

# Evaluation of pesticide residue analysis of dieldrin in soil using a high resolution gas chromatograph/mass spectrometer (HR-GC/MS)

Jae-Bok Hwang\*, Tae-Seon Park

Crop Production and Physiology Division, National Institute of Crop Science, RDA, Hyeoksin-ro, Wanju-gun, Jeollabuk-do 55365, Korea

\*Corresponding author: [hjb0451@korea.kr](mailto:hjb0451@korea.kr)

## Abstract

The objective of this study was to evaluate the effectiveness of using HR-GC/MS for the rapid screening of dieldrin residues in soils. Persistent organic pollutants (POPs) of organochlorine pesticides such as dieldrin, were analyzed in sedimentary rock and granite rock collected from greenhouses, Niigata, Japan. Dieldrin remains in Japanese farming soils, more than 40 years after their use as insecticides was prohibited. The averages in soil moisture ranged from 2.79% to 7.20% in soils derived from sedimentary rock and from 25.59% to 31.40% in soils derived from granite rock. Mean concentrations of dieldrin residues in sedimentary rock and granite rock were 39.7 ng g<sup>-1</sup> and 40.51 ng g<sup>-1</sup>, respectively. Dieldrin residue was detected at a slightly higher concentration in granite rock than sedimentary rock samples. There was no consistency between the two soils or between surface and subsurface soils. The coefficients of variation of the two soils were 10.6% and 8.7%, respectively. These results suggest that our high-resolution mass spectrometry detector (HR-GC/MS) is effective at analyzing residual organochlorine pesticides in soil. In order to increase the precision and sensitivity for chemical analysis of POPs, high-resolution gas chromatography coupled with a HR-GC/MS is highly recommended.

**Keywords:** dieldrin, HR-GC/MS, persistent organic pollutants (POPs), residue, soil

## Introduction

작물이 성장하는데 필요한 양분을 보충해 주고, 수확량에 피해를 주는 병해충을 방제하는 것이 필수불가결 하다. 농경지 등에 살포한 농약의 대부분은 토양에서 낙하하여 토양 중에서 이동과 확산하면서 서서히 분해되면서 소실된다. 영농기술의 개선에 따라 살충제의 판매가 증가하여 왔으며, 이에 따라 환경 중 행적, 그리고 환경 및 농산물중 잔류실태 자료를 분석하였다(Lee, 1991). 우리나라는 식품 중 잔류농약의 안전성 확보를 위하여 1988년 유기염소계 7종 등 농약성분 17종에 농산물 418종으로 설정하였다(Chung et al., 2011). 이러한 물질은 토양 중에서 용이하게 분해하지 않기 때문에 사용이 금지된 후에도 농경지 토양에 잔류하고 있다. 특히 과거 40년간의 유기염소계 농약의 물질지수를 분석한 결과 농경지 토양에서 90% 이상이 휘발, 유출, 그리고



## OPEN ACCESS

**Citation:** Hwang JB, Park TS. 2016. Evaluation of pesticide residue analysis of dieldrin in soil using a high resolution gas chromatograph/mass spectrometer (HR-GC/MS). Korean Journal of Agricultural Science 43:634-640.

**DOI:** <https://doi.org/10.7744/kjoas.20160066>

**Editor:** Kee Woong Park, Chungnam National University, Korea

**Received:** February 25, 2016

**Revised:** November 2, 2016

**Accepted:** November 2, 2016

**Copyright:** ©2016 Korean Journal of Agricultural Science.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

분해되었으나 나머지 10%에 대해 토양에서의 소실이 둔화되어 잔류되어 있는 토양이 있다고 하였다(Seike, 2009). 농약은 의도적으로 환경 중에 방출시키는 물질이고, 화학합성 농약의 경우, 살포부터 환경 중에서 분해까지의 과정에 대해 영향을 평가할 필요가 있다(Saika, 2011). 이러한 난분해성 물질의 농경지 토양에서 반감기는 5년에서 20년 정도이고, 이후 서서히 감소하는 것으로 알려져 있다. 일본의 경우 Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS) 법과 Liquid Chromatography/Mass Spectrometry (LC-MS) 분석법을 이용하여 500종류의 농약 성분을 분석하고 있다(Matsuoka et al., 2011). POPs들은 대부분 유기염소계 화합물로서 살충제, 제초제로 사용되는 농약들은 대부분 용점이 100°C 정도이나 부산물로 다이옥신 및 퓨란류는 용점이 300°C 이상으로 높다. 또한 물에 대한 용해도가 대단히 낮다. 이러한 잔류성 유기오염 물질(POPs, Persistent Organic Pollutants)은 선진국에서만 국한된 것이 아니라 전 세계적 문제로 인식되면서 유엔환경계획이나 경제개발협력기구 등의 국제기구에서 환경오염 물질의 안전한 관리를 위해 모든 국가가 공통적으로 사용할 수 있는 시험방법 및 관리방안을 모색하고 있다(Song et al., 2008). 정확하고 재현성 있는 잔류분석법은 잔류농약에 대한 농산물의 안전성 평가를 위한 필수적인 도구이며, 특히 국가공정 분석법의 확립은 잔류 수준의 조사 및 평가뿐만 아니라 농약 안전사용을 위한 잔류관리 측면에서도 매우 중요한 연구과제라 하였다(Lee et al., 2010). 분석법의 적합성 여부를 위해 토양 시료에서 각국 및 국제기구 등에서의 회수율 및 변이계수의 기준은 EU와 FAO는 각각 70 - 120%와 20% 이내, 우리나라의 경우 70 - 130%, 20% 이내, 미국 FDA는 회수율 값이 80 - 110%로 설정되어 있다고 하였다(Lee et al. 2005). 일부 유기화학물질 중에는 분해가 늦기 때문에 농경지 토양 중에 장기간 잔류하고, 작물 및 지하수질에 대한 오염원이 되고 있다. Dieldrin은 사용이 중지되었지만 Drin류가 토양에 잔류되어 일본에서 오이에 검출되어 토양개량제로 활성탄을 이용하여 경감하고 있는 실정이다(Eun et al., 2009). 이러한 잔류성 유기오염물질(Persistent organic pollutants, POPs)은 분석감도가 낮아 검출한계 이하를 나타내어서 환경잔류 실태파악에 어려움이 있었으나 고분해능 GC/MS를 이용하여 효과적으로 측정할 수 있는 기술을 확립하였다(Eun et al., 2005). 본 시험은 이러한 고분해능 분석기를 이용하여 토양의 종류 및 토양의 표토와 심토간에 Dieldrin의 잔류농도를 파악하여 기초자료로 활용코자 하였다.

## Materials and Methods

POPs물질 중에 Dieldrin의 물리화학적 특성은 녹는점이 175 - 176°C의 백색 결정이다(Table 1). 난분해성이며 생물농축성 및 장거리 이동성을 가진 유기염소계 농약인 Dieldrin이 일본의 오이 재배농가에서 기준치 보다 높게 검출된 하우스 토양을 화강암(화산회토로 유기질 6% 함유) 모재에서 표토와 심토에서 각각 5반복, 그리고 퇴적암(모래 토양으로 유기질 1% 함유) 모재에서 표토와 심토에서 각각 8반복씩 채집하였다. 시료는 건조후 2 mm 체로 쳐서 갈색병에 보존하였다. 채집한 토양 시료 5 g씩을 110°C, 24시간 건조하여 수분량과 수분률을 조사하였다. 마쇄 균질화한 시료 30 g을 헥산으로 세척하고 속슬레(soxhlet)에 토양시료가 담긴 냉각관이 장착하여 16시간 동안 가열환류 조건에서 추출하여 추출액과 순수 물과 헥산으로 분배하여 수용성 물질을 제거한 후 정제하였다(Kim et al., 2007). 용매추출은 ASE 200 A accelerated solvent extractor로 남은 용액에 아세톤으로 10 mL까지 기압 300 hPa, 물온도 50°C, 냉각수 20°C조건에서 감압농축(rotavapor R-114)하여 시험관에 저온 보관하였다. 정제는 Dioxin과 hexane을 1:3 용액으로 varian mega bond elut FL 컬럼으로 정제하였다. 측정은 <sup>13</sup>C 표지 표준물질로 고분해능 질량분석기 HR-GC/MS (Micromass사 Autospec-ULTIMA, 분해능: 10000 이상)에 의해 다성분고감도 분석법을 적용하여 정량하였다(Table 2). 본 분석의 정도관리(QA, QC)는 Table 3와 같이 이루어졌다(Beceiro et al., 2007; Kim et al., 2007). 모든 항목에서 타 분석법과 비교하였을 때 상당히 양호한 결과를 얻을 수 있었다. Becerio et al. (2007)에 의한 고상마이크로추출법(SPME)은 근년 잔류유기오염물질을 측정하는 간이분석법의 하나로 전처리가 간편하고 분석신뢰도를 향상시킬 수 있는 방법으로 많은 연구자들의 관심을 받고 있는 분석법이다. 본 연구에서 적용한 분석법과도 정도관리를 비교함으로써 본 분석법의 효과를 평가할 수 있었다. 단 Kim et al. (2007)에 의해 발표된 보고에 의하면 정량한계(LOQ)는 보고되지 않아 검출한계(MDL)만 비교하였다.

**Table 1.** Physicochemical characteristics of dieldrin among POPs.

Classification	Appearance	Boiling point (°C)	Solubility in water (mg L <sup>-1</sup> )	LD <sub>50</sub> rats oral administration (mg kg <sup>-1</sup> )	ACGIH TLV (mg m <sup>-3</sup> )	TDI WHO (mg kg <sup>-1</sup> )
Insecticide	White crystal	175 - 176	0.186 (25 - 29°C)	4,660	0.25	0.0001

**Table 2.** HR-GC/MS conditions for analysis of dieldrin.

GC	Column	ENV-8MS, 60 m × 0.25 mm I.d., film thickness 0.25 μm
	Carrier Gas	Helium
	Mode	Constant Flow
	Maximum oven T.	360.00
	Equilibrium Time	0.00
	Initial Temp. (°C)	120.00
	Injection mode	1 μL splitless injection
	Initial Pressure (kpa)	1.00
	Purge Pressure (kpa)	45.00
	Purge Time (min.)	1.00
HRMS	Ionization	Micromass Auto-Spec Ultima
	Ion Source Temp.	Electrospray Ionization (EI)
	Transfer line T.	240°C
	Ionisation energy	280°C
	Filament current	45 eV
	Resolution	0.7 mA > 10.000 (10% valley definition)

**Table 3.** The comparison of MDL and LOQ using SPME-GC/MS and HR-GC/MS.

Compounds	SPME-GC/MS <sup>y</sup>		HRMS <sup>z</sup>
	MDL (ng g <sup>-1</sup> )	LOQ (ng g <sup>-1</sup> )	MDL (ng g <sup>-1</sup> )
HCB	0.01	0.029	0.002
Aldrin	0.025	0.075	0.001
Dieldrin	0.027	0.081	0.01
Endrin	0.029	0.087	0.002

<sup>y</sup>Beceiro et al. (2007)<sup>z</sup>Kim et al. (2007)

## Results and Discussion

퇴적암 토양(유기물 1%)의 Dieldrin 잔류분석에서 퇴적암 토양의 시료를 표토와 심토로 구분하여 각각 8반복 채취하여 수분량 및 수분률을 보면(Table 4), 퇴적암 토양 표토의 수분량은 0.14 g - 0.36 g으로 분포하였으며 심토는 0.80 g - 1.03 g으로 분포하였다. 또 토양 표토의 수분률은 2.8% - 7.2% 이었으며 심토의 수분률은 16.0% - 20.5% 이었다. 한편, 화강암 토양(유기물 6%)을 표토와 심토로 구분하여 각각 5반복 채취하여 수분량 및 수분률은 Table 5과 같다. 화강암 토양 표토의 수분량은 1.30 g - 1.57 g 분포하였으며 심토는 1.78 g - 1.92 g 이었다. 토양의 수분률은 표토에서 26.0% - 31.4%이었으며 토양 심토의 수분률은 35.6% - 38.4% 이었다. 토양 종류별로 보면, 수분량과 수분률

은 퇴적암의 표토가 각각 0.19 g, 3.8%, 심토가 0.92 g, 18.4%이었으며, 화강암 토양(유기물 6%)의 표토가 1.47 g, 29.3%, 심토가 1.85 g, 36.95%로 유기물 함량이 낮은 퇴적암 토양(1%)이 각각 낮았고, 표토와 심토에서의 수분량과 수분률은 모두 표토 토양이 낮았다.

**Table 4.** Water contents of soil in sedimentary rock.

Sample	Repetition	Before dry soil weight (A) (g)	After dry soil weight (B) (g)	A - B (g)	Water rate (%)
Surface soil	1	5.00	4.78	0.22	4.40
	2	5.01	4.82	0.19	3.79
	3	5.02	4.88	0.14	2.79
	4	5.02	4.84	0.18	3.59
	5	5.01	4.87	0.14	2.79
	6	5.02	4.85	0.17	3.39
	7	5.02	4.88	0.14	2.79
	8	5.00	4.64	0.36	7.20
	Mean	5.01	4.82	0.19	3.84
Sub soil	1	5.02	4.10	0.92	18.33
	2	5.02	4.04	0.98	19.52
	3	5.00	4.08	0.92	18.40
	4	5.01	4.12	0.89	17.76
	5	5.00	4.20	0.80	16.00
	6	5.02	4.09	0.93	18.53
	7	5.01	4.09	0.92	18.36
	8	5.02	3.99	1.03	20.52
	Mean	5.01	4.09	0.92	18.44

**Table 5.** Water contents of soil in granite rock.

Sample	Repetition	Before dry soil weight (A) (g)	After dry soil weight (B) (g)	A - B (g)	Water rate (%)
Surface soil	1	5.01	3.71	1.30	25.95
	2	5.00	3.48	1.52	30.40
	3	5.00	3.43	1.57	31.40
	4	5.00	3.54	1.46	29.20
	5	5.01	3.53	1.48	29.54
	Mean	5.00	3.53	1.47	29.30
Sub soil	1	5.01	3.15	1.86	37.13
	2	5.00	3.08	1.92	38.40
	3	5.00	3.13	1.87	37.40
	4	5.00	3.19	1.81	36.20
	5	5.00	3.22	1.78	35.60
	Mean	5.00	3.15	1.85	36.95

퇴적암 토양의 반복별 잔류농도의 평균과 표준편차는 Fig. 1과 2와 같다. 퇴적암 토양에서 Dieldrin의 잔류 농도는 64.20 - 21.87 ng g<sup>-1</sup> 범위이었으며 평균 잔류농도는 39.71 ng g<sup>-1</sup>이었다. 유기물 1% 함유하고 있는 퇴적암 토양의 표토와 심토별로는 표토 토양의 잔류 농도는 40.76 ng g<sup>-1</sup>, 심토 토양은 38.87 ng g<sup>-1</sup>로 표토 토양에서 잔류 농도가 다소 높았다. 표준편차는 10.6%로 분석되었다. 한편, 유기물 6% 함유하고 있는 화강암 토양의 Dieldrin의 잔류 농도는

54.98 - 22.52 ng g<sup>-1</sup> 범위에었으며 평균 잔류 농도는 40.51 ng g<sup>-1</sup>이었다. 화강암 토양의 표토에서의 잔류농도는 37.52 ng g<sup>-1</sup>, 심토는 43.50 ng g<sup>-1</sup>로 화강암에서는 심토가 다소 높았다. 우리나라 밭토양 59지점에서 조사한 결과에서는 Dieldrin의 농도가 10 ng g<sup>-1</sup>이었다(Park et al., 1982)고 보고하였는데 일본의 오이잔류가 검출된 포장에서는 이보다 높게 검출되었다. 표준편차는 퇴적암과 화강암에서 각각 10.6%, 8.7%로 국내기준 및 국제식품규격위원회(Codex)의 잔류분석법 기준(Guidelines on Good Laboratory Practice in Residue Analysis, CAC/GL 40-1993, Rev.1-2003)에 따라 잔류분석법 상대표준편차(≤ 20%기준)에 부합하였다(Kwon et al., 2012). Dieldrin의 토양중 반감기는 6개월 이상으로 분류되었고, 국내에서 사용되는 살충제들은 과거의 잔류성 유기염소계 살충제에 비하여 토양중 반감기가 매우 짧은 편이며 이에 따라 긴 잔류성으로 인한 환경오염의 가능성이 상당히 낮다고 하였다(Lee, 1991). 유기물 함량이 낮은 퇴적암 토양과 유기물 함량이 높은 화강암 두 토양간에 5회, 8회 반복에서 각각 평균 잔류농도가 39.71 ng g<sup>-1</sup> 과 40.51 ng g<sup>-1</sup>으로 차이가 없었으나 반복별로 유기물 함량이 높았던 화강암 토양의 잔류에서 표준편차가 다소 낮은 경향이였다. 토양에 처리된 농약으로부터 무기화되어 방출되는 CO<sub>2</sub>의 양은 토양의 특성, 숙성여부 및 작물 재배 유무에 따라 영향을 받는다고 하였다(Kyung et al., 2004). 일반적으로 토양중 유기물 함량은 미생물의 활력과 정비례 관계가 있고, 농약의 분해지연 효과가 있는 흡착성과도 정의 관계가 있으므로 유기물에 의한 토양중 농약의 분해속도를 연구할 때는 결과의 해석에 세심한 주의가 필요하다고 하였다(Oh et al., 1984). 그러나 컬럼의 종류에 의한 분석에서는 고체상추출과 LC-MS/MS 이용에 의한 체초제 잔류분석에서 HLB 컬럼과 PS-2컬럼은 분석대상 화합물의 분배계수와 용해도에 따라 차이가 있었다고 하였다(Hwang et al., 2009). Fig. 3은 퇴적암 토양과 화강암 토양에 대한 Dieldrin의 크로마토그램을 보면, Drin류로 Aldrin, Dieldrin, 그리고 Endrin 중에서 Dieldrin만이 검출되었다.

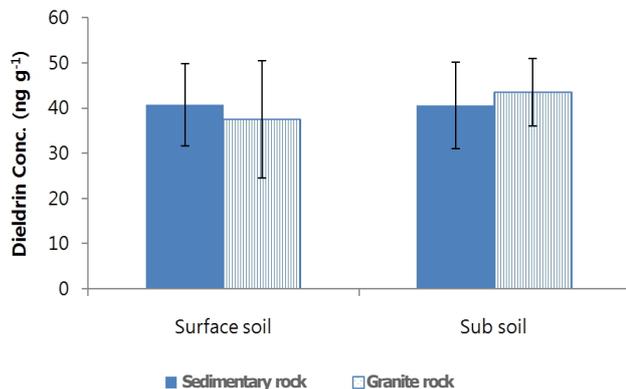


Fig. 1. Concentration of dieldrin residue of surface and sub soil in Sedimentary rock and Granite rock.

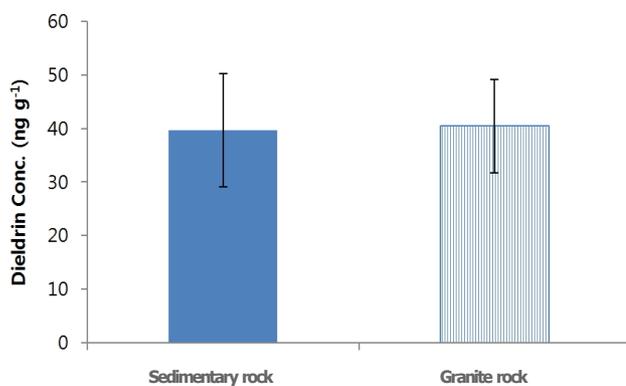
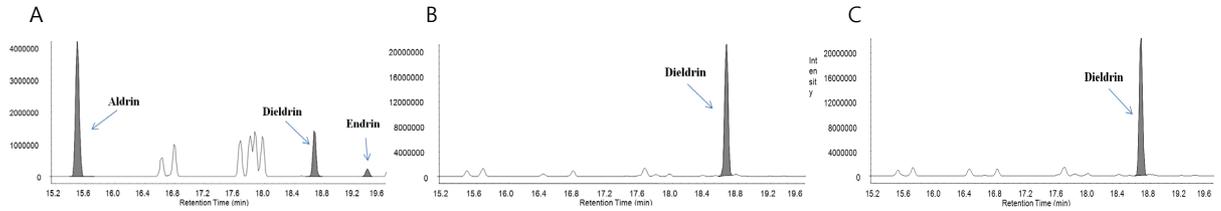


Fig. 2. Concentration of dieldrin residue of soil in Sedimentary rock (Coefficient of variation 10.6%) and Granite rock (C.V.; 8.7%).



**Fig. 3.** HPLC chromatogram of dieldrin residue of soil in sedimentary rock and granite rock. A (standard), B (sedimentary), C (granite).

## Conclusion

유기물 함량에 따른 토양종류 및 토양의 깊이별 Dieldrin의 잔류분석을 위해 다성분 고감도 HR-GC/MS를 이용하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 토양 종류별 수분량과 수분률은 퇴적암의 표토가 0.19 g, 3.8%, 심토가 0.92 g, 18.4% 이었으며, 화강암의 표토가 1.47 g, 29.3%, 심토가 1.85 g, 36.95%로 유기물 함량이 낮은 퇴적암 토양이 각각 낮았고, 표토와 심토에서의 수분량과 수분률은 모두 표토 토양이 낮았다. 유기물 함량이 높은 퇴적암 토양에서 표토는 Dieldrin의 잔류 농도는  $40.76 \text{ ng g}^{-1}$ , 심토는  $38.87 \text{ ng g}^{-1}$ 로 이었으며, 유기물 함량이 낮은 화강암 토양에서 표토의 Dieldrin의 잔류농도는  $37.52 \text{ ng g}^{-1}$ , 심토는  $43.50 \text{ ng g}^{-1}$ 로 상당히 양호하게 정량할 수 있었다. 유기물 함량이 높았던 화강암 토양에서 잔류농도가 표준편차는 8.7%로 유기물 함량이 낮았던 퇴적암 토양의 잔류농도의 표준편차 10.6%로 두 토양 모두 잔류분석법 기준에 부합하는 결과를 얻었다.

## Acknowledgements

This research was supported by a project from the cooperative research program for Agricultural Science and Technology Development (Project No. PJ01130702) of the RDA.

## References

- Beceiro GE, Concha GE, Guimaraes A, Goncalves C, Muniategui LS, Apendurada MF. 2007. Optimisation and validation of a solid-phase microextraction method for simultaneous determination of different types of pesticides in water by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1141:165-173.
- Chung HW, Ha YG, Im MH, Shin JE, Do JA, Oh JH, Cho JH, Kwon SH. 2011. Establishment of 22 pesticide MRLs in agricultural products based on risk assessment. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 30:166-172. [in Korean]
- Eun HS, Fukui H, Izumi E, Baba K. 2009. Soil amendment with water-soluble activated carbon sheet for reducing dieldrin uptake by cucumbers. *Journal of Pesticide Science* 34:117. [in Japanese]
- Eun HS, Sekino T, Watanabe E, Baba K, Arai T, Endo S. 2005. Development of crops uptake control materials for dieldrin. *Journal of Pesticide Science* 30:127. [in Japanese]
- Hwang JB, Iwafune T, Yogo Y, Lee YH, Park CY, Park ST. 2009. Determination of herbicide residues in water sample using solid-phase extraction and tandem LC-MS/MS. *Korean Journal of Weed Science* 29:96-103. [in Korean]
- Kim YS, Eun HS, Katase T, Fujiwara H. 2007. Vertical distributions of persistent organic pollutants (POPs) caused from organochlorine pesticides in an sediment core taken from Ariake Bay, Japan. *Chemosphere* 67:456-463.
- Kwon HY, Kim CS, Park BJ, Kim IH, Hong SM, Son KA, Jin YD, Lee JB, Im GJ, Kim DH. 2012. Development of analytical method for

- picoxystrobin in agricultural commodities using GC/ECD and GC/MS. *Korean Journal of Environmental Agriculture*. 31:146-151. [in Korean]
- Kyung KS, Lee BM, Lee JK. 2004. Behavior of the soil residues of the fungicide hexaconazole in a rice plants-grown microecosystem. *The Korean Journal of Pesticide Science* 8:198-209. [in Korean]
- Lee SJ, Hwang YS, Kim YH, Kwon CH, Do JA, Im MH, Lee YD, Chung MG. 2010. Determination of captan, folpet, captafol and chlorothalonil residues in agricultural commodities using GC-ECD/MSG. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 29:165-175. [in Korean]
- Lee SM, Kim SS, Park DS, Hur JH. 2005. Mobility of pesticides in different soil textures and gravel contents under soil column. *The Korean Journal of Pesticide Science* 9:330-337. [in Korean]
- Lee YD. 1991. Insecticide Residues in the Environment: Occurrence, assessment and reduction. *Korean Journal of Applied Entomology* 30:294-320. [in Korean]
- Matsuoka T, Akiyama Y and Mitsuhashi T. 2011. Application of multi-residue analytical method for determination of 496 pesticides in frozen gyoza dumplings by GC-MS and LC-MS. *Japanese Journal of Pesticide Science* 36:486-491.
- Oh BY, Ryang HS. 1984. Effect of water, organic matter, and lime on degradation of herbicide in soil. *Korean Journal of Weed Science* 4:154-162. [in Korean]
- Park CK, Ma YS. 1982. Organochlorine pesticide residues in agricultural soils. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 1:1-13. [in Korean]
- Saika O. 2011. Ecotoxicological studies for environmental risk assessments of agrochemicals and GLP. *Japanese Journal of Pesticide Science* 36:549-552.
- Seike N. 2009. Elucidation of fate and development of risk reduction technology for POPs in agro-environment. National Institute for Agro-Environmental Sciences. [in Japanese]
- Song KB, Kwon MH, Kang YR, Shin SK. 2008. Current status of persistent organic pollutants (POPs) management and analysis. *The Korean Society of Environmental Toxicology*:29-30. [in Korean]