Effects of extraction time on extraction efficiency for organochlorine pesticides

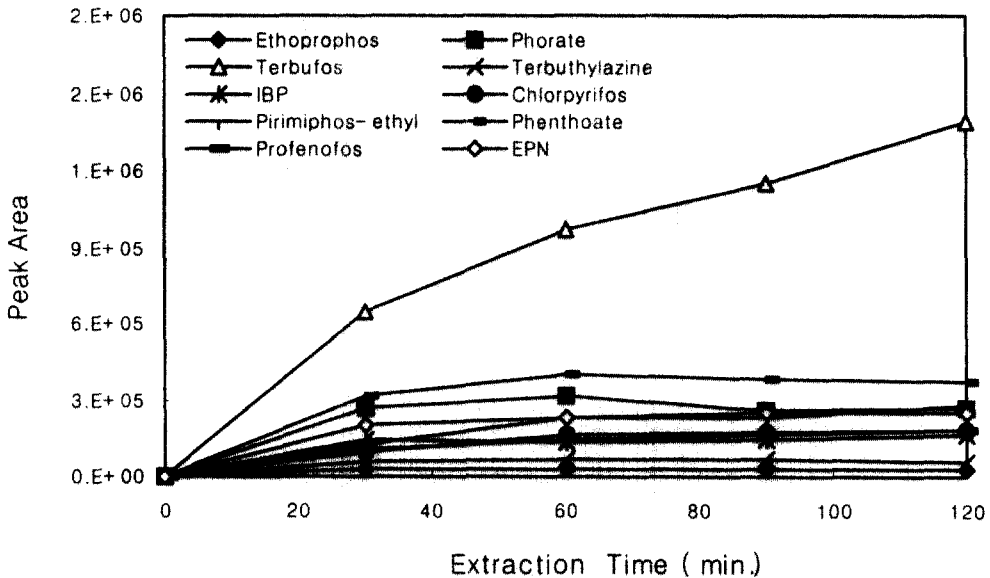


Fig. 9. Effects of extraction time on extraction efficiency for organophosphorus and triazine pesticides

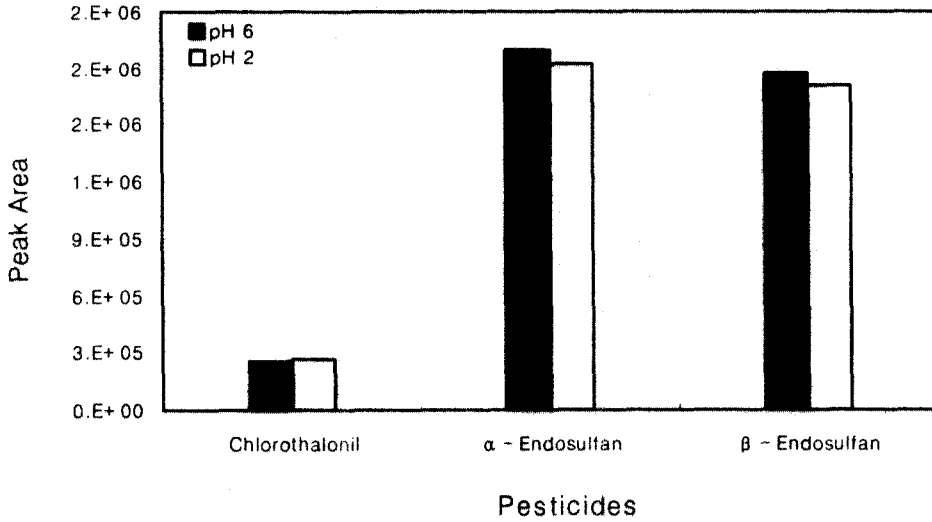


Fig. 10. Effects of pH on extraction efficiency for organochlorine pesticides

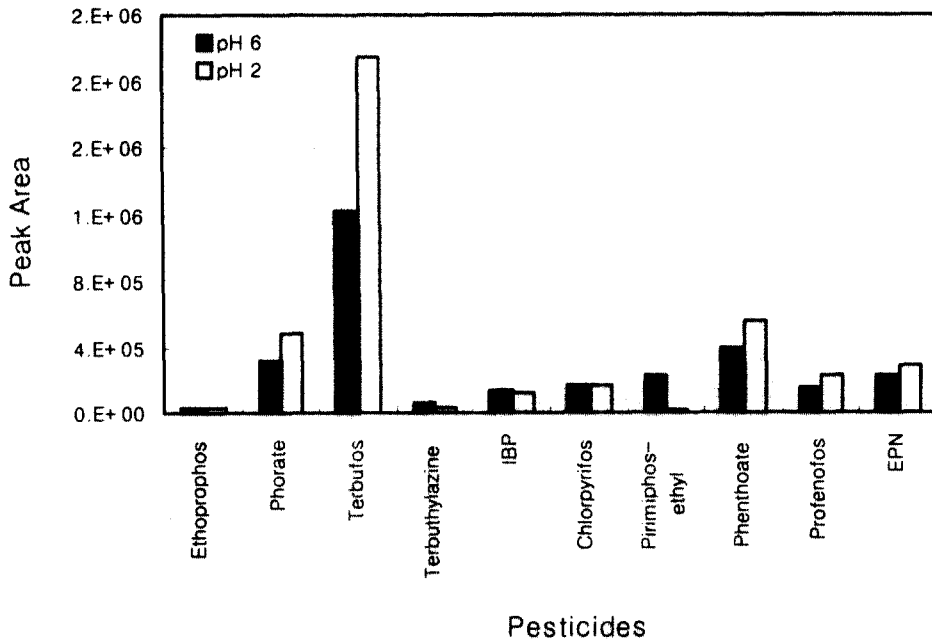


Fig. 11. Effects of pH on extraction efficiency for organophosphorus and triazine pesticides

량의 90% 이상을 추출할 수 있었고, 교반조건, 추출용량과 추출시간 등 추출조건이 일정하게 유지되면 평형에 도달하지 않은 비평형조건에서도 SPME를 사용하여 분석할 수 있으므로, 유기염소계 농약은 45분, 유기인계와 트리아진계 농약은

60분 추출하는 것이 적당한 것으로 사료된다.

3.4 pH의 영향

분석물질은 수용액 상태에서 해리 형태나 비해리 형태 등 여러 형태로 존재할 수 있으며 약산이

나 약염기가 좋은 예이다. 일반적으로 비해리 형태만을 추출할 수 있으므로 평형상태에서 해리평형을 비해리 형태로 변화시켜 추출 형태의 농도를 증가시킴으로써 추출효율을 증가시킬 수 있으며 이러한 변화는 과도한 공통이온을 첨가하거나 약산이나 약염기에서는 pH의 조정으로 추출효율을 증가시킬 수 있다¹¹⁾. 따라서 시료를 추출하기 전의 pH는 6이었으나 pH에 따른 추출효율의 변화를 알아보기 위하여 6N-HCl을 사용하여 pH 2의 산성상태로 조정하여 각각 추출하였다. pH에 의한 영향은 유기염소계 농약의 경우 Fig.10에서 보는 바와 같이 Chlorothalonil은 pH 2일 때, α -Endosulfan과 β -Endosulfan은 pH 6일때 추출율이 높게 나타났으며, 이는 α -Endosulfan과 β -Endosulfan이 산성조건에서 추출율이 감소한다는 Aguilar 등⁹⁾의 연구와 일치하는 결과였다. 유기인계와 트리아진계 농약은 Fig.11에서 보는 바와 같이 Ethoprophos, Terbutylazine, IBP, Chlorpyrifos, Pirimiphos-ethyl은 pH 6일때 추출효율이 높게 나타났으며, 나머지 농약들은 pH 2일때 추출효율이 높게 나타나 이들 10종의 농약이 일정한 경향을 나타내지는 않았다. 따라서 이 물질들을 동시분석하기 위해서는 pH 6인 상태에서 실험하는 것이 적당한 것으로 사료된다.

3.5 염석 효과

NaCl의 첨가에 의한 용해도의 변화로서 나타나는 염석 효과는 액체-액체 추출법이나 고체상 추출법을 이용하여 물에서 농약을 추출할 때 효과가 있으므로, SPME법을 적용할 때에도 같은 효과가 예상된다. 따라서 염석 효과를 SPME법에 적용하기 위하여 NaCl의 농도를 0, 10, 20, 30%로 변화시켜 추출하였다. 유기염소계 농약의 경우 Fig.12에서 보는 바와 같이 Chlorothalonil은 NaCl의 농도가 증가할수록 추출율이 증가하여 NaCl의 농도 30%에서 가장 높게 나타났으며, 이에 반해 α -Endosulfan과 β -Endosulfan은 NaCl의 농도가 증가할수록 추출율이 감소하여 염을 첨가하지 않은 0%에서 추출율이 가장 높게 나타났다. 이는 α -Endosulfan과 β -Endosulfan보다 Chlorothalonil의 용해도가 상대적으로 크므로 소수성이 적어 염의 첨가에 따라 추출율이 증가한 것으로 판단된다. 유기인계와 트리아진계 농약은 Fig.13에서 보는 바와 같이 비교적 용해도가 10mg/L 이하로 낮은 Terbufos, Chlorpyrifos, Pirimiphos-ethyl, EPN은 염을 첨가하지 않은 0%에서 가장 높은 추출율을 나타냈으나, 예외적으로 트리아진계 농약인 Terbutylazine은 NaCl의 첨가에 따라 추출율이 증가하였으며, 이는 농약의 계열에 따른 영향이나 다른 간섭요인의 작용으로 판단된다. 또한 이 농

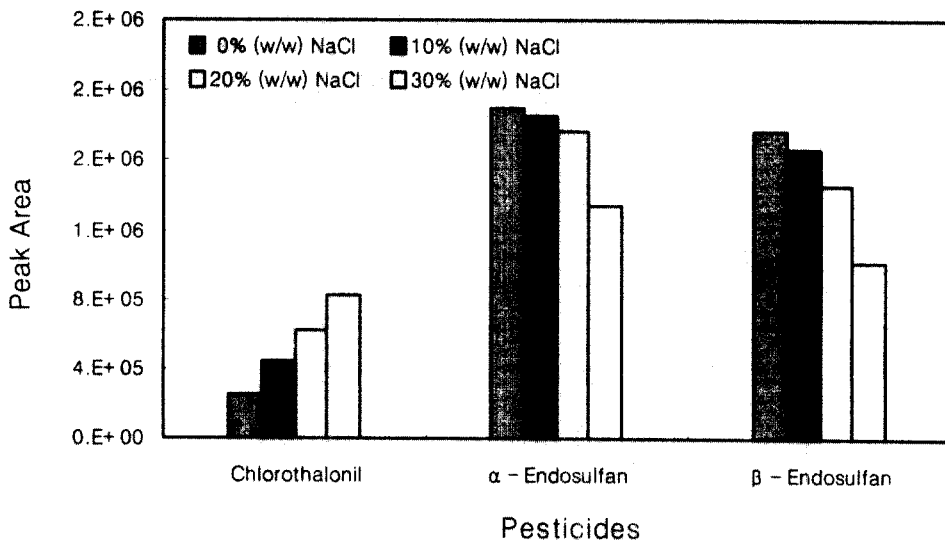


Fig. 12. Effects of salt concentration on extraction efficiency for organochlorine pesticides

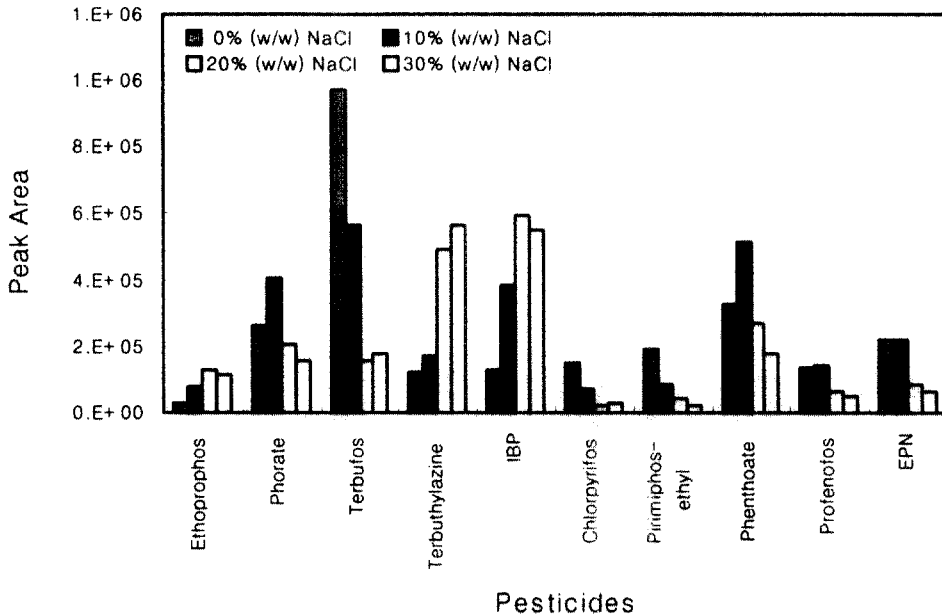


Fig. 13. Effects of salt concentration on extraction efficiency for organophosphorus and triazine pesticides

약들 중 용해도가 큰 Ethoprophos(750mg/L)와 IBP(430mg/L)는 NaCl의 농도 20%에서 가장 추출율이 높게 나타났으며, 이보다 용해도가 낮은 Phorate(50mg/L), Phenthoate(11mg/L), Profenofos(20mg/L)는 NaCl의 농도 10%에서 가장 높은 추출율을 나타내어, 용해도의 따라 염석 효과가 다르게 나타났다. 이와 같이 농약의 용해도에 따라 염석효과는 달랐으나, NaCl를 첨가하지 않은 조건에서도 모든 농약을 동시분석할 수 있고 오히려 NaCl의 첨가가 추출율을 저하할 수 있음을 확인할 수 있었다.

3.6 검량곡선과 검출한계

유기염소계 농약의 경우 Chlorothalonil은 0.001~10 μ g/L, α -Endosulfan과 β -Endosulfan은 0.0001~0.2 μ g/L로 변화시켜 SPME로 3회 반복 추출하여 GC/ECD로 분석한 후, 농약의 농도와 봉우리 넓이(Peak Area)의 함수로 Table 3과 같이 검량곡선을 작성하였다. 유기인계와 트리아진계 농약은 Ethoprophos는 0.1~100 μ g/L농도 범위에서, 그의 농약은 0.01~100 μ g/L농도 범위에서 변화시키면서 3회 반복하여 SPME로 추출하여 SIS(Selected Ion Storage) mode에서 GC/MS로 분석한 후, 검량곡선을 작성하여 정량에 사용한 각

물질의 질량이온과 함께 Table 4에 나타내었다. α -Endosulfan과 β -Endosulfan은 0.2 μ g/L농도 이상에서 ECD의 직선반응범위를 벗어나 Chlorothalonil에 비해 직선성의 범위는 좁았지만, 상관계수 (r, Correlation coefficients)는 각각 α -Endosulfan 0.9980, β -Endosulfan 0.9986, Chlorothalonil 0.9992로 양호한 직선성을 나타내었다. 또한 유기인계와 트리아진계 농약의 상관계수도 Chlorpyrifos(r=0.9867)를 제외하고는 0.9967~0.9998로 양호한 직선성을 나타내었다. 검출한계농도는 일정한 농도에서 잡음(noise)의 봉우리 넓이와 비교하여 3배의 넓이(S/N=3)를 가진 봉우리로 결정하였다. 이와 같은 방법으로 구한 각 물질의 검출한계는 Table 3, 4에서 보는 바와 같이 유기염소계 농약의 경우 0.001~0.0001 μ g/L, 유기인계와 트리아진계 농약은 0.1~0.01 μ g/L으로 나타났다.

3.7 재현성(Repeatability)

잔류농약분석의 정밀도를 평가하기 위하여 재현성을 측정하였다. 유기염소계 농약은 0.1 μ g/L농도에서, 유기인계와 트리아진계 농약은 10 μ g/L농도에서 5회 반복 실험하여 상대표준편차(Percentage of relative standard deviation)를 구

Table 3. Standard calibration data and detection limits of organochlorine pesticides

Pesticides	y= aX+b			Concentration range($\mu\text{g/L}$)	MDL ($\mu\text{g/L}$)
	a	b	r		
Chlorothalonil	67689	6599.4	0.9992	0.001-10	0.001
α -Endosulfan	3E-06	8567.5	0.9980	0.0001-0.2	0.0001
β -Endosulfan	3E-06	11493	0.9986	0.0001-0.2	0.0001

MDL : Method Detection Limit

Table 4. Standard calibration data and detection limits of organophosphorus and triazine pesticides

Pesticides	Selected ion	y= aX+b			Concentration range($\mu\text{g/L}$)	MDL ($\mu\text{g/L}$)
		a	b	r		
Ethoprophos	158	92.79	-177.71	0.9987	0.1-100	0.1
Phorate	231	3375.50	-4968.10	0.9987	0.01-100	0.01
Terbufos	231	20795.00	-41994.00	0.9967	0.01-100	0.01
Terbuthylazine	214	2514.50	-1317.70	0.9998	0.01-100	0.01
IBP	204	651.48	-972.68	0.9980	0.01-100	0.01
Chlorpyrifos	314	1727.40	755.69	0.9867	0.01-100	0.01
Pirimiphos-ethyl	318	3015.00	-5088.30	0.9973	0.01-100	0.01
Phenthoate	274	3314.40	-6753.60	0.9970	0.01-100	0.01
Profenofos	339	1060.70	-2024.40	0.9971	0.01-100	0.01
EPN	157	10450.00	3308.90	0.9991	0.01-100	0.01

MDL : Method Detection Limit

하였다. Table 5에서 보는 바와 같이 상대표준편차는 유기염소계 농약의 경우 2.46~5.72%, 유기인계와 트리아진계 농약은 2.21~14.04%로 EPA 507, 508방법에서 허용하는 $\pm 30\%$ 보다 매우 낮은 수준으로 재현성이 양호한 분석방법으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기염소계 농약 3종 및 유기인계 농약 9종과 트리아진계 농약 1종을 동시분석함에 있어서 빠르고 간편하며 용매가 필요 없는 추출방법인 SPME에 의한 시료 전처리방법의 최적

Table 5. Repeatabilities of organochlorine, organophosphorus and triazine pesticides by SPME method (n=5)

Pesticides	MEAN	STD	RSD(%)
Chlorothalonil	10576	605.28	5.72
α -Endosulfan	389854	9625.13	2.46
β -Endosulfan	295449	9817.47	3.32
Ethoprophos	785.5	110.31	14.04
Phorate	21298.0	2338.40	11.26
Terbufos	126956.5	15400.08	12.13
Terbuthylazine	22071.0	1743.73	7.90
IBP	4491.5	197.28	4.39
Chlorpyrifos	73467.0	5178.85	7.05
Pirimiphos-ethyl	89611.0	6669.43	7.44
Phenthoate	90512.0	2002.53	2.21
Profenofos	24799.5	2143.24	8.64
EPN	129224.0	10049.40	7.78

조건을 정립하고자 시행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

유기염소계 농약 3종을 동시분석하기 위한 SPME 최적추출조건은 100 μ m Polydimethylsiloxane fiber, 탈착온도 250 $^{\circ}$ C, 평형도달시간 45분, NaCl 0%로 나타났으며, 유기인계와 트리아진계 농약 10종을 동시분석하기 위한 최적조건은 100 μ m Polydimethylsiloxane fiber, 탈착온도 270 $^{\circ}$ C, 평형도달시간 60분, NaCl 0%로 나타났다. 그러나 pH의 경우 2 혹은 6으로 농약 종류별로 차이가 있었다.

각 물질의 검량곡선을 얻은 결과, 유기염소계 농약의 경우 0.0001~10 μ g/L농도 범위에서 상관계수(r)가 0.9986~0.9992이었으며, 유기인계와 트리아진계 농약은 0.01~100 μ g/L농도 범위에서 0.9867~0.9998로 양호한 직선성을 나타냈으며, 검출한계는 유기염소계 농약의 경우 Chlorothalonil 이 0.001 μ g/L, α -Endosulfan과 β -Endosulfan이 0.0001 μ g/L이었고, 유기인계와 트리아진계 농약은 Ethoprophos (0.1 μ g/L)를 제외하고 모두 0.01 μ g/L이었다.

상대표준편차는 유기염소계 농약의 경우 0.1 μ g/L농도에서 2.46~5.72%, 유기인계와 트리아진계 농약은 10 μ g/L농도에서 2.21~14.04%로 EPA 507, 508방법에서 허용하는 \pm 30%보다 낮아 양호한 재현성을 나타내었다. SPME법은 극미량 잔류농약 분석에 적용성이 뛰어난 방법임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 이명숙, 대구지역 소하천에서의 농약 잔류특성, 영남대학교 석사학위논문 (1995).
2. Magdic, S. and Pawlisyn, J., Analysis of organochlorine pesticides using solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A*, Vol. 723, 111~121 (1996).
3. Aguilar, C., Penalver, S., Pocurull, E., Borrull, F. and Marce, R., Solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection for the determination of pesticides in aqueous samples, *J. chromatogr. A*, Vol. 795, 105~115 (1998).
4. Choudhury, T. K., Gerhardt, K. O. and Mawhinney, T. P., Solid-phase microextraction of nitrogen- and phosphorus-containing pesticides from water and gaschromatographic analysis, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, 3259-3265 (1996).
5. Prokpkova, G., Holadova, K., and Hajlova, J., Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 457, 211-223 (2002).
6. Boussahel, R., Bouland, S., Moussaoui, K. M., Baudu, M. and Montiel, A., Determination of chlorinated pesticides in water by SPME/GC, *Water Research*, Vol. 36, 1909-1911 (2002).
7. Treves, K., Shragina, L. and Rudich, Y., Measurement of octanol-air partition coefficients using solid-phase microextraction (SPME)-application to hydroxy alkyl nitrates, *Atmospheric Environment*, Vol. 35, 5843-5854 (2001).
8. Aguilar, C., Penalver, S., Pocurull, E., Borrull, F. and Marce, R., Solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection for the determination of pesticides in aqueous samples, *J. chromatogr. A*, Vol. 795, 105~115 (1998).
9. Page, B. D. and Lacroix, G., Application of solid-phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of semi-volatile organochlorine contaminants in aqueous matrices, *J. Chromatogr. A*, Vol. 757, 173~182 (1997).
10. Valor, I., Molto, J. C., Apraiz, D. and Font, G., Matrix effects on solid-phase microextraction of organophosphorus pesticides from water, *J. Chromatogr. A*, Vol. 767, 195~203 (1997).
11. Pawlisyn, J., Solid-phase microextraction Theory and practice, Wiley-VCH, Inc., 200~204 (1997).