

하천수에서 LC-ESI-MS/MS에 의한 극미량 농약류 및 합성원료의 동시분석법

홍선화 · 이준배 · 이수형 · 조영환[†] · 신호상^{‡,*}

국립환경과학원 금강물환경연구소

¹공주대학교 환경과학과

²공주대학교 환경교육과

(접수 2015. 4. 1; 게재확정 2015. 4. 23)

Simultaneous Determination of Ultra-Trace Pesticides and Synthetic Materials in Surface Water by LC-ESI-MS/MS

Seon-Haw Hong, Jun-Bae Lee, Soo-Hyung Lee, Young-Hwan Cho[†], and Ho-Sang Shin^{‡,*}

Geum River Environment Research Center, National Institute of Environmental Research,

Chungcheongbukdo Okcheon 373-804, Korea

[†]Department of Environmental Science, Kongju National University, Chungcheongnamdo Kongju 314-701, Korea

[‡]Department of Environmental Education, Kongju National University, Chungcheongnamdo Kongju 314-701, Korea.

*E-mail: hshin@kongju.ac.kr

(Received April 1, 2015; Accepted April 23, 2015)

요 약. 하천수 중에 7가지의 농약류(2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 메소밀, 알디카프, MCPA, molinate, 카바릴, 카보퓨란)와 2가지의 합성원료(quinoline, 비스페놀-A)를 액체크로마토그래피 전자분무 이온화 질량분석법(liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry, LC-ESI-MS/MS)을 사용하여 분석하였다. 분석물질들은 고체상 추출법(solid-phase extraction, SPE)을 사용하여 추출하였다. 용리액은 질소가스로 농축하였다. 잔여물에 30% 메탄올 수용액 100 μ L를 재 용해시켜 0.2 μ m PTFE 실린지 필터로 거른 후 그 일부를 LC-ESI-MS/MS에 직접 주입하여 분석하였다. 확립된 조건에서 검정곡선은 0.997 이상의 상관계수를 갖는 직선성을 보였다. 정량한계는 0.002-0.011 μ g/L 이었고, 정밀도는 16.4% 이하였다. 또한 정확도는 84-107%의 범위를 보였고, 회수율은 56.2-98.6% 값을 나타내었다. 본 연구에서 개발한 분석법을 실제 하천수 분석에 적용하였다.

주제어: 농약, 합성원료, 하천수, 고체상 추출, 액체크로마토그래피 텐덤 질량분석법

ABSTRACT. A liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry method (LC-ESI-MS/MS) was used for determining seven pesticides (2,4-dichlorophenoxyacetic acid, methomyl, aldicarb, 2-methyl- 4-chlorophenoxy- acetic acid, molinate, carbaryl and carbofuran) and two synthetic materials (quinoline and bisphenol-A) in surface water. The analytes were extracted using solid-phase extraction (SPE). The eluate was concentrated by nitrogen gas. 100 microliters of 30% (v/v) methanol aqueous solution were used to dissolve the residue and an aliquot of the reconstituted solution was directly injected into LC-ESI-MS/MS after the filtration using 0.2 μ m polytetrafluoroethylene (PTFE) syringe filter. Under the established condition, the calibration curves of the analytes were linear with correlation coefficients of above 0.997. The quantification limit was 0.002-0.011 μ g/L and the relative standard deviations were less than 16.4%. In addition, accuracy was in the range of 84-107% and the recoveries were values between 56.2 and 98.6%. In this study, the developed method was applied to the analysis of real surface water samples.

Key words: Pesticide, Synthetic material, Surface water, Solid phase extraction, Liquid chromatography-tandem mass spectrometry

서 론

농약류에는 유기인계(organophosphorous), 유기염소계(organochlorine), 카바메이트계(carbamate), 피레스로이드계(pyrethroid), 클로로니코티닐계(clothianidin), 페녹시계(phenoxy), 아닐린계(aniline) 등 다양한 종류가 있으며, 살충제(insecticide), 살균제(germicide), 제초제(herbicide), 생

장조정제(growth regulator), 유인제(attracting agent), 기피제(repellent), 전착제(spreader) 등으로 쓰이고 있다.¹ 본 연구에서는 국내에 유통되었거나 유통되고 있는 농약 중 출하량² 및 독성³⁻¹³을 고려하여 살충제인 메소밀, 알디카프, 카바릴, 카보퓨란과 제초제인 2-methyl-2,4-dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D), 4-chlorophenoxy-acetic acid(MCPA), molinate를 분석항목으로 선택하였다. 이와 같이 다양한 효능을 보이는

많은 농약들이 동물대상의 연구에서 발암성, 생식독성, 만성신경독성, 면역독성과 같은 만성 건강장애에 대한 충분한 근거를 보고하고 있고, 이러한 만성 건강영향은 사람에서도 기능장애나 암 등의 만성질환이 발생 가능하다는 점에서 중요성이 있다.³ 따라서 농약 노출에 대한 전반적인 실태조사와 관리가 지속적으로 이루어져야 하며, 합성 원료인 quinoline과 비스페놀-A의 경우 각종 산업단지 등에서 널리 쓰이고 있으므로 이들에 대한 하천수 내 관리도 필요하다.

현재 2,4-D는 논 제초제로 주로 사용하고 있고, 인간에 대한 독성으로 경구, 경피, 흡입 경로에 따른 신경독성 등이 언급되고 있으며,⁴ 인체 발암가능성 물질 2B로 분류되었다.⁵ 메소밀은 맹독성 살충제로, 쥐의 급성 경구독성 LD₅₀(암컷)가 30 mg/kg이다.⁶ 알디카프는 살충제로, 포유동물에 대한 급성독성은 매우 강하여 쥐에 대한 급성 경구독성 LD₅₀가 0.9 mg/kg이다.⁷ 그리고, 인체에 많은 양에 노출되면 시력 저하, 메스꺼움, 두통 등을 일으키고, 호흡 체계를 마비시킬 수 있다.⁸ MCPA는 호르몬형 선택성 제초제로 쥐에 대한 급성경구독성 LD₅₀가 700~1,330 mg/kg이고, 노출 시 빈혈, 근육약화 위장 장애, 간 손상 등이 보고되었다.⁹ Molinate는 논 제초제로, 수생생물에 강한 독성을 나타내고, 갑상선 기관의 독성작용이 보고되었으며, 구역질, 설사, 복통, 발열, 결막염 등을 유발할 수 있다.¹⁰ 카바릴은 접촉살충제로서 인간에게 발암가능성 있는 물질이며, 쥐에 대한 경구독성은 250~850 mg/kg이다. 카보퓨란은 살충제로, 쥐에 대한 급성 경구독성 LD₅₀는 8~14 mg/kg, 개에 대한 급성 경구독성 LD₅₀는 19 mg/kg으로 높은 독성을 보이며, 신경독성이 있다.¹¹ 합성원료의 경우, quinoline은 생산 산업간 중간체로 발생되고 급성 흡입노출은 눈, 코, 목을 자극하고, 두통, 현기증 등을 일으킬 수 있으며, 만성섭취 시 간 손상이 의심된다. 미국 EPA에서 발암물질 그룹C로 분류하였다.¹² 또한 비스페놀-A는 플라스틱 제조 및 산화 방지제의 원료 등으로 사용되고 내분비계장애물질로 적은 양에서도 신경 발달에 문제를 일으킬 수 있으며, 급성노출시, 피부, 눈, 점막, 상부기도에 자극성이 있다.¹³

최근 연구에서는 하천수 안의 농약류를 검출하기 위한 다양한 전처리 과정 및 기기분석법이 시도되고 있다. 전처리 과정으로 회전 디스크 흡착 추출법(rotating disk sorptive extraction, RDSE),¹⁴ 고체상 미량추출법(solid phase microextraction, SPME),^{15,20} 고체상 추출법(solid phase extraction, SPE),^{15,18,20,21,23,24,26,32} 단일 방울 미량추출법(single-drop microextraction, SDME),¹⁶ 직접 담금 고체상 미량추출법(direct immersion, DI)-SPME,^{17,19} 직접 주입법(direct injection, DI),²² 교반 막대 흡착 추출법(stir bar sorptive extraction, SBSE),²⁵ 액액 미량추출법(liquid-liquid microextraction, LLME),²⁷ 액체

상 미량추출법-분산 액액 추출법(liquid phase microextraction-dispersive liquid-liquid microextraction, LPME-DLLME),²⁸ 초음파 이용 에멀전화(ultrasound-assisted emulsification, USAE),²⁹ 헤드 스페이스 고체상 미량추출법(headspace-SPME, HS-SPME),³¹ 직접 주입법(directly injection, DI)³³ 등이 있다.

그리고, 고감도 기기분석을 위해서 기체 크로마토그래피 질량분석법(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)¹⁴⁻¹⁹ 또는 액체 크로마토그래피 질량분석법(liquid chromatography mass spectrometry or tandem mass spectrometry, LC-MS or LC-MS/MS)²⁰⁻²⁶을 주로 사용하고 있고, 이 외에도 GC-불꽃 이온화 검출기(GC-flame ionisation detector, GC-FID),²⁷ GC-불꽃 광도 검출기(GC-flame photometric detector, GC-FPD),²⁸ GC-전자포획 검출기(GC-electron capture detector, GC-ECD),²⁹⁻³¹ LC-다이오드 배열 검출기(LC-diode array detector, LC-DAD),³² 이온 크로마토그래피-형광 검출기(ion chromatography-fluorescence detector, IC-FLD)³³ 등을 활용하여 분석하였다.

하천수 내 극미량의 분석물질을 검출하기 위해서는 높은 농축계수와 효과적인 방해물질 제거과정 등의 고감도 분석기술이 필요하다. 그래서, 미국 환경부(USEPA) method²⁴⁻²⁶ 등 여러 연구문헌 조사를 통한 농약류 분석법을 토대로 합성 원료도 동시에 분석할 수 있는 최적의 SPE-LC-MS/MS법을 개발하였다. 이 분석법으로 농약류 7종 및 합성원료 2종 각각에 대해 극미량까지 분석 가능한 낮은 정량한계뿐 아니라 신뢰도 높은 정량관리 결과를 얻었으며, 하천수 10개 지점에 적용하여 분석을 실시하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 용매는 Merck(Darmsadt, Germany)의 잔류농약 분석용 시약을 이용하였고, 내부표준물질(internal standard, IS)을 포함한 각종 표준물질은 Sigma-Aldrich(Taufkirchen, Germany)의 고농도 표준용액을 희석하여 사용하였다. 분석용 메탄올과 아세트나이트릴은 Burdick & Jackson(Muskegon, Michigan, USA)의 시약을 사용하였다. 암모늄 아세테이트는 Sigma-Aldrich, 개미산(formic acid)과 염산은 Junsei(Tokyo, Japan)의 분석용 시약을 사용하였다. 정제수는 초순수 장치 milli-Q(millipore corp., milford, MA, USA)를 사용하여 정제하였으며, HLB(hydrophilic lipophilic balance)와 MCX (mixed-mode cation exchange) cartridge는 Waters(Milford, MA, USA)의 Oasis[®] 시로 추출용 6 cc 제품을 사용하였다. 거름종이와 실린지 필터는 Advantec(Tokyo, Japan)사 제품을 사용하였고, 모든 초자 기구는 세제, 증류수, 아세톤, 메탄올로 연속하여 세척한 후 350 °C에서 4

시간 이상 가열한 후 오염이 없는 곳에서 방냉한 것을 사용하였다.

시료채취

시료는 인근 하천인 금강의 10개 지점에서 채수하였다. 시료용기는 미리 세척·건조한 Environmental Sampling Supply(San Leandro, CA, USA)사 제품의 테플론 마개가 있는 1L 시료채취용 갈색유리용기로서 유기물이 용출되지 않음을 증명하는 인증서를 포함하고 있다. 채수한 시료는 4°C 온도를 유지하기 위해 현장에서 얼음을 넣은 아이스 박스에 보관하였으며, 채수한 시료는 실험실로 이송하여 분석 전까지 냉장 보관하였다.

농약류 7종 동시분석을 위한 전처리 과정

0.45 μm 거름종이를 사용하여 거른 후 시료 500 mL를 6N 염산으로 pH 2.0으로 조절 후 내부표준물질(카보퓨란-d3)을 첨가하였다. HLB 카트리지를 진공감압장치(vacuum manifold)에 장착한 후 증류수 4 mL와 메탄올 4 mL를 흘려주고 다시 증류수 4 mL, pH 2로 조절된 증류수 5 mL를 차례로 통과시켜 준비하였다. 그리고 HLB 카트리지에 시료를 10 mL/min의 속도로 통과시켰다. 시료가 통과된 HLB 카트리지를 건조시킨 다음 메탄올 6 mL로 용리시켰다. 이 용리액을 질소 농축기를 사용하여 100 μL까지 농축시킨 다음 30% 메탄올 100 μL로 재 용해하여 0.2 μm 실린지 필터로 여과시킨 후 2 mL 바이알에 옮겨 LC-MS/MS로 분석하였다.

합성원료 2종 동시분석을 위한 전처리 과정

0.45 μm 거름종이를 사용하여 거른 후 시료 500 mL를 NaHCO₃:K₂CO₃ (2:1) 완충용액을 사용해 pH 10으로 조절 한 다음 내부표준물질(quinoline-d7, 비스페놀-A-d16)을 첨가 하였다. MCX 카트리지를 진공감압장치(vacuum manifold)에

장착한 후 증류수 4 mL와 메탄올 4 mL를 흘려주고 다시 증류수 4 mL, pH 10으로 조절한 증류수 5 mL를 차례로 통과시켜 준비하였다. 그리고 MCX 카트리지에 시료를 10 mL/min의 속도로 통과시켰다. 시료가 통과된 MCX 카트리지를 건조시킨 다음 메탄올 6 mL로 용리시켰다. 이 용리액을 질소농축기를 사용하여 100 μL까지 농축 시킨 다음 30% 메탄올 100 μL로 재 용해하여 0.2 μm 실린지 필터로 여과시킨 후 2 mL 바이알에 옮겨 LC-MS/MS로 분석하였다.

LC-MS/MS 분석

LC-MS/MS는 Agilent(Palo Alto, CA, USA) 1200 series인 LC와 Agilent 6460 series인 triple quadrupole instrument를 사용하였고, ESI 모드로 분석하였다. 컬럼은 50 mm × 2.1 mm, 1.8 μm pore size의 Agilent사 Eclipse Plus C18을 사용하였으며, 이동상(mobile phase)의 유속(flow rate)은 0.2 mL/min으로 일정하게 유지하였다. 이동상 A는 농약 분석 시 0.1% 개미산(formic acid, 이동상 A1), 합성원료 분석 시 10 mM 암모늄 아세테이트(이동상 A2)를 선택하였다. 이동상 B로는 아세토나이트릴을 사용하였고, 이동상 구배 조건은 분석시작 시 이동상 B를 0%로 하고, 1분 후 5%, 10.5분에는 100%, 11분에는 100%, 12분에는 0%가 되도록 설정하였다(Table 1). 정성 및 정량분석을 위한 다중반응 모니터링(multiple reaction monitoring, MRM)은 Table 2와 같다.

결과 및 고찰

방법검출한계 및 정량한계

검출한계(the low limit of detection, LOD) 및 정량한계(the limit of quantitation, LOQ)는 증류수가 아닌 매질효과를 고려한 분석물질이 검출되지 않은 하천수를 이용하여 0.005

Table 1. LC-MS/MS conditions of pesticides and synthetic materials

Parameters	Conditions
Column	Eclipse plus C18 column, 2.1 mm i.d., 50 mm Length, 1.8 μm particle size
Mobile phase	A1 : 0.1% Formic acid (for the pesticide analysis) A2 : 10 mM Ammonium acetate (for the synthetic material analysis) B : Acetonitrile
Gradient	Time (min) 0 1 5 10.5 11 12 Solvent B (%) 0 5 40 100 100 0
Column flow rate	0.2 mL/min
Injection volume	10 μL
Column temperature	40 °C
Ionization mode	Positive ion electrospray, Negative ion electrospray
Gas temperature	350 °C
Gas flow	10 L/min (nitrogen)
Nebulizer	35 psi

Table 2. LC-MS/MS MRM conditions

Compounds	Polarity	Fragment voltage (V)	Precursor ion (m/z)	Quantitation ion (m/z) (collision energy, eV)	Confirm ion (m/z) (collision energy, eV)		
Aldicarb	Positive	70	116.0	89.1 (3)	70.1 (3)	61.1 (9)	116.1 (5)
Methomyl	Positive	50	163.0	88.0 (3)	106.0 (3)	65.1 (1)	58.1 (25)
Molinate	Positive	80	188.1	126.0 (7)	55.1 (27)	83.1 (13)	98.1 (15)
MCPA	Negative	70	199.0	141.0 (5)	199.0 (3)	104.9 (30)	-
Carbaryl	Positive	60	202.0	145.0 (3)	127.0 (25)	91.1 (50)	77.1 (50)
2,4-D	Negative	80	219.1	160.9 (5)	125.1 (21)	89.2 (23)	219.1 (5)
Carbofuran	Positive	80	222.1	165.0 (5)	123.0 (19)	222.1 (5)	77.1 (45)
Quinoline	Positive	120	130.0	77.0 (35)	51.1 (21)	103.0 (55)	-
Bisphenol-A	Negative	100	227.1	212.1 (11)	133.0 (25)	93.1 (35)	227.1 (17)

또는 0.01 µg/L가 되도록 분석물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고, 각 시료를 실험절차와 동일하게 추출하여 표준편차를 얻은 후, 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계, 10을 곱한 값을 정량한계로 계산하였다. 위에서 구한 농도가 실제 시료에서 검출될 수 있는지를 검증하기 위해 분석물질이 검출되지 않은 하천수를 이용하여 위에서 구한 정량한계로 첨가한 후 실험절차와 동일하게 추출하여 검출하였을 때 signal/noise(S/N)비가 3배 이상인지 확인하였다. 농약류의 LOD와 LOQ 분석결과, 메소밀은 각각 0.0008 µg/L, 0.003 µg/L이었다. Molinate는 0.002 µg/L, 0.007 µg/L 이었고, MCPA는 0.002 µg/L, 0.006 µg/L 이었다. 또한 카바릴과 알디카프는 똑같이 0.001 µg/L, 0.004 µg/L 이었고, 2,4-D는 0.003 µg/L, 0.009 µg/L 이었다. 가장 낮은 LOD과 LOQ 값을 보인 카보퓨란은 각각 0.0006 µg/L, 0.002 µg/L 이었다. 합성 원료류의 LOD와 LOQ 분석결과, quinoline은 0.004 µg/L, 0.011 µg/L 이었고, 비스페놀-A는 0.003 µg/L와 0.009 µg/L 이었다.

검정곡선과 직선성

검정곡선 작성 및 검증은 정량범위 내의 5개 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선 결정계수(r^2)가 0.98 이상이어야 하며 결정 계수가 허용범위를 벗어나면 재 작

성 하도록 하였다. 농약류의 검정곡선과 직선성 분석결과, Table 3과 같이 검출되는 농도범위 내에서 모든 검정곡선의 직선성(r^2)이 0.997 이상으로 좋은 결과를 나타내었다.

정밀도와 정확도

정밀도(precision)와 정확도(accuracy)는 분석물질이 검출되지 않은 하천수에 방법검출한계의 3~100배 정도의 농도수준이 되도록 표준물질을 동일하게 첨가한 시료(농약류의 경우 0.01과 0.05 µg/L, 합성원료의 경우 0.1과 0.5 µg/L)를 5개씩 준비하고 시험 분석절차와 동일하게 진행하여 구하였다. 농약류의 경우, 2.4~16.4%의 정밀도와 83.5~110.0%의 정확도를 보였다. 합성원료의 경우는 4.7~8.4%의 정밀도와 84.0~107.0%의 정확도를 보였다(Table 4).

회수율

회수율(recovery)은 분석물질이 검출되지 않은 하천수에 방법검출한계의 3~100배 정도의 농도수준이 되도록 표준물질을 동일하게 첨가한 시료(농약류의 경우 0.01과 0.05 µg/L, 합성원료의 경우 0.1과 0.5 µg/L)를 5개씩 준비하고 시험 분석절차와 동일하게 진행하였다. 그 다음 시험 분석절차를 거치지 않고 같은 표준물질의 양을 첨가한 다음 그것만 직접 분석한 것과 비교하여 백분율을 구하였다. 농

Table 3. The LOD, LOQ and linear equation results for the analysis of seven pesticides and two synthetic materials in surface water

Compounds	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	Linear equation	r^2
Aldicarb	0.001	0.004	$y = 4.233x - 0.0293$	0.9972
Methomyl	0.0008	0.003	$y = 12.49x - 0.1148$	0.9971
Molinate	0.002	0.007	$y = 20.25x - 0.119$	0.9986
MCPA	0.002	0.006	$y = 6.102x - 0.062$	0.9994
Carbaryl	0.001	0.004	$y = 24.71x - 0.2904$	0.9970
2,4-D	0.003	0.009	$y = 4.106x - 0.0065$	0.9990
Carbofuran	0.0006	0.002	$y = 49.49x - 0.2585$	0.9988
Quinoline	0.004	0.011	$y = 1.071x - 0.0011$	0.9998
Bisphenol-A	0.003	0.009	$y = 1.911x - 0.011$	0.9999

Table 4. Intra-day laboratory precision and accuracy results for the analysis of analytes in surface water (n=5)

Compounds	Unit	Spiked conc.	Mean \pm SD	Precision (%)	Accuracy (%)
Aldicarb	$\mu\text{g/L}$	0.01	0.008 \pm 0.001	9.22	83.5
		0.05	0.045 \pm 0.004	9.16	90.7
Methomyl	$\mu\text{g/L}$	0.01	0.010 \pm 0.001	13.5	101
		0.05	0.055 \pm 0.003	4.49	110
Molinate	$\mu\text{g/L}$	0.01	0.010 \pm 0.001	9.30	95.9
		0.05	0.044 \pm 0.007	16.4	87.0
MCPA	$\mu\text{g/L}$	0.01	0.009 \pm 0.001	12.7	87.2
		0.05	0.054 \pm 0.004	7.35	108
Carbaryl	$\mu\text{g/L}$	0.01	0.011 \pm 0.001	7.82	107
		0.05	0.054 \pm 0.005	9.03	108
2,4-D	$\mu\text{g/L}$	0.01	0.009 \pm 0.001	11.2	89.7
		0.05	0.052 \pm 0.005	8.87	104
Carbofuran	$\mu\text{g/L}$	0.01	0.010 \pm 0.003	2.60	99.7
		0.05	0.051 \pm 0.001	2.35	102
Quinoline	$\mu\text{g/L}$	0.10	0.099 \pm 0.006	6.17	98.7
		0.50	0.418 \pm 0.035	8.44	84.0
Bisphenol-A	$\mu\text{g/L}$	0.10	0.086 \pm 0.006	6.94	85.6
		0.50	0.537 \pm 0.025	4.71	107

Table 5. Recovery test results for the analysis of seven pesticides and two synthetic materials in surface water (n=5)

Compounds	Unit	Spiked conc.	Mean recovery \pm SD (RSD%)
Aldicarb	$\mu\text{g/L}$	0.01	64.5 \pm 3.9 (6.0)
		0.05	65.8 \pm 3.2 (4.9)
Methomyl	$\mu\text{g/L}$	0.01	98.6 \pm 14.3 (14.5)
		0.05	84.3 \pm 7.4 (8.8)
Molinate	$\mu\text{g/L}$	0.01	68.8 \pm 13.5 (19.6)
		0.05	62.7 \pm 7.1 (11.3)
MCPA	$\mu\text{g/L}$	0.01	94.0 \pm 14.3 (15.2)
		0.05	85.1 \pm 8.1 (9.5)
Carbaryl	$\mu\text{g/L}$	0.01	57.8 \pm 7.6 (13.1)
		0.05	66.0 \pm 6.7 (10.1)
2,4-D	$\mu\text{g/L}$	0.01	88.5 \pm 14.0 (15.9)
		0.05	86.0 \pm 11.6 (13.4)
Carbofuran	$\mu\text{g/L}$	0.01	89.4 \pm 4.5 (5.0)
		0.05	85.1 \pm 3.2 (3.8)
Quinoline	$\mu\text{g/L}$	0.10	76.7 \pm 6.2 (8.0)
		0.50	56.2 \pm 3.9 (7.0)
Bisphenol-A	$\mu\text{g/L}$	0.10	69.0 \pm 11.0 (15.9)
		0.50	63.8 \pm 2.5 (3.9)

약류의 경우, 57.8~98.6%의 평균 회수율과 3.8~19.6의 상대표준편차(%)를 보였다. 합성원료의 경우는 56.2~76.7%의 평균 회수율과 3.9~15.9의 상대표준편차(%)를 보였다 (Table 5).

하천수 분석결과

하천수 총 10지점에 대한 시료를 채취하여 SPE-LC-MS/MS로 분석한 결과, 농약류인 알디카프와 카바릴은 전 지점에서 모두 검출되지 않았다. 농약류에서 메소밀의 경우, 0.012 $\mu\text{g/L}$ (평균 0.003 $\mu\text{g/L}$) 농도로 검출되었고, 검출

빈도는 10%였으며, molinate의 경우, 0.008~0.009 $\mu\text{g/L}$ (평균 0.005 $\mu\text{g/L}$) 농도범위로 검출되었고, 검출빈도는 20%였다. 그리고 MCPA의 경우, 0.007~0.073 $\mu\text{g/L}$ (평균 0.029 $\mu\text{g/L}$) 농도범위로 검출되었고, 검출빈도는 90%였으며, 2,4-D의 경우, 0.010~0.101 $\mu\text{g/L}$ (평균 0.031 $\mu\text{g/L}$) 농도범위로 검출되었고, 검출빈도는 70%였다. 또한 카보퓨란의 경우는 0.023~0.465 $\mu\text{g/L}$ (평균 0.191 $\mu\text{g/L}$) 농도범위로 검출되었고, 검출빈도는 90%였다. 합성원료에서 quinoline의 경우, 0.013 $\mu\text{g/L}$ (평균 0.006 $\mu\text{g/L}$) 농도범위로 검출되었고, 검출빈도는 10%였으며, 비스페놀-A의 경우, 0.013~0.189 $\mu\text{g/L}$

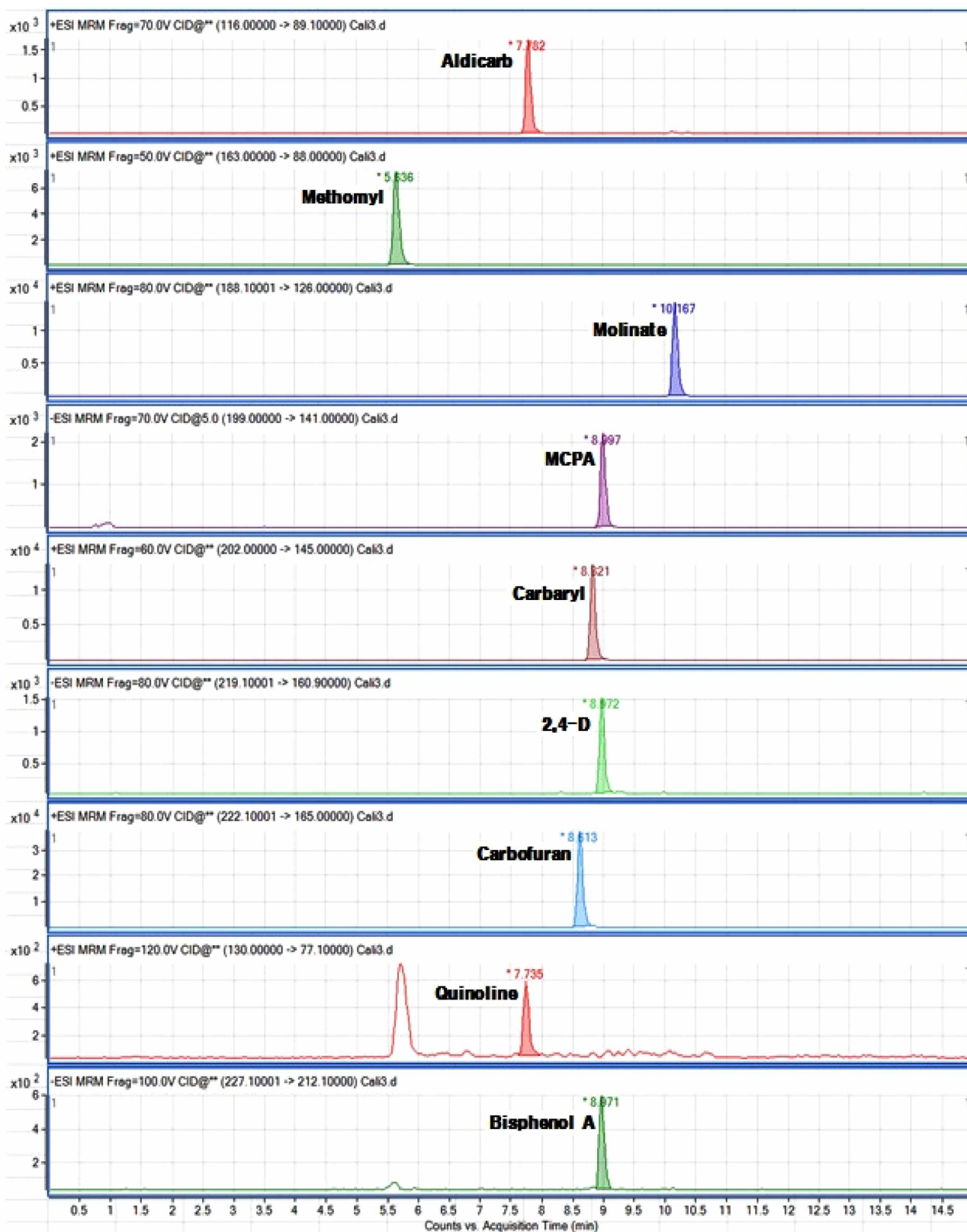


Figure 1. LC-MS/MS chromatogram of the extract from surface water sample spiked in the concentration of 100 µg/L (aldicarb: 7.782 min, methomyl: 5.636 min, molinate: 10.167 min, MCPA: 8.997 min, carbaryl: 8.821 min, 2,4-D: 8.972 min, carbofuran: 8.613 min, quinoline: 7.735 min, bisphenol A: 8.971 min).

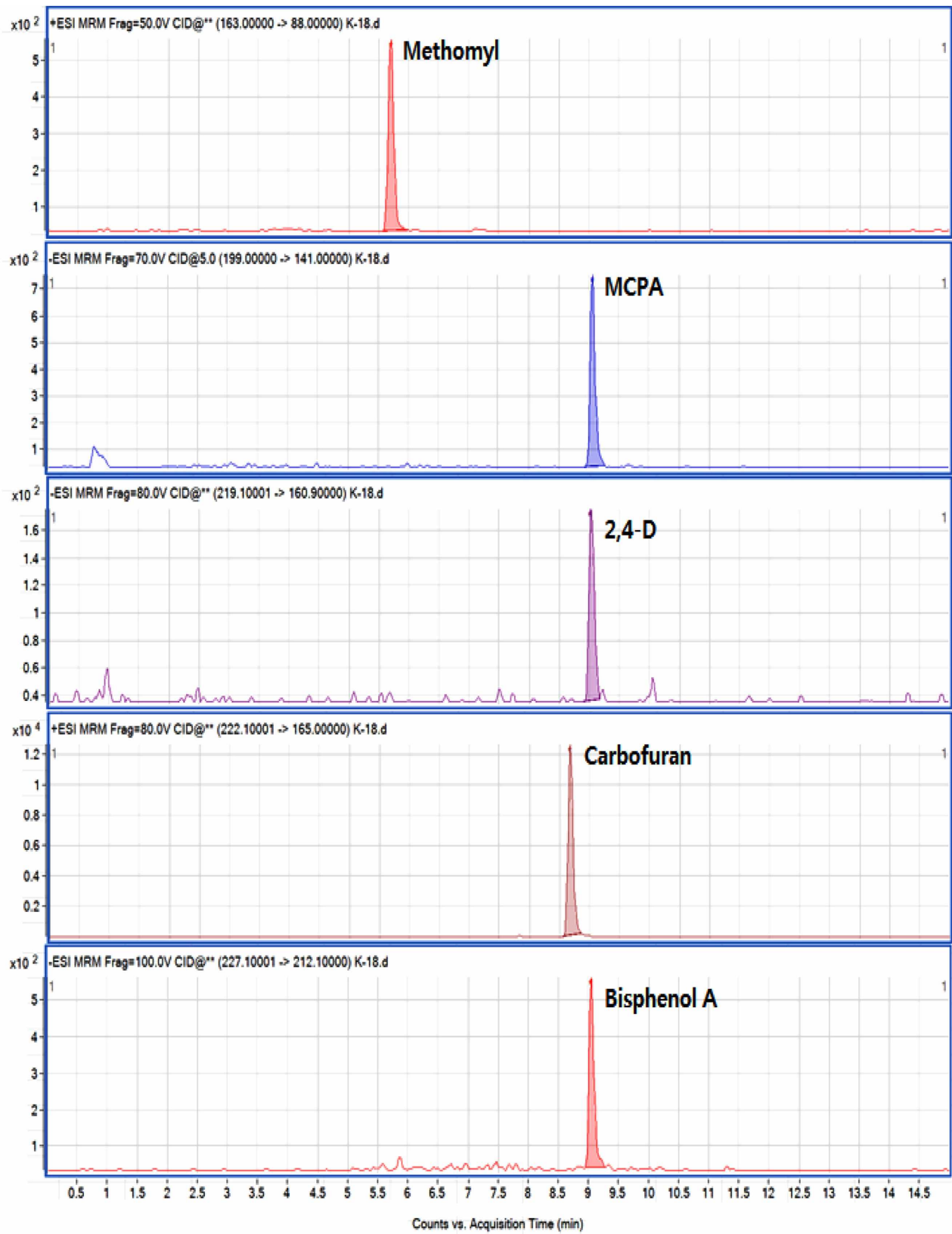


Figure 2. LC-MS/MS chromatograms from Gim-Je (sampling site) quantified in concentration of 0.012 $\mu\text{g/L}$ (methomyl), 0.035 $\mu\text{g/L}$ (MCPA), 0.015 $\mu\text{g/L}$ (2,4-D), 0.100 $\mu\text{g/L}$ (carbofuran) and 0.189 $\mu\text{g/L}$ (bisphenol A).

(평균 0.050 µg/L) 농도범위로 검출되었고, 검출빈도는 90%였다. 표준물질을 첨가한 후와 10개의 채취지점 중 한 지점에서의 검출된 분석항목에 대한 크로마토그램을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

결 론

본 연구에서는 하천수 내 농약류 및 합성원료를 극미량까지 분석할 수 있는 고감도 SPE-LC-MS/MS 동시 분석법을 개발하였다. 이 분석법으로 농약류인 카보퓨란의 경우 정량한계 0.002 µg/L까지 달성하였으며, 정량한계 수준에서의 각 분석물질들의 피크의 S/N비가 10배 이상으로 명확하였다. 높은 농축계수를 가지며 방해물질의 효과적인 제거가 용이한 SPE 전처리를 통한 정도관리로 신뢰성을 확인하였으며, 정량에 활용되는 검정곡선은 실제 하천수를 이용하여기 때문에 매질의 영향을 반영한 분석결과를 얻을 수 있게 되었다. 하천수 10개 지점의 분석결과, 농약류인 카보퓨란, MCPA, 2,4-D, molinate, 메소밀 등 5개 항목과 합성원료인 quinoline과 비스페놀-A 등 2개 항목을 검출하였다. 본 연구의 분석법은 하천수 모니터링에서 신뢰도 높은 분석방법으로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

- Korean Crop Protection Association. *Pesticide Guide*: Korean Crop Protection Association: Seoul, Korea, 2012.
- Korean Crop Protection Association. *Annual Report of the Pesticides*: Korean Crop Protection Association: Seoul, Korea, 2012.
- Kwon, Y. J.; Kang, T. S.; Kim, K. R.; Lee, K. S.; Ju, Y. S.; Song, J. C. *Korean J. of Rural Med.* **2004**, 29(2), 265.
- US EPA, *Reregistration Eligibility Decision for 2,4-D* 2005 (http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/REDS/24d_red.pdf).
- IARC, *Monographs Supplement 7* 1987 (<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/suppl7/Suppl7-48.pdf>).
- US EPA, *Reregistration Eligibility Decision for Methomyl* 1998 (<http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/REDS/0028red.pdf>).
- US EPA, *Reregistration Eligibility Decision for Aldicarb* 2007 (http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/REDS/aldicarb_red.pdf).
- US EPA, *Illegal Pesticide Products* 2012 (<http://www.epa.gov/pesticides/health/illegalproducts/#pet>).
- USDA, *EXTOXNET (Extension Toxicology Network)* 1993 (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/haloxyp-methylparathion/mcpa-ext.html#6>).
- USDA, *EXTOXNET (Extension Toxicology Network)* 1996 (<http://extoxnet.orst.edu/pips/molinate.htm>).
- NPIC, *Carbaryl (General Fact Sheet) 2003* (<http://npic.orst.edu/factsheets/carbgen.pdf>).
- US EPA, *Quinoline-Hazard summary* 2000 (<http://www.epa.gov/airtoxics/hlthef/quinolin.html#ref4>).
- Korea Food and Drug Administration. *Hazardous material series*: Korea Food and Drug Administration: Osong, Korea, 2010.
- Giordano, A.; Richter, P.; Ahumada, I. *Talanta* **2011**, 85, 2425.
- Bonanse, R. I.; Ame, M. V.; Wunderlin, D. A. *Chemosphere* **2013**, 90, 1860.
- Pinheiro, A. S.; Rocha, G. O.; Andrade, J. B. *Microchem. J.* **2011**, 99, 303.
- Tankiewicz, M.; Morrison b, C.; Biziuk, M. *Talanta* **2013**, 107, 1.
- Quintana, J.; Martí, I.; Ventura, F. J. *J. Chromatogr. A* **2001**, 938, 3.
- Filho, A. M.; Santos, F. N.; Pereira, P. A. P. *Microchem. J.* **2010**, 96, 139.
- Shi, Z.; Hu, J.; Li, Q.; Zhang, S.; Liang, Y.; Zhang, H. J. *J. Chromatogr. A* **2014**, 1355, 219.
- Xu, C.; Armstrong, D. W. *Analytica Chimica Acta* **2013**, 792, 1.
- Reemtsma, T.; Alder, L.; Banasiak, U. *J. Chromatogr. A* **2013**, 1271, 95.
- Corcia, A. D.; Nazzari, M.; Rao, R.; Samperi, R.; Sebastiani, E. *J. Chromatogr. A* **2000**, 878, 87.
- Gervais, G.; Brosillon, S.; Laplanche, A.; Helen, C. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1202, 163.
- Assoumani, A.; Margoum, C.; Chataing, S.; Guillemain, C.; Coquery, M. *J. Chromatogr. A* **2014**, 1333, 1.
- Dujaković, N.; Grujić, S.; Radišić, M.; Vasiljević, T.; Laušević, M. *Analytica Chimica Acta* **2010**, 678, 63.
- Farajzadeh, M. A.; Khoshmaram, L. *Food. Chem.* **2013**, 141, 1881.
- Xiong, J.; Hu, B. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1193, 7.
- Su, Y. S.; Jen, J. F. *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217, 5043.
- Boussahel, R.; Bouland, S.; Moussaoui, K. M.; Baudu, M.; Montiel, A. *Wat. Res.* **2002**, 36, 1909.
- Dong, C.; Zeng, Z.; Yang, M. *Wat. Res.* **2005**, 39, 4204.
- Llasera, M. P. G.; Lez, M. B. *Wat. Res.* **2001**, 35(8), 1933.
- Subhani, Q.; Huang, Z. P.; Zhu, Z. Y.; Liu, L. Y.; Zhu, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, 25, 415.
- US EPA, *Method 1699* 2007 (http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2008_01_03_methods_method_1699.pdf).
- US EPA, *Method 508.1* 1995 (http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_11_06_methods_method_508_1-2.pdf).
- US EPA, *Method 507* 1989 (http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_11_06_methods_method_507.pdf).