한국지하수토양환경학회지 Vol. 11, No. 4, pp. 18~24, 2006 ≪原著≫

골프장 농약 검사를 위한 다성분 동시분석방법 확립에 관한 연구

윤정기[1] · 이민효[1]* · 노희정[1] · 박종겸[1] · 김 혁[1] · 김찬섭[2]
[1]국립환경과학원, [2]농업과학기술원

Establishment of Simultaneous Analysis Method for the Detection of Multi-Pesticide Residue Used in Golf Courses

Jeong Ki Yun[1] · Min Hyo Lee[1]* · Hoe Jung, Noh[1] · Jong Gyum Park[1]
Hyuk Kim[1] · Chan Sub Kim[2]
[1]National Institute of Environmental Research
[2]National Institute of Agricultural Science and Technology

ABSTRACT

The possibility of multiresidue analysis of 24 pesticides out of 30 residual pesticides which are subjected to test in the golf courses was examined. The utility of multiresidue method for pesticide residue test was evaluated by recovery test through a standard addition method of pesticides in water, soil, and lawn grass. The experimental results of the recovery test for individual pesticides are as follows : The number of pesticide of which average recovery rate was over 70% regardless of media was 16 pesticides. These pesticides were composed of 8 organophosphorus pesticides (chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, diazinon, EPN, fenitrothion, phenthoate, phosalone, and toclofos-methyl). 4-organochlorinated pesticides (daconil, captan, endosulfan, and tetradifon), 2-pyrethroid pesticides (fenpropathrin, lambda-cyhalothrin) and 2 other pesticides (bromopropylate, pendimethalin). On the other hand, in case of dicofol, average recovery rate was over 70% for water and lawn grass but only 53.3% for soil. Therefore, the multiresidue method applied in this experiment is not appropriate for analysis of dicofol in soil. Furthermore, among 7 pesticides, 2 pesticides (amitraz and pyraclofos) showed that theirs average recovery rate deviated from criteria (70~130%) in almost all media, while 5 pesticides (bensulide, deltamethrin, iprodione, phosphamidon and tralomethlin) were not detected from all media by GC/NPD or GC/ECD.

Key word : Pesticide, Golf courses, Multiresidue method, Soil, Water, Lawn grass

요 약 문

다성분 동시분석방법의 적용성을 검토하기 위하여 골프장 농약잔류량검사 대상항목 30종 중 다성분 동시분석이 가능할 것으로 판단되는 24종(유기인계 농약 11종, 유기염소계 농약 5종, 합성피레스로이드계 농약 4종 및 기타 농약 4종)의 농약성분에 대한 토양 · 잔디 · 물 등 매체별 회수율 실험 결과, 다성분 동시분석방법의 적용이 가능한 농약은 16종이었으며, 모든 매체에서 70% 이상의 회수율을 보였다. 이들 농약을 계통별로 분류하면, 유기인계 농약 8종(chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, diazinon, EPN, fenitrothion, phenthoate, phosalone, and toclofos-methyl), 유기염소계 농약 4종(daconil, captan, endosulfan, and tetradifon), 합성피레스로이드계 농약 2종(fepropathrin, lambda-cyhalothrin), 기타 농약 2종(bromopropylate, pendimethalin)이었다. 다성분 동시분석방법의 적용 할 수 없는 8종의 농약 중 dicofol의 경우는, 물과 잔디에서는 회수율이 70%를 상회하였으나, 토양에서는 53%로 나타나 토양의 경우 다성분 동시분석방법의 적용은 어려운 것으로 판단되었다. 또한 amitraz는 매체별 회수율이 70% 이하였고, pyraclofos는 매체별 평균 회수율이 다성분 동시분석방법 적용기준(70~130%)에 벗어났으며, bensulide, deltamethrin, iprodione,

*Corresponding author : minhy03@me.go.kr
원고접수일 : 2005. 11. 18 게재승인일 : 2006. 3. 11
질의 및 토의 : 2006. 10. 31 까지

phosphamidon, tralomethlin의 농약은 전혀 검출되지 않아 본 연구에서 사용한 다성분 동시분석방법을 적용할 수 없었다.

주제어 : 잔류농약, 골프장, 다성분동시분석방법, 토양, 잔디

1. 서 론

골프장에서는 수목이나 잔디를 보호할 목적으로 살충제, 살균제 및 제초제 등의 다종의 농약을 사용하고 있다. 특히, 이들 농약은 한국산 야생잔디가 식재되어 있는 페어웨이 보다 병충해에 약한 이탈리안 라이그라스나 벤트그라스 등 양잔디가 식재되어 있는 그린에서 사용량이 많다. 또한 우리나라 특성상 여름철 장마 등 고온 다습한 기후에서 병해충에 특히 약해 그린의 양잔디보호를 위해 다량의 농약을 살포하게 된다.

국내에 유통되고 있는 농약은 총 1,185품목(2005년 7월 기준)이다. 환경부의 조사결과(2005) 골프장의 병해충 방제를 위하여 사용되고 있는 농약의 품목수는 '98년도 114품목에서 2004년도에는 148 품목으로 늘어났으며, 사용된 이들 농약의 독성정도를 보면 고독성농약이 2개 품목이며, 그 외에는 보통독성이나 저독성 농약으로 나타났다. 그러나 독성이 낮은 농약이라 할지라도 농약은 병해충을 방제하기 위해 사용되는 물질로서, 그 자체가 독성을 갖고 있어 이들 물질이 자연환경에 노출될 경우 생태계에 대한 피해가 우려된다. 이서래 등(1996)은 골프장에서 다량 사용되고 있는 16개 성분에 대해 토양 및 잔디 중 농약잔류 허용기준(안)을 제시한 바 있다.

이에 따라 골프장에서의 농약사용으로 인한 환경위해를 방지하기 위하여 토양, 잔디, 유출수에 대한 농약잔류량 검사를 체육시설의 설치·이용에 관한 법률의 규정에 의거 각 시·도에서 실시하고 있으나, 농약의 기본검사항목이 30종에 이르고 있어 이들 농약을 단일성분으로 분석할 경우 시간과 비용 등이 지나치게 많이 소요되어 업무의 효율성을 제고시킬 수 있는 다성분 동시분석방법으로의 개선이 필요한 실정이다.

잔류농약의 분석법에 관한 문헌은 Official Methods of Analysis 등 다수 있지만(AOAC, 1980, 농약연구소, 1992, 일본약학회, 2000, 환경부, 1999, 農藥殘留分析法研究班, 1995, 식품의약품안전청, 1999, 일본환경청홈페이지자료실, 2001, 農藥環境保全對策研究會, 1991), 대부분 단성분 분석방법으로 되어있고, 일부 농약의 경우 농작물, 토양 등 특정 매체에 대해 동시분석하는 방법이 제시(농약연구소, 1992, 農藥殘留分析法研究班, 1995, 식품의약품안전청, 1999, US EPA, 1996a, US EPA, 1996b, US FDA, 1994)되어 있으나 골프장에서 다량사용하고 위해성이 있는 농약에 대해 잔디, 토양, 물 등 매체별 다성분 동시분석방법이 개발되어 있지 못한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 다성분 동시분석방법의 적용성 여부를 검토하기 위하여 골프장 농약잔류량 기본검사항목으로 기 선정된 diazinon, captane 등 30종 중 24종에 대해 토양, 잔디, 물 등 각 매체별 회수율 시험을 수행하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 다성분 동시분석방법 대상농약의 선정

골프장의 농약사용실태와 사용농약의 독성 및 어독성 등 환경위해성, 다량사용, 기 검출여부 또는 잔디·수목용 등록여부 등을 종합적으로 고려하여 선정된 골프장 농약잔류량 검사항목 30종 중 해당농약의 물리화학적 특성과 단성분 시험방법에서의 분석과정 등을 고려하여 다성분 동시분석방법으로 적용이 가능할 것으로 판단되는 24종의 농약을 대상으로 하였다.

회수율실험 대상농약은 유기인계 농약 11종(chlorpyriphos, diazinon, EPN, chlorpyriphos-methyl, fenitrothion, phenthoate, phosalone, bensulide, pyraclofos, tolclofos-methyl, phosphamidon), 유기염소계 농약 5종(captane, chlorothalonil, dicofol, endosulfan, tetradifon), 합성피레스로이드계 농약 4종(cyhalothrin, deltamethrin, tralomethlin, fenpropathrin) 및 기타 농약 4종(amitraz, phendimethalin, iprodione, bromopropylate) 등 총 24종이다.

2.2. 매체별 농약처리

토양, 잔디 및 물 등 매체별 농약의 처리농도는 시료의 취한 양과 농축량을 고려하여 설정하였으며, 각 매체별 농약의 처리방법은 다음과 같다.

2.2.1. 토양

토성이 상이한 2종의 토양을 풍건한 후 2 mm 체에 통과시켜 시료로 사용하였다. 토양에 대한 농약의 회수율 실험을 위해 토성이 상이한 2종의 토양 각 30 g에 대상농약의 농도가 0.25 mg/kg과 0.5 mg/kg이 되도록 주입(spiking)하여 시료로 사용하였다. 본 실험에 사용한 토양의 이화학적 성질은 Table 1과 같다.

Table 1. Physicochemical characteristics of soils used

pH (D.W. 1 : 5)	OM (%)	CEC cmol(+)/kg	Distribution of particle size (%)			Soil Texture
			sand	silt	clay	
5.31	2.41	8.0	57.8	27.8	14.3	Silty Loam
5.20	1.90	14.6	36.0	40.5	23.6	Loam

Table 2. Analytical conditions for multiple pesticides using GC/ECD and GC/NPD

Class		GC/ECD Conditions	GC/NPD Conditions	
Column	Type	DB-5	DB-1	
	Length	50 m	60 m	
	I.D.	0.32 mm	0.32 mm	
Injection Type		Split	Split	
Injection Temperature		230°C	230°C	
Detection Temperature		270°C	325°C	
Oven Temperature program		60°C → 120°C → 250°C → 270°C (2min) 20°C/min 5°C/min 2°C/min (8min)	180°C → 270°C (2min) 4°C/min (5min)	
Carrier gas		N_2 (1.0 mL/min)	N_2	(1.4 mL/min)
Fuel gas		–	H_2	(3.0 mL/min)
			Air	(60.0 mL/min)
Make-up gas		N_2 (60.0 mL/min)	N_2	(10.0 mL/min)

2.2.2. 잔디

잔디는 국립환경과학원 화단에서 채취하였으며, 가위로 0.5~1 cm 크기로 잘게 분쇄하여 시료로 사용하였다. 잔디에 대한 농약의 회수율실험을 위해 잔디 10g에 대상 농약의 농도가 0.5 mg/kg과 1.0 mg/kg이 되도록 주입(spiking)하여 시료로 사용하였다.

2.2.3. 물

증류수 500 mL에 대상 농약의 농도가 0.025 mg/L와 0.05 mg/L가 되도록 물에 주입(spiking)하여 시료로 사용하였다.

2.3. 분석방법

잔류농약의 추출 및 정제방법은 US FDA에서 사용중인 다성분 동시분석방법을 응용하였다(US FDA, 1994). Fig. 1은 다성분 동시분석방법의 시험절차를 나타낸 것이다. 추출용액은 dichloromethane(잔류농약분석용)으로 하였고, 정제 컬럼은 플로리실컬럼을 사용하였고, 용출용액은 극성정도가 상이한 3가지 혼합용액(hexane/dichloromethane/acetonitrile)을 혼합비율을 달리(49.65 → 48.5 → 45/50/0.35 → 1.5 → 5)하여 3회에 걸쳐 용출후 이들 각각의 용출액을 농축하여 시험검액으로 하였다. 본 시험은 각 농도별 2회 반복으로 실험하였고, 시험용액은 Table 2의 분석조건에 따라 가스크로마토그래프(HP 5890 series)로 분석하였다.

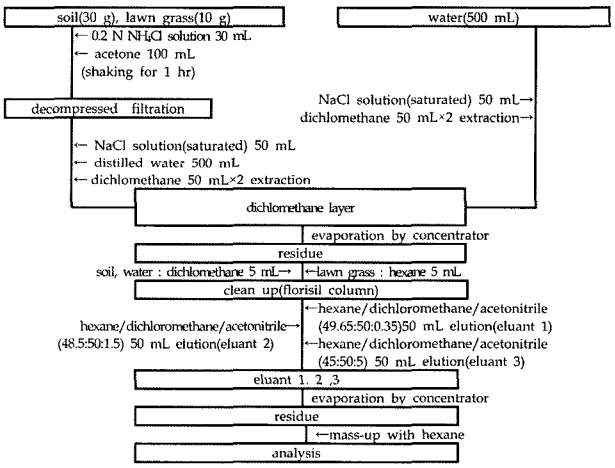

Fig. 1. The flowchart of multiplew-residue analysis method.

가스크로마토그래프 분석조건은 Table 2에서와 같이 GC/NPD의 경우 칼럼주입온도는 230°C, 오븐 온도프로그램은 180°C에서 시작하여 4°C/분으로 승온시켜 270°C에 이르게 하였다. 검출기온도는 325°C로 설정하였으며 칼럼은 DB-1(0.32 mmI.D×60 m)을 사용하였다. GC/ECD의 경우 칼럼주입온도는 230°C, 오븐 온도프로그램은 60°C에서 시작하여 20°C/분으로 승온시켜 120°C에 이르게 하

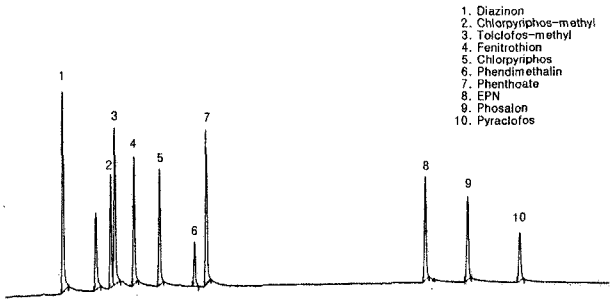

Fig. 2. Chromatogram of organophosphorous pesticides using NPD detector.

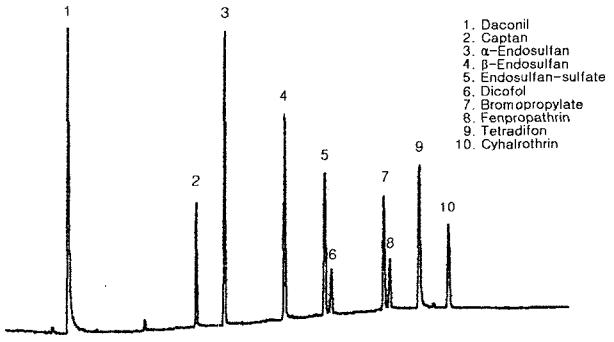

Fig. 3. Chromatogram of halogenated and pyrethroid pesticides using ECD detector.

고 다음에 120°C에서 5°C/분으로 승온시켜 250°C에 이루게 한 후 250°C에서 2°C/분으로 승온시켜 270°C까지 이르게 한다. 검출기온도는 270°C로 설정하였으며 칼럼은 DB-5(0.32 mmI.D×50 m)을 사용하였다.

한편 대상농약에 대한 검출기의 선택은 유기인계농약은 NPD, 유기염소계 및 합성피레스로이드계농약은 ECD, 기타농약중 pendimethalin과 iprodione은 NPD, bromopropylate는 ECD를 사용하였다. 대상농약성분 표준물질의 가스크로마토그램은 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다.

2.4. 대상농약에 대한 다성분 동시분석방법 적용여부

매체별 회수율실험 결과 대상농약성분의 회수율이 각 매체에서 70~130% 범위를 기준으로 하여 다성분 동시분석방법의 적용성 여부를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

골프장 농약검사항목 30종중 이들 농약의 단성분 분석방법에서 유도체화 등 다른 물질로 변환하지 않고 고감도 질소인 검출기(NPD) 및 전자포획검출기(ECD)로 분석이 가능할 것으로 판단되는 유기인계 11종, 유기염소계 5종, 합성피레스로이드계 4종, 기타 농약 4종 등 24종의 농약성분에 대해 다성분 동시분석방법에 의한 각 매체별 농약 회수율시험을 실시한 결과는 Table 3과 같다.

3.1. 유기인계 대상농약성분의 회수율

유기인계 대상농약의 매체별 평균회수율을 살펴보면 유기인계 대상농약 성분인 chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, diazinon, EPN, fenitrothion, phenthoate, phosalone 및 tolclofos-methyl의 경우 토양(사양토와 양토 결과를 합하여 평균함)에서는 각각 84.8%, 89.4%, 79.8%, 84.6%, 91.1%, 89.3%, 96% 및 82.3%로 회수율 범위는 79.8~96%이었으며, 잔디에서는 각각 84.6%, 89.4%, 78.5%, 85.0%, 92.8%, 93.8%, 107.5% 및 83.6%로 회수율 범위는 78.5~107.5%이었다. 한편, 물의 경우 회수율은 각각 76.3%, 92.8%, 75.0%, 72.3%, 77.6%, 76.9%, 80.0% 및 75.7%로 회수율 범위는 72.3~92.9%이다. 이들 유기인계 대상 농약성분 중 chlorpyrifos등 8종의 농약은 매체에 관계없이 70% 이상의 회수율을 나타내어 Fig. 1에서 제시된 농약의 다성분 동시분석과정에서 dichloromethane에 의한 추출과 hexane/dichloromethane/acetonitrile(49.65 → 48.5 →45/50/0.35 →1.5 →5)의 3가지 용매의 혼합비율을 달리한 정제과정을 통해 대부분 농약이 회수되어 다성분 동시분석방법의 적용이 가능할 것으로 판단된다. 한편 이러한 회수율 시험결과는 김영주 등(1999)이 토양매체에 대한 다성분 동시분석방법에서 사용한 22종의 농약에 대한 회수율시험 결과와 유사하였다.

그러나 조사대상 농약중 pyraclofos는 물에서의 회수율이 60.8%, 토양 및 잔디에서의 회수율은 각각 132.3%, 162.4%로 회수율이 물에서는 다소 낮고 잔디 및 토양에서는 매우 높아 다성분 동시분석의 적용이 어려운 것으로 판단되며, bensulide 및 phosphamidon은 검출이 되지 않아 다성분 동시분석의 적용이 불가하였다.

한편, pyraclofos의 회수율이 매체에 따라 상이하게 나타난 것은 비록 주성분이 유기인계이지만 해당농약의 주 검출방법이 자외선검출기를 부착한 고속액체 크로마토그래프법(HPLC)으로 되어 있어, NPD에서는 안정적으로 감응을 하지 못한데 기인되는 것으로 판단된다.

Bensulide와 phosphamidon이 검출되지 않은 것은 박종겸 등(2001)이 제시한 이들 농약성분의 단성분 분석법에서는 정제시 용출액의 종류 및 구성비율이 bensulide의 경우 aceton:n-hexane(15 : 85), phosphamidon은 aceton : n-hexane(10 : 90)으로 본 시험에서 사용했던 용출용매에서 비극성용매인 hexane의 혼합비율이 상대적으로 낮아 플로

Table 3. Average recovery rate of target pesticides in medium

		Soil			Lawn Grass	Water
		Average	Sany Loam	Loam		
Organophosphorus pesticides	Bensulide	–	–	–	–	–
	Chlorpyrifos	84.8	85.3	84.4	84.6	76.3
	Chlorpyrifos-methyl	89.4	89.4	89.4	89.4	92.8
	Diazinon	79.3	80.8	77.8	78.5	75.0
	EPN	84.6	84.8	84.5	85.0	72.3
	Fenitrothion	91.1	90.9	91.3	92.8	77.6
	Phenthoate	89.3	88.2	90.4	93.8	76.9
	Phosalone	96.0	93.7	96.0	107.5	80.0
	Phosphamidon	–	–	–	–	–
Organochlorinated pesticides	Pyraclofos	138.3	132.0	144.6	162.4	60.8
	Tolclofos-methyl	82.3	82.4	82.3	83.6	75.7
	Daconill	73.3	75.3	71.4	71.5	76.1
	Captane	109.7	117.2	102.2	87.5	80.6
	Dicofol	53.3	67.0	39.5	83.4	70.9
	Endosulfan	87.0	90.0	84.1	78.0	84.3
	Tetradifon	101.5	106.8	96.2	104.3	95.7
Pyrethroid pesticides	Fenpropathrin	108.8	118.7	99.9	100.9	90.8
	Tralomethrin	–	–	–	–	–
	Lambda-cyhalothin	104.6	119.9	97.3	117.0	90.8
	Deltamethrin	–	–	–	–	–
Others	Amitraz	27.8	23.5	32.1	73.3	59.2
	Bromopropylate	103.9	110.2	97.6	104.2	91.6
	Iprodione	–	–	–	–	–
	Pendimethalin	110.1	117.4	102.9	105.2	108.8

리실컬럼에서 흡착 · 고정되어 용출되지 않아 검출이 되지 않았던 것으로 추정된다. 특히, bensulide의 경우는 NPD에서 보다는 FPD에서의 검출감도가 10배 정도 높은 것으로 나타나(農藥殘留分析法研究班, 1995), 가스크로마토그래프의 검출기에 의한 영향도 있을 것으로 판단된다.

3.2. 유기염소계 대상농약성분의 회수율

유기염소계 농약성분의 매체별 평균회수율을 살펴보면 dicofol, captane, daconil, endosulfan 및 tetradifon의 토양(사양토와 양토 결과를 합하여 평균함)에서의 회수율은 각각 53.3%, 109.7%, 73.3%, 87.0% 및 101.5%로 회수율 범위는 53.3~109.7%이고, 잔디에서의 회수율은 각각 83.4%, 87.5%, 71.5%, 78.0% 및 104.3%로 회수율 범위는 71.5~104.3%이며, 물에서의 회수율은 70.9%, 80.6%, 76.1%, 84.3% 및 95.7%로 회수율 범위는 70.9~95.7%이다. 이들 유기염소계 농약성분의 회수율은 모든 매체에서 dicofol을 제외하고 농약성분의 회수율이 70% 이상으로 다성분 동시분석의 적용이 가능할 것으로 판단된다. 그러나 dicofol은 토양에서의 회수율이 53.3%, 특히 양토에서는 회수율이 39.5%로 다성분 동시분석방법 적용기준보다 크게 낮지만(Table 3), 잔디 및 물에서의 회수율은 각각 83.4% 및 70.9%로 토양을 제외한 잔디 및 물 매체에서의 다성분 동시분석방법 적용이 가능할 것으로 판단된다.

한편, 김상규(1997)는 제주도 토양에 대한 dicofol 및 chlorothalonil에 대한 흡착실험 결과 이들 농약은 양이온 치환용량(CEC)이 큰 토양에서는 흡착량이 크게 높았으며, 두 농약중 dicofol이 chlorothalonil에 비해 흡착력이 더 크게 나타났다고 보고한바 있다. 이와 같은 보고는 본 연구결과와 일치하나(Table 1), 다른 농약성분에 비해 양토에서 회수율이 낮은 것은 dicofol성분과 토양과의 반응기작에 의한 결과에 기인된 것으로 추정되며 이에 대해서는 추후 더 깊은 연구가 필요하다.

3.3. 합성피레스로이드계 대상농약성분의 회수율

합성피레스로이드계 농약의 매체별 평균회수율을 살펴보면 cyhalothin 및 fenpropathrin의 경우 토양(사양토와 양토 결과를 합하여 평균함)에서의 회수율은 각각 104.6%, 108.8%이고, 잔디에서의 회수율은 각각 117.0%, 107.0%이며, 물에서의 회수율은 각각 90.8%, 90.8%로 이들 농약성분의 회수율은 모든 매체에서 70% 이상으로 회수율이 양호하여 다성분 동시분석법의 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

그러나 deltamethrin 및 tralomethrin은 본 시험에서 전혀 검출되지 않았는데 tralomethrin의 경우 박종겸 등(2001)이 이들 농약성분에 대한 단성분 분석법에서 제시한 정제시 용출액의 종류 및 구성비율(ethyl ether/n-hexane(3 : 7))과 본 시험에서 사용했던 용출용 용매의 종류 및 혼합비율과의 차이에 의해 검출되지 않았던 것으로 판단된다. 한편, deltamethrin은 단성분 분석법에서는 정제과정에서 칼럼의 안정을 위해 petroleum ether 용액을 사용토록 되어 있으나 본 시험에서는 컬럼 충진액으로 hexane을 사용하고 있어 정제과정에서의 용매선택의 차이에 의해 검출 되지 않았던 것으로 사료된다. 이는 이동호 등(2000)이 정제컬럼의 조성에 따라 pyrethroide계 농약의 회수율이 크게 달라 질 수 있다는 보고와 유사한 결과이다.

3.4. 기타 대상농약성분의 회수율

상기 이외의 기타 대상농약성분인 bromopropylate 및 pendimethalin의 매체별 평균회수율을 살펴보면 bromopropylate 및 pendimethalin의 토양(사양토와 양토 결과를 합하여 평균함)에서의 회수율은 각각 103.9%, 110.1%이고, 잔디에서의 회수율은 각각 104.2%, 105.2%이며 물에서의 회수율은 각각 91.6%, 108.8%로 모든 매체에서 70% 이상으로 양호하여 다성분 동시분석의 적용이 가능할 것으로 판단된다. 한편 노경아 등(1997)에 의한 잔류농약 다성분 동시분석법연구결과에서도 pendimethalin은 비교적 양호한 회수율을 나타내어 다성분 동시분석방법 적용이 가능한 것으로 보고한 바 있다.

그러나 iprodione은 크로마토그램상에 피이크가 전혀 나타나지 않았다. 이는 박종겸 등(2001)이 해당 농약성분의 단성분 분석법에서 사용한 정제시 용출액의 종류 및 구성비율이 aceton:n-hexane(15 : 85)로 본 시험에서 사용했던 극성용매와 비극성용매의 종류 및 용출용매의 혼합비율과 차이가 있어 이에 기인된 것으로 판단된다.

3.5. 대상농약에 대한 다성분 동시분석방법 적용여부

고감도 질소인 검출기(NPD) 및 전자포획형 검출기(ECD)가 부착된 가스크로마토그래프로 분석이 가능할 것으로 판단되는 23종의 농약성분에 대하여 다성분 동시분석방법에 의한 각 매체별 회수율 평가결과, 유기인계 농약성분 8종(chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, diazinon, EPN, fenitrothion, phenthoate, phosalone, tolclofos-methy), 유기염소계 농약성분 4종(captane, daconil, endosulfan, tetradifon), 합성피레스로이드계 2종(cyhalothin, fenpropathrin) 및 기타 대상농약 2종(bromopropylate 및 pendimethalin)등 16종은 각 매체에 관계없이 회수율이 70% 이상으로 양호하여 본 연구에서 제시된 dichloromethane에 의한 추출후 플로리실컬럼에서 hexane/dichloromethane/acetonitrile(49.65 → 48.5 →45/50/0.35 →1.5 →5) 3가지 용매의 혼합비율을 달리한 3회에 걸친 용출을 통한 다성분 동시분석방법의 적용이 가능한 것으로 판단되었다. 이는 이들 농약성분의 정제시 용출용액으로 사용한 혼합용매인 hexane/dichloromethane/acetonitrile의 용출시 극성이 낮은 hexane과 극성이 높은 acetonitrile과의 혼합비율을 순차적으로 증대하여 용출시킴으로써 플로리실컬럼에 흡착된 농약성분이 용출액에 의해 흡착, 탈착, 용출의 지속적인 과정을 거쳐 대부분 용출된 것으로 판단된다. 한편, 농약연구소(1992)에서도 정제시 단일용매를 사용하는 것보다 극성이 다른 2~3종의 용매를 혼합하여 사용하는 것이 정제효율을 높일 수 있다고 제안하였다.

그러나 대상성분중 dicofol은 잔디 및 물에서의 회수율이 각각 83.4% 및 70.9%으로 다성분 동시분석의 적용이 가능하나 토양에서는 회수율이 53.3%로 다소 낮아 단성분 분석방법을 적용해야 할 것으로 판단된다.

한편 pyraclofos는 물 매체에서의 회수율이 60.8%로 다소 낮고, 토양 및 잔디에서의 회수율은 각각 132.3%, 162.4%로 다성분 동시분석방법 적용범위인 70~130%를 다소 벗어나, 해당성분에 대해서는 추후 연구가 더 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

다성분 동시분석방법의 적용성을 검토하기 위하여 골프장 농약잔류량 검사 대상항목 30종 중 다성분 동시분석이 가능할 것으로 판단되는 24종(유기인계 농약 11종, 유기염소계 농약 5종, 합성피레스로이드계 농약 4종 및 기타 농약 4종)의 농약성분에 대한 토양·잔디·물 등 매체별 회수율 실험 결과, 다성분 동시분석방법의 적용이 가능한 농약은 16종이었으며, 모든 매체에서 70% 이상의 회수율을 보였다. 이들 농약을 계통별로 분류하면, 유기인계 농

약 8종(chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, diazinon, EPN, fenitrothion, phenthoate, phosalone, and toclofos-methyl), 유기염소계 농약 4종(daconil, captan, endosulfan, and tetradifon), 합성피레스로이드계 농약 2종(fepropathrin, lambda-cyhalothrin), 기타 농약 2종(bromopropylate, pendimethalin)이었다.

다성분 동시분석방법의 적용 할 수 없는 8종의 농약 중 dicofol의 경우는, 물과 잔디에서는 회수율이 70%를 상회하였으나, 토양에서는 53%로 나타나 토양의 경우 다성분 동시분석방법의 적용은 어려운 것으로 판단되었다. 또한 amitraz는 매체별 회수율이 70% 이하였고, pyraclofos는 매체별 평균 회수율이 다성분 동시분석방법 적용기준(70~130%)에 벗어났으며, bensulide, deltamethrin, iprodione, phosphamidon, tralomethlin의 농약은 전혀 검출되지 않아 본 연구에서 사용한 다성분 동시분석방법을 적용할 수 없었다.

참 고 문 헌

김상규, 1997, 제주도 토양에 의한 chlorthalonil 및 dicofol의 흡착, 한국환경과학회지, **6**(3), 285-291.

김영주, 김민호, 박윤희, 1999, 토양중 다성분 잔류 농약의 분석법 개발에 관한 연구, 환경관리학회지, **5**(3), 551-561.

노경아, 김진호, 김현위, 이윤경, 박기문, 1997, 잔류농약 다성분 동시분석법에 관한 연구(I): GC-ECD 및 NPD를 병렬 사용한 분석, 한국식품과학회지, **29**(3), 427-431.

농약잔류량시험방법, 1999, 환경부.

농약잔류성시험법, 1992, 농촌진흥청 농약연구소.

박종겸, 이민효., 노희정, 윤정기, 김혁, 2001, 새로운 토양오염물질 기준설정 및 시험방법에 관한 연구, 국립환경연구원 보고서: p. 43-52.

식품공전, 1999, 식품의약품안전청.

위생시험법 · 주해, 2000, 일본약학회편.

이동호, 송병권, 신영민, 김형수, 김형일, 손영옥, 김제이, 김우성, 2000, 기체 크로마토그래피를 이용한 잔류농약 동시분석에 관한 연구, 한국환경분석학회지, **3**(2), 135-139.

이서래, 한대성, 이미경, 1996, 골프장의 농약잔류 허용기준 설정을 위한 자료, 한국환경농학회지, **15**(2), 262-272.

Official Methods of Analysis, 1980, AOAC.

US EPA, 1996a, Organochlorine pesticides by gas chromatography, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8081A.

US EPA, 1996b, Organophosphorus pesticides, Test Methods for Evaluating Solid Waste.

US FDA, 1994, Pesticide analytical manual vol. 1, 3rd edition.

最新農藥の殘留分析法, 1995, 農藥殘留分析法研究班.

農藥登錄保留基準ハントブック, 1991, 農藥環境保全對策研究會編.

農藥登錄保留基準 및 公定分析法 등

http://env.go.jp/water/dojo/noyaku/LAW-DATA/E348kk0046.HTM.