

SPME-GCMS를 이용한 먹는물 중 유기인계 농약 분석

No. SSK-GCMS-2401

Analysis of Organophosphorus Pesticides in Drinking Water using Solid Phase Microextract-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

■ 서론

유기인계 농약(Organophosphorus pesticides, OPs)은 유기인화합물을 기반으로 한 농약으로 시중에 사용되고 있는 농약 중 가장 많은 종류를 차지한다. 일반적으로 농작물의 해충을 방제하기 위해 널리 사용되며, 채소나 과일에서 잔류물로 많이 발견된다. 사람에게는 섭취 및 접촉에 의해 신경계에 교란을 줄 수 있기 때문에 두통, 어지러움, 메스꺼움 및 경련 등을 유발하거나 심한 경우 사망에 이를 수 있는 유독물질이다. 이러한 잔류 농약의 부작용 때문에 국내에서는 농산물 외에 지표수, 폐수, 먹는물 및 샘플 등의 수질환경분야에서도 유기인계농약 잔류허용기준을 운영하고 있다. 국내 먹는물수질공정시험기준의 경우, 기존에는 용매추출-기체크로마토그래피법을 이용하여 관리하고 있었으나, 용매추출 전처리 시 과량의 용매 사용과 더불어 복잡한 추출 과정이 필요로 하여 시간이 많이 소요되는 단점을 갖고 있기 때문에, 국립환경과학원에서는 용매 추출 전처리를 거치지 않고, 보다 빠르고 편리하게 분석할 수 있는 '유기인계농약-고체상 미량추출-기체크로마토그래피-질량분석법(ES 05501.5)'을 2022년 7월에 개정 고시하였다^[1].

이에 본 뉴스레터에서는 먹는물수질공정시험기준의 유기인계농약 관리 항목인 다이아지논(Diazinon), 파라티온(Parathion), 페니트로티온(Phenitrothion) 3개 항목과 더불어 수질오염공정시험기준의 관리 항목인 펜토에이트(Phenthoate), 이피엔(EPN) 2개 항목을 포함하여 총 5개 항목에 대해서 SPME 자동 주입장치(AOC-6000 Plus)와 GCMS-QP2020 NX를 이용하여 유기인계 농약 분석에 대한 적합성을 검토하고자 한다.

■ 기기분석

유기인계 농약을 분석하기 위한 SPME-GCMS의 장비 구성은 그림 1과 같이 Shimadzu AOC-6000 Plus와 GCMS-QP2020 NX를 사용하였으며, SPME fiber는 100 µm PDMS, 컬럼은 SH-Rtx-5 (30 m x 0.25 mm I.D, 0.5 µm)를 사용하였다. 기기 분석을 위한 세부 조건은 표 1에 나타내었다.

표 1. SPME-GCMS 분석 조건

AOC-6000 Plus	
SPME fiber	: 100 µm PDMS
Incubation temp.	: 70 °C
Incubation time	: 5 min
Sample extract time	: 15 min
Sample desorb time	: 5 min
Agitation	: On
GCMS-QP2020 NX	
Analytical column	: SH-I-5 (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm)
Column temp.	: 70 °C (2 min) → 15 °C/min → 200 °C → 10 °C/min → 250 °C (3 min) → 10 °C/min → 350 °C (5 min)
Gas flow	: 1.5 mL/min
Injection mode	: Split
Split ratio	: 5:1
Injector temp.	: 250 °C
Ion source temp.	: 230 °C
Interface temp.	: 250 °C
	: SIM (m/z)
Acquisition Mode	Diazinon: 179, 137, Fenitrothion : 277, 125, Parathion : 109, 97, Phenthoate : 274, 125 EPN : 157, 141, TPP (IS) : 326, 325

■ 표준용액

유기인계농약 혼합표준물질은 AccuStandard사에서 제공되는 1,000 µg/mL 농도의 다이아지논, 파라티온, 페니트로티온, 펜토에이트 및 이피엔이 포함된 제품을 사용하였다. 내부 표준물질은 Sigma Aldrich사의 Triphenyl phosphate(TPP) 98%를 10 mL 부피플라스크에 10.2 mg을 칭량하여 넣어준 후, Acetone으로 용해하여 1,000 µg/mL의 농도로 준비하였다.



그림 1. AOC-6000 Plus + GCMS-QP2020 NX

■ 크로마토그램 및 검정곡선

5 종의 유기인계농약 성분에 대해 Acetone으로 희석하여 7 개의 혼합표준원액 (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10) µg/mL를 준비하였으며, 내부 표준용액 TPP는 1 µg/mL가 되도록 준비하였다. 그리고, 각 성분의 직선성을 확인하기 위해 헤드스페이스 바이알에 19.96 mL의 정제수를 넣은 후, 준비한 농도별 혼합표준원액과 내부 표준용액을 각각 20 µL씩 넣어 헤드스페이스 바이알을 밀봉하였다. 이렇게 준비된 표준용액의 농도는 각 성분별로 (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10) ng/mL, 내부 표준용액의 농도는 1 ng/mL가 된다. 검정곡선의 농도별 크로마토그램은 그림 2에 나타내었으며, 내부표준법으로 작성한 검정곡선의 직선성은 그림 3과 같다. 검정곡선의 결정계수(R²)는 5 개 성분, 다이아지논, 페니트로티온, 파라티온, 펜토에이트 및 이피엔에 대해서 0.998 이상으로 우수하게 나타났다.

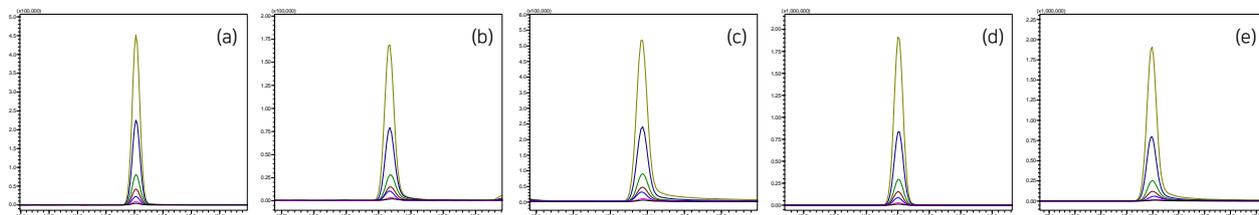


그림 2. 유기인계 농약의 농도별 크로마토그램 (a) 다이아지논, (b) 페니트로티온, (c) 파라티온, (d) 펜토에이트, (e) 이피엔

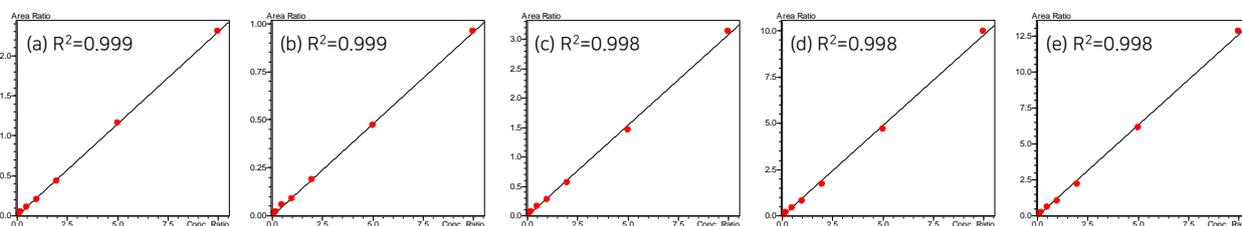


그림 3. 유기인계 농약의 검정곡선 (a) 다이아지논, (b) 페니트로티온, (c) 파라티온, (d) 펜토에이트, (e) 이피엔

■ 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계(이하, MDL) 및 정량한계(이하, LOQ)는 농도 0.5 ng/mL 표준용액 7개를 측정하여, 표준편차에 3.14를 곱한 값을 MDL, 10을 곱한 값을 LOQ로 나타내었다. 그 결과, 표 2에 나타난 것과 같이 성분에 따라 MDL은 (0.03 - 0.06) ng/mL 수준으로 나타났으며, LOQ는 (0.10 - 0.20) ng/mL 수준으로 나타났다.

표 2. 유기인계 농약의 방법검출한계 및 정량한계 (0.5 ng/mL, n=7)

No.	농도 (ng/mL)				
	다이아지논	페니트로티온	파라티온	펜토에이트	이피엔
1	0.46	0.51	0.48	0.4	0.41
2	0.47	0.51	0.47	0.41	0.47
3	0.45	0.5	0.46	0.4	0.45
4	0.46	0.49	0.46	0.39	0.45
5	0.46	0.47	0.45	0.39	0.45
6	0.47	0.51	0.47	0.41	0.46
7	0.44	0.5	0.46	0.38	0.43
평균	0.46	0.50	0.46	0.40	0.45
MDL (ng/mL)	0.03	0.05	0.03	0.03	0.06
LOQ (ng/mL)	0.11	0.15	0.10	0.11	0.20

■ 정확도 및 정밀도

정확도(Accuracy) 및 정밀도(Precision)는 정제수에 정량한계 농도의 10 배가 되도록 표준물질을 동일하게 첨가한 시료 4개 이상을 측정하여 평균값과 표준편차로 산출하였다.

정량한계 농도의 10 배인 5 ng/mL 농도의 시료를 4 개 준비하여 반복 측정한 결과, 표 3에서 보는 것과 같이 성분에 따라 정확도는 (87.6 - 108.2) % , 정밀도는 (2.2 - 4.9) %로 나타났다.

표 3. 유기인계 농약의 정확도 및 정밀도 (5 ng/mL, n=4)

No.	농도 (ng/mL)				
	다이아지논	페니트로티온	파라티온	펜토에이트	이피엔
1	4.74	4.84	4.57	4.32	4.57
2	4.95	4.83	4.58	4.56	4.84
3	4.60	4.70	4.79	4.04	4.58
4	4.98	5.07	4.73	4.32	4.83
평균	5.41	5.05	4.96	4.38	4.97
정확도 (%)	108.2	101.0	99.2	87.6	99.4
정밀도 (%)	3.3	3.0	2.2	4.9	3.0

■ 결론

이 뉴스레터는 '먹는물수질공정시험기준' 중 '유기인계농약-고체미량추출-기체크로마토그래피-질량분석법(ES 05501.3)'에 따라 Shimadzu AOC-6000 Plus 및 GCMS-QP2020 NX를 이용하여 유기인계 농약 5성분에 대해 직선성, 정확도, 정밀도, 검출한계 및 정량한계를 확인하였다. 대상 성분은 '먹는물수질공정시험기준'의 다이아지논, 파라티온, 페니트로티온 3 성분과 '수질오염공정시험기준'의 유기인 성분 중 펜토에이트, 이피엔 2 성분을 포함하여 총 5 성분을 대상으로 하였다.

분석 결과, 검정곡선의 결정계수 R²는 5 개의 대상 성분, 다이아지논, 파라티온, 페니트로티온, 펜토에이트 및 이피엔에 대해서 모두 0.998 이상으로 우수하게 나타났으며, 정량한계는 성분에 따라 (0.10 - 0.20) ng/mL 범위로 시험법 기준인 0.5 ng/mL 기준을 만족하는 것으로 나타났다. 또, 정확도는 (87.6 - 108.2) %, 정밀도는 (2.2 - 4.9) % 범위로 각각 시험법 기준인 (75 - 125) %, 25 % 이내를 만족하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과를 바탕으로 SPME fiber의 컨디셔닝부터 샘플 전처리, GC 주입까지 자동화로 이루어지는 시료주입장치인 Shimadzu AOC-6000 Plus 및 GCMS-QP2020 NX를 이용하면 유기인계 농약 분석을 보다 편리하게 수행하고 재현성 있는 결과도 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

■ 참고문헌

- [1] 국립환경과학원 고시 제2022-36호, 먹는물수질공정시험 기준 유기인계농약-고체상미량추출-기체크로마토그래피-질량분석법 (ES 05501.5)