

# 골프장 토양 및 잔디 시료 중 유기인 및 유기염소계 농약의 동시 분석

서 용 찬<sup>†</sup>

상지대학교 환경공학과

(2005년 11월 9일 접수, 2005년 12월 5일 채택)

## Simultaneous Determination of Organo-phosphorus and Organo-chlorinated Pesticides in Soil and Lawn Samples of Golf Courses

Yong Chan Seo<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Sangji University

**ABSTRACT** : Organo-chlorinated pesticides have been seldom measured in Korea because their use was banned for more than two decades. Nevertheless, the environmental persistency of these pesticides requires regular monitoring. Only organo-phosphorus pesticides are currently being monitored in Korea. Simultaneous determination of organo-chlorinated and organo-phosphorus pesticides was attempted using gas chromatography/mass spectrometer detector. Pressurized fluid extraction(PFE) was used in sample preparation. PFE showed equivalent extraction efficiency to traditional soxhlet extraction with less solvent use and less sample preparation time. Average recovery of spiked pesticides to soil and lawn samples was 62% ranging 52 to 154%. Method detection levels(MDLs) for these pesticides ranged from 3.4 to 10.5 µg/kg. Endosulfan, fenitrothion, and diazinon were found in the samples from 5 different golf courses out of 9 courses.

**Key Words** : Organo-phosphorus Pesticide, Organo-chlorinated Pesticide, Recovery, Duplicate, Method Detection Levels(MDLs)

**요약** : 유기염소계 농약은 약 20년 이상 사용이 금지되어 국내에서는 거의 분석이 수행되고 있지 않다. 유기염소계 농약의 환경 중에서 오래 잔류되어 지속적인 감시가 필요하나 유기인계 농약만이 현재 국내에서 조사되고 있다. 유기염소계와 유기인계 농약을 GC/MSD를 이용하여 동시 분석을 시도하였다. Pressurized fluid extraction(PFE) 방법을 이용하여 시료를 추출하였으며 PFE 방법은 짧은 추출 시간과 적은 용매에도 soxhlet 추출 방법과 유사한 효율을 나타냈다. 토양 및 잔디 시료에 대한 스파이크 시료의 회수율은 52~154% 범위로 평균값은 64%였다. 이 농약들에 대한 분석 검출 한계는 3.4~10.6 µg/kg이었고 조사된 9개의 골프장 중 5개에서 endosulfan, fenitrothion, diazinon이 검출되었다.

**주제어** : 유기염소계농약, 유기인계농약, 회수율, 이중시료, 분석검출한계

### 1. 서론

골프의 대중화로 인해 많은 골프장이 건설되고 있으며 이용객도 증가하고 있다. 골프장 건설로 인한 산림 훼손, 경관 파괴 등 여러 문제가 있으나 골프장의 가장 큰 문제는 농약 사용으로 인한 인간의 건강과 생태에 미치는 영향이라 볼 수 있다.<sup>1)</sup> 골프장에서는 잔디와 수목을 인공적으로 식재하여 관리하기 때문에 잔디와 조경수를 보호하기 위해 다량의 농약을 사용하며 이에 따라 농약에 의한 환경오염이 우려된다. 농약은 유효성분에 따라 유기수은계, 유기염소계, 유기인계, 카바메이트계, 벤지미다졸계, 합성 피레스로이드계, 트리아졸계 등으로 구분되며 오늘날 전 세계적으로 6만여 종의 농약이 상품화되어 유통되고 있다. 국내의 경우 2001년 현재 961개 품목에 2,108개의 농약이 등록되어 있다.<sup>2)</sup> 전국 골프

장은 2004년 기준 198개소로 1998년 120개소보다 65% 증가하였으며 지속적인 증가 추세에 있다.<sup>3)</sup> 농약 사용량도 1998년 149톤에서 2004년 229톤으로 54%가 증가하였다. 골프장 사용 농약 품목 수는 1998년 114개 품목에서 2004년 148개 품목이었고 이 외에도 사용을 규제하는 독성이 높은 농약을 사용하는 경우도 있다. Fig. 1은 골프장의 수, 농약 사용량, 농약 품목의 연도별 증가를 보여주고 있다. 농산물에 대해서는 농약 잔류 기준이 설정되어 실제적인 사용량의 규제가 실시되고 있으나, 골프장의 경우 농약 잔류 기준이 없어 사용량의 규제가 잘 이루어지지 않고 있으며 다만 고독성의 농약이 검출될 경우 과태료를 부과하고 있다.

기존의 잔류 농약 분석방법은 동일 계열 농약의 다성분 분석법으로 여러 계열의 농약을 분석하기 위해서는 각 계열별로 복잡한 전처리 과정이 필요하며 분석 조건이 달라 분석 칼럼이나 검출기의 종류가 달라져야 한다. 때때로 별도의 분석 장치가 필요할 경우가 있어 많은 분석 비용과 시간이 필요하다.

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: ycseo@sangji.ac.kr  
Tel: 033-730-0446

Fax: 033-730-0444

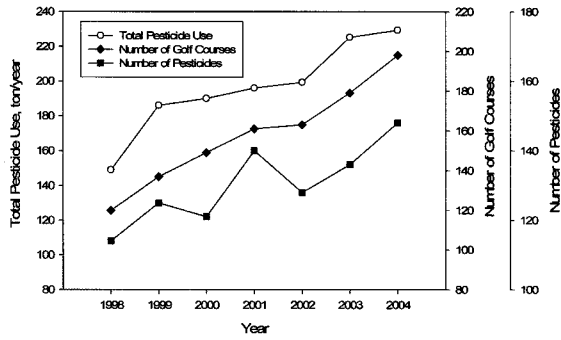


Fig. 1. Annual pesticide use in Korean golf courses.

국내에서 잔류성이 높은 유기염소계 농약은 약 20년 전부터 사용이 금지되어 현재 사용되고 있지 않기 때문에 유기염소계 농약의 분석방법이 공정시험법 등에 포함되어 있지 않으며 정기적인 모니터링이 이루어지지 않고 있다. 그러나 유기염소계 농약은 환경중의 잔류성이 높고 또 일부 골프장에서 사용할 가능성도 있어 지속적인 조사가 필요하다. 유기인계의 농약은 작물재배와 골프장 잔디 관리를 위해 많이 사용되며 환경부와 지방 자치단체 등에서 정기적으로 조사가 진행되고 있다. 따라서 향후 골프장 농약 모니터링을 위해 유기인계와 유기염소계의 농약을 동시에 분석할 필요가 있다.

본 연구에서는 골프장 토양 시료 중에서 여러 계열의 농약을 동시에 다성분 분석 즉, 유기염소계와 유기인계의 농약을 동시에 분석할 수 있도록 분석 방법을 시도해 보았다. 자동화된 시료 추출을 위해 최근 많이 사용되고 있는 pressurized fluid extraction(PFE) 방법<sup>4,5)</sup>을 이용하였고 농축과 적절한 정제 과정을 포함한 전처리 후 다성분 유기인계 및 유기염소계 농약의 동시 분석을 위해 gas chromatography/mass spectrometer detector(GC/MSD)를 이용하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시료채취

2000년 환경부의 골프장 잔류농약 조사에서 잔류농약이 검출되었던 강원도, 경기도내의 9개 골프장에 대해 2001년 6월 11~27일에 걸쳐 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 밀봉하여 분석 전까지 냉동 보관하였고 미국 EPA의 시료 채취와 보존 방법에 따라 7일 이내에 추출하여 40일 이내에 분석하였다. Table 1은 본 조사 기간 중 채취한 시료의 수와 종류를 나타낸 것이다.

#### 2.1.1. 토양

토양시료 채취기를 사용하였으며 우리나라 토양오염공정시험법의 시료채취 방법에 따라 모든 시료는 페어웨이와 퍼팅그린으로 구분하고 페어웨이는 가로, 세로 3등분하여 홀당 9 지점 이상을 나누어 채취하였다. 시료는 골프장의 코스 중 50% 이상 홀에서 시료를 1 kg 이상 채취하였고, 9홀씩 코스가 구분되어 있는 골프장은 각 코스별로 구분하여 채취하였으며 시료의 분석도 코스별로 구분하여 실시하였다. 퍼팅그린의

Table 1. Sample number and matrix

Date	Golf courses	Number of samples				Course name
		Soil		Lawn		
		Fairway	Green	Fairway	Green	
2001. 06. 18	G - 1	2	2	2	2	East, West
2001. 06. 19	G - 2	3	3	3	3	In, Out, West
2001. 06. 19	G - 3	3	3	3	3	East, West, South
2001. 06. 21	G - 4	1	1	1	1	
2001. 06. 22	G - 5	3	3	3	3	Mount, Lake, Public
2001. 06. 25	G - 6	1	1	1	1	
2001. 06. 26	G - 7	1	1	1	1	
2001. 06. 26	G - 8	1	1	1	1	
2001. 06. 27	G - 9	1	1	1	1	
Total	9	32		32		

시료는 퍼팅그린을 4등분하여 퍼팅그린의 5지점 이상의 시료를 채취하였다. 한 홀에 2개의 퍼팅그린이 있는 경우 두 곳 모두 시료를 채취하여 퍼팅그린 토양으로 합하여 분석하였다. 토양의 채취 깊이는 약 15 cm로 하부의 진흙층을 제거한 후 상부 5 cm 내외의 표토층을 전처리와 분석에 사용하였다. 채취한 토양 시료는 수분에 의해 토양이 변질되는 것을 방지하기 위해 실험 전까지 -15℃ 이하에서 냉동보관 하였다.

#### 2.1.2. 잔디

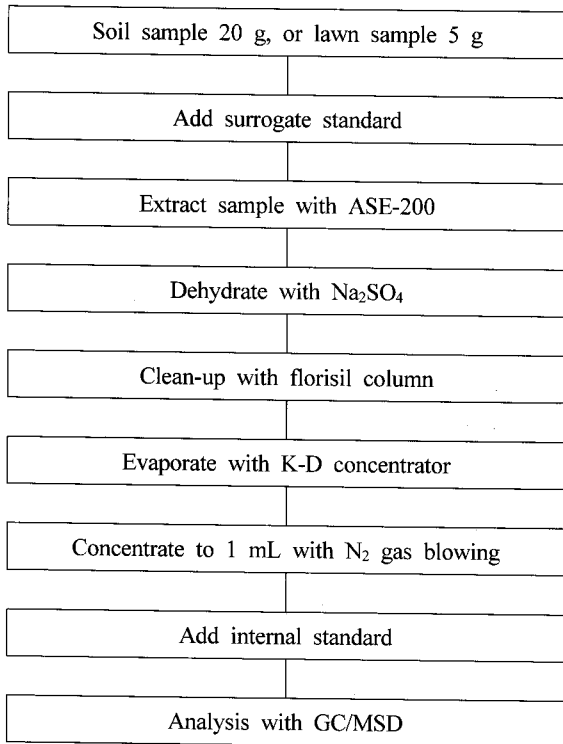
토양시료를 채취한 동일 지점에서 잔디시료를 채취하였으며 모든 시료는 페어웨이 잔디와 퍼팅그린 잔디로 구분하여 채취·분석하였다. 채취한 잔디시료는 변질을 막기 위해 밀봉하여 실험실로 운반하였다. 2개의 골프장에서 실험 분석에 필요한 회수를 시험용 시료를 위해 예초 잔디를 채취하였다. 채취한 잔디 시료는 수분에 의해 잔디가 부패되는 것을 방지하기 위해 실험 전까지 -15℃ 이하에서 냉동보관 하였다.

### 2.2. 시료의 전처리

토양시료는 잔디와 잔디뿌리를 제거한 후 2 mm의 체를 통과시킨 것을 분석에 사용하였다. 잔디시료는 시료채취 당시 비가 왔던 2개 골프장의 시료는 실내에서 실온으로 12시간 풍건한 후 다른 모든 잔디시료와 같이 탈이온수와 용매를 이용해 세척한 가위로 뿌리를 제거하고 잔디를 잘게 자른 후 혼합하여 분석에 사용하였다. 시료는 실내에서 풍건하였고 전처리 방법은 EPA Method 3545A<sup>6)</sup>에 따른 가압용매 추출(PFE) 방법으로 가속 용매 추출기(Accelerated Solvent Extractor, Dionex ASE 200)를 사용하였고 Table 2는 ASE의 운전 조건을 보여준다. Fig. 2는 시료의 전처리 과정의 흐름을 보여준다. ASE 장치로 추출한 후 sodium sulfate를 이용해 수분을 제거하였고 florisisil column을 이용하여 방해물질을 제거하였으며 최종 부피를 1 mL로 맞추었다. 분석에 사용한 모든 물은 탈이온수(Millipore, Milli-Q)를 사용하였고 초자의 세척과 시료의 추출, 정제, 표준액의 회석에 사용한 모든 유기용매는 J. T. Baker사의 잔류 농약급(residue

**Table 2.** Running parameters of ASE-200

Accelerated solvent extractor condition	
Solvent	Acetone/dichloromethane(1 : 1)
Oven temperature	100 °C
Pressure	1,500 psi
Static time	5 min
Flush volume	60% of the cell volume
Nitrogen purge	60 sec at 150 psi
Static cycle	1



**Fig. 2.** Flow chart of soil and lawn sample preparation for organo-phosphorus and organo-chlorinated pesticides.

pesticide grade) 용매를 사용하였다. 유기용액 내의 잔여 수 분제거를 위해 무수황산나트륨(pesticide grade, Waco)을 사용하였고 정제과정에서 입자 크기가 60~100 mesh인 Florisil (HPLC grade, Aldrich)을 550°C에서 2시간 가열하여 활성화시킨 후 desiccator에서 방냉 보관하였다가 내경 1.0 cm, 길이 50 cm의 자체 제작한 컬럼에 충전하여 정제과정에 사용하였다. 분석결과의 확인과 추출과정의 정도관리를 위한 surrogate standard로 2,4,5,6-Tetrachloro-m-xylene(2,4,5,6-TCMX : EPA 8080/8270 Pesticide Surrogate, Supelco)을 사용하였다. 기기의 확인과 분석결과의 보정을 위한 내부표준용액(internal standard)으로 naphthalene-d<sub>8</sub>, phenanthrene-d<sub>10</sub>, chrysene-d<sub>12</sub>(EPA 8270 internal standard, Supelco)를 사용하였다.

**2.3. GC/MS 분석**

유기인 · 유기염소계 농약의 정성 및 정량분석은 선택성과

감도가 좋은 선택형 검출기가 부착된 GC를 사용한다. 유기인계 농약류는 FPD 검출기를 일반적으로 사용하고, 유기염소계 농약류는 할로젠족화합물에 선택성이 뛰어난 ECD 검출기를 사용한다. GC/FPD, GC/ECD 등의 분석기기는 단일 계열-다성분 농약 분석에 적합하지만 다계열-다성분 농약을 동시 분석할 수 없다. 이에 비해 GC/MS는 한 번의 시료 주입으로 체류 시간과 피크 면적에 의한 정성·정량이 가능할 뿐만 아니라 mass spectrum 분석을 통한 유기화합물의 확인이 가능하다. 특히 미량 유기화합물의 분석에 사용되는 GC/MS는 각 물질의 고유한 파편 이온을 선택한 selective ion monitoring(SIM) mode로 정량함으로써 보다 정확한 분석결과를 얻을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 GC/MS SIM mode를 이용하여 잔류농약을 분석하였다.

준비된 시료는 gas chromatograph/mass spectrometer(Varian CP-3800 GC/Saturn 2000 MS)를 사용하였으며 Table 3은 사용된 GC의 분석조건을 보여준다. 분석 대상 농약은 비교적 독성이 높은 유기인계 농약 5종과 유기염소계 농약 2종으로 Accustandard사로부터 표준용액을 구입하여 사용하였다(Table 4). 각 표준물질과 target compound 분석의 선택성과 감도를 높이기 위해 selective ion monitoring(SIM) 방법을 이용하였으며 Table 5는 MS의 분석조건을 Table 6은 분석에 사용된 선택이온들을 보여준다.

**Table 3.** GC/MS operating condition for pesticide analysis

GC model	CP-3800, Varian		
Column	CP-Sil8 CB Low Bleed/MS (30 m×0.25 mm×1.2 μm), Varian		
	Temperature (°C)	Rate (°C/min)	Holding time (min)
Oven temp.	30		
	190	10	2
	202	2	2
	220	4	2
	300	20	2
Injection temp.	250 °C		
Transfer line temp.	200 °C		
Carrier gas	Helium		
Column flow	0.8 mL/min		
Injection type	Programmed Splitless(0.75 min)		

**Table 4.** Target compounds - golf course pesticides

Class	Compound	Molecular formula
Organo-phosphorus	Parathion	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub> PS
	Fenitrothion	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS
	Diazinon	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS
	Phenthoate	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>
	Methidathion	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>
Organo-chlorinated	Endosulfans	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S
	Chlorothalonil	C <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>

**Table 5.** MS running parameters for pesticide analysis

MS model	Saturn 2000
Mass type	Ion trap
Mass range	50~450 amu(Selected Ion Monitoring)
Ionization mode	Electron impact
Scan rate	0.600 sec
Fil/Mul delay time	8.0 min

**Table 6.** Selected ions used for pesticide analysis

Class	Pesticide	Retention time(min)	Ions monitored
Organo phosphorus	Diazinon	22.624	137, 199, 305
	Fenitrothion	25.936	260, 277, 125
	Parathion	27.066	291, 109, 292
	Phenthoate	29.331	274, 246, 121, 177
	Methidathion	30.303	145, 85, 125
Organo chlorine	Endosulfan	24.067	241, 239, 277
	Endosulfan I	34.646	195, 241, 243
	Endosulfan II	31.139	237, 207, 281
	Chlorothalonil	23.016	266, 265, 268
	Surrogate	2,4,5,6-TCMX	20.162
Internal standard	Naphthalene-d8	13.641	136, 108, 134
	Anthracene-d10	22.858	188, 160, 189
	Chrysene-d12	38.962	240, 241, 237

**2.4. Quality assurance/quality control(QA/QC)**

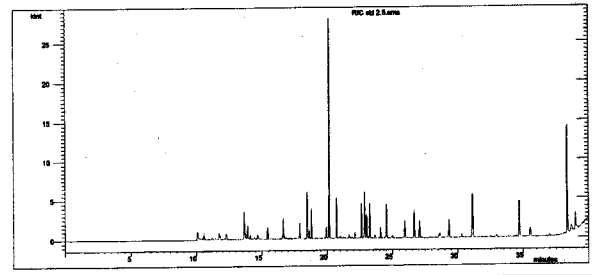
분석 자료의 신뢰성과 일관성을 확보하기 위한 품질보장, 품질관리 방안으로 잔류농약 분석과정에 몇 가지 QC과정을 수행하였다. 모든 토양 및 잔디 시료의 분석에 최소 20 개마다 1개 이상의 매질첨가/매질첨가 이중시료(matrix spike/matrix spike duplicate, MS/MSD)를 분석하여 회수율을 평가하였고 전처리 과정 등의 오차를 평가하기 위한 대체표준물질(surrogate standard)의 첨가, 전체 시험방법을 검토하기 위한 공시료(reagent blank)의 분석, 분석기기의 오차를 확인하기 위한 내부표준물질(internal standard)을 분석하여 시험의 정확도를 확인하였다. 또한 유기인 및 유기염소계 농약의 분석검출한계(Method detection level, MDL) 실험을 수행하였다. 유기인·유기염소계 농약의 경우 각 표준액(100 µg/mL)을 20 g의 Ottawa sand에 10 µL spike한 7개의 복수 시료를 제조하여 시료와 동일한 방법으로 전처리와 GC/MS 분석을 실시하였다. 각 분석결과에 대해 표준편차를 구하고 99% 신뢰도의 Student t값인 3.14를 곱하여 계산하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 검정곡선의 작성**

검정선 작성을 위한 농약 표준액의 조제는 각각의 유기인·유기염소계 농약 표준액(100 µg/mL)을 dichloromethane으로 희석하여 각각 0, 2.5, 5, 7.5 µg/mL로 만들었고 검량 표준액에는 internal standards(1,000 µg/mL)를 각각 5 µg/mL

가 되게 첨가한 후 분석 결과를 보정해 주었다. 각 유기인·유기염소계 농약의 검정곡선에 대한 상관계수( $r^2$ )는 0.96 이상으로 나타났다. Fig. 3은 표준용액에 대한 chromatogram을 보여주며 Table 7은 각 화합물에 대한 상관관계를 보여준다.



Compound	Retention time(min.)	Quantitation Ions
Naphthalene-d8	13.641	136 + 108 + 134
2,4,5,6-TCMX	20.162	210 + 207 + 244
Diazinon	22.624	137 + 199 + 305
Anthracene-d10	22.858	188 + 160 + 189
Chlorothalonil	23.016	266 + 265 + 268
Endosulfan	24.067	241 + 239 + 277
Fenitrothion	25.936	260 + 277 + 125
Parathion	27.066	291 + 109 + 292
Phenthoate	29.331	274 + 246 + 121 + 177
Methidathion	30.303	145 + 85 + 125
Endosulfan II	31.139	237 + 207 + 281
Endosulfan I	34.646	195 + 241 + 243
Chrysene-d12	38.962	240 + 241 + 237

**Fig. 3.** Chromatogram of standard solution.

**Table 7.** Calibration curves and coefficients of determination

Compound	Equation	$r^2$
Parathion	$y = 1009.2x - 290.3$	0.962
Fenitrothion	$y = 2108.9x - 705.3$	0.987
Diazinon	$y = 2175.5x - 1283$	0.960
Phenthoate	$y = 5626.2x - 2991$	0.967
Methidathion	$y = 911.9x - 336.3$	0.984
Endosulfan	$y = 2003.9x + 53.3$	0.999
Chlorothalonil	$y = 1403.0x - 137.8$	0.995

**3.2. 분석 검출 한계**

유기인계 농약에 대한 MDL은 3.5~10.5 µg/kg 범위의 값을 나타냈고 유기염소계 농약인 endosulfan은 3.5 µg/kg, chlorothalonil은 4.3 µg/kg이었다. Table 8은 검출한계와 정도 관리(Quality control, QC) 요구사항을 정리한 것이다.

**3.3. 대체 표준물질의 회수율**

대체 표준물질로 사용한 2,4,5,6-TCMX를 모든 토양시료에 첨가하여 회수율을 검토한 결과 40~138% 범위에 있었으나 유기물이 많은 잔디 시료에서는 회수율이 낮아 분석이 어려웠다.

**Table 8.** MDL and percent recovery of pesticide added to soil samples

Class	Analyte	MDL, $\mu\text{g}/\text{kg}$	QC, %	MS, %	MSD, %
Organo-phosphorus	Parathion	10.5	102	98	116
	Fenitrothion	3.7	102	99	120
	Diazinon	3.4	109	81	79
	Phenthoate	6.3	95	92	101
	Methidathion	4.2	114	127	175
Organo-chlorinated	Endosulfan	3.5	123	73	32
	Chlorothalonil	4.3	103	118	104

**3.4. 기지 농도 첨가에 대한 회수율**

각 농약별 기지 첨가 시료의 회수율은 유기인계 농약의 경우 토양시료에서 79~175%, 유기염소계 농약의 경우 토양 시료에서 32.1~123.3%로 나타났으며(Table 8) 잔디시료의 경우 대체표준물질 회수율의 너무 낮아 target compounds 회수율은 따로 제시하지 않았으나 많은 개선이 필요할 것으로 판단된다. Table 9는 미 공군 환경센터(U. S. Air Force Center for Environmental Excellence)에서 물 시료에 대한 기지 농도 첨가에 대한 회수율을 제시한 것이다.<sup>8)</sup> 일반적으로 토양과 같은 복잡한 매질의 시료분석은 난이도도 높고 방해물질도 많아 더 완화된 QC 기준이 적용될 수밖에 없는 점을 감안한다면 여기서 얻은 토양 시료에 대한 회수율은 적절한 것으로 판단된다.

**3.5. 골프장 농약의 분석결과**

Table 10과 Fig. 4는 조사된 9개 골프장에서 검출된 유기염소계 및 유기인계 농약의 분석 결과를 나타낸 것이다. 분석결과 G-1, G-3의 그린과 G-9의 그린과 페어웨이 토양에서 고독성 농약인 endosulfan이 0.015~0.161 mg/kg 검출되었다. 그리고 G-1, G-2, G-3, G-7의 퍼팅그린과 페어웨이의 토양에서 0.013~0.062 mg/kg의 보통독성 농약인 fenitrothion이 검출되었으며 G-1의 퍼팅그린 토양에서 0.010 mg/kg의 보통독성 농약인 diazinon이 검출되었다.

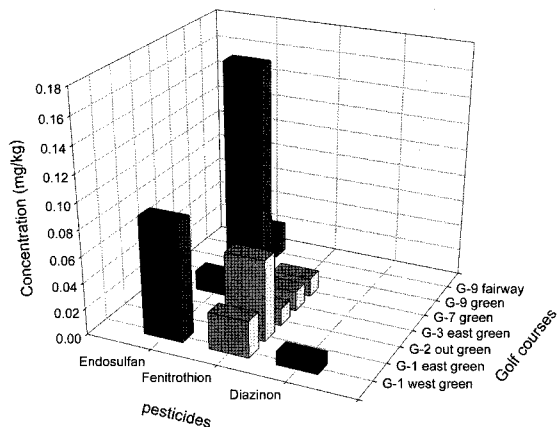
**Table 9.** AFCEE's acceptable limits of spike recovery for water samples

Analysis	Recovery (%)	Analysis	Recovery (%)
Volatile Organics	70~30	Organo-chlorinated Pesticide	50~140
Volatile Gases	50~150	Captan	20~130
Base/Naturals Extracts	60~140	Endosulfans	25~140
Acids Extracts	80~120	Endrin Aldehyde	25~140
Herbicide	40~160	Organo-phosphorus Pesticide	50~200
Triazine Pesticide	50~200	Trichlorophon	20~200
Carbamate Pesticide	50~150		

Source : U. S. Air Force Center of Environmental Excellence<sup>8)</sup>

**Table 10.** Residual pesticide in soil samples of golf courses

Class	Pesticide	Golf courses	Division	Residual concentration (mg/kg)
Highly toxic	Endosulfan	G - 1(East)	green soil	0.090
		G - 3(East)	green soil	0.015
		G - 9	green soil	0.161
		G - 9	fairway soil	0.023
Toxic	Fenitrothion	G - 1(East)	green soil	0.028
		G - 1(West)	green soil	0.062
		G - 2(Out)	green soil	0.013
		G - 3(East)	green soil	0.015
		G - 7	green soil	0.014
	Diazinon	G - 1(East)	green soil	0.010



**Fig. 4.** Residual pesticides in golf courses.

**3.6. ASE와 GC/MS를 통한 동시 분석**

토양에 대한 유기인·유기염소계 농약의 동시분석 결과 QC 절차의 수행으로 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있었다. 분석검출한계, 대체물질의 회수율, 기지농도첨가 시료의 회수율 평가 결과와 QC 기준을 비교했을 때 대체적으로 만족할 만한 결과를 얻었으며 유기염소계 및 유기인계 농약의 동시분석이 가능한 것으로 판단된다. ASE와 GC/MS를 이용한 다성분 동시분석 방법은 기존의 토양 잔류농약 전처리 방법에 비해 70 배의 시간이 절약되고(soxhlet 추출의 경우 1 cycle에 24시간 소요, PFE 추출의 경우 1 시료에 20여분 소요) 적은 용매 사용으로 추출이 가능하며 추출 효율도 뛰어나다. 특히 각 농약의 spectrum 중 고유한 이온을 선택하여 정량함으로써 분석 감도와 정확도를 높일 수 있었다. 그러나 잔디와 같은 유기물이 많은 시료의 분석에 있어 추출물 중 유기물이 분석을 방해하여 적절한 회수율을 얻기 어려웠으며 사용된 가속용매장치(ASE)가 고가의 장비라는 것 등이 단점이 될 수 있다.

**4. 결론**

유기인 및 유기염소계 농약을 미국 EPA SW-846의 Method-3545의 자동화 가압 용매 추출 방법으로 전처리하여 GC/MS

로 분석하는 유기인계 및 유기염소계 농약 동시 분석 방법을 개발하였다. 분석검출한계는 모든 target compounds에 대해 3.5~10.5 µg/kg 범위의 값을 보여 주었다. 모든 토양 시료에서 40~138%의 surrogate 회수율을 보였고 각 농약별 기지첨가 회수율은 토양 시료에서 32.1~175.4%로 나타나 두 계열 농약의 동시 분석이 가능함을 알 수 있었다. 그러나 잔디시료의 경우 회수율이 적절한 QC 범위에서 벗어나 방해요인이 많은 것으로 판단된다.

조사 기간 동안 9개 골프장에서 검출된 유기염소계 및 유기인계 농약의 분석 결과 고독성 농약인 endosulfan이 G-1, G-3의 그린과 G-9의 그린과 페어웨이 토양에서 0.015~0.161 mg/kg 검출되었다. 보통독성 농약의 경우 조사 결과 G-1, G-2, G-3, G-7의 퍼팅그린과 페어웨이의 토양에서 0.013~0.062 mg/kg의 fenitrothion이 검출되었으며 diazinone이 G-1의 퍼팅그린 토양에서 0.010 mg/kg이 검출되었다. 현재 국내에서는 endosulfan 등의 유기염소계 농약이 사용되지 않는 것으로 알려져 있으나 실제로 여러 골프장에서 검출되고 있는 것으로 보아 적절한 모니터링 계획과 농약 사용에 대한 대책 마련이 시급하다.

## 사 사

본 연구는 2001년도 상지대학교 교내 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사한다. 아울러 시료 채취와 분석에 도

움을 준 원주지방환경청 김동진과 상지대학교 조계인에게 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. Landis, W. G. and Yu, M. H., *Introduction to Environmental Toxicology: Impacts of Chemicals Upon Ecological Systems*, Third Edition, Lewis Publishers(2004).
2. 농약공업협회, 농약사용지침서(2001).
3. 환경부 홈페이지, <http://www.me.go.kr>, 골프장 농약사용 실태조사 결과, 환경부 보도자료(2005).
4. Hawthorne, S. B. and Miller, D. J., "Direct comparison of soxhlet and low-high temperature supercritical CO<sub>2</sub> extraction efficiencies of organics from environmental solids," *Anal. Chem.*, **66**, 4005~4012(1994).
5. Bowadt, S. and Johansson, B., "Independent comparison of soxhlet and supercritical fluid extraction for the determination of PCBs in an industrial soil," *Anal. Chem.*, **67**, 2424~2430(1995).
6. U. S. EPA, SW-846 Method 3545A(1997).
7. U. S. EPA, SW-846 Method 8270D(1997).
8. U. S. Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE), Quality Assurance Project Plans, Final Version 4.0(2005).