

오윤근\* · 김정호<sup>1</sup>\*제주대학교 해양환경공학과, <sup>1</sup>경산대학교 환경학부

## 1. 서 론

EPN[O-ethyl-O-4-nitrophenylphenylphosphonothioate]은 1949년 미국 Du Pont사에서 개발되어, 1950년 EPN 300이란 이름으로 판매되기 시작한 살충제이다. 우리나라에서는 이피엔 이란 이름으로 45% 유제가 생산되고 있다. 감귤의 루비깍지벌레, 진딧물 방제를 위해 사용하고 있다.

Monocrotophos[Dimethyl-1-methyl-2-methyl carbamoylvinyphosphate]는 Ciba Geigy사 및 Shell사가 1965년에 각각 Nuvacron 및 Azodrin 이라는 이름으로 개발한 살충제이다. 우리 나라에서는 1977년 부터 24% 액제가 아조드린, 뉴바크론, 모노포 이름으로 생산되고 있다. 또한 5% 입제는 아조드린, 모노포 이름으로 생산되고 있다. 액제는 사과, 감귤, 담배, 감자의 진딧물 방제에 사용한다. 감귤에는 귤나방, 귤진딧물 방제를 위해 사용하고 있다.

Pesticide manual(1994)에 따르면, Monocrotophos는 토양중 반감기가 1-5일로써 자연계 시료 중에서 매우 빠르게 분해가 일어난다. 또한 EPN도 토양중 반감기가 15-30일로 반감기가 비교적 짧다.

제주도의 농업에서 사용된 농약은 인근 해역으로 유입되어 해양오염을 유발시킬 가능성이 있다. 그러므로 농약이 제주도 연안해양환경에 미치는 영향을 연구하기 위해서는 해수와 저니토 중 농약잔류를 조사할 필요가 있다. 또한 농약의 축적여부를 조사하기 위해 바다에 있는 동식물내의 농약을 분석할 필요가 있다. 그러나 우리 나라에서는 해수 및 해산 동식물의 잔류농약 오염현황에 대해서는 매우 산발적으로 발표되고 있어 그 전모를 파악하기에는 매우 어려운 실정에 있다. 또한 지금까지 제주도 해역에서의 해수와 저니토 및 동식물 중 유기인계 잔류농약에 관한 보고는 거의 없는 실정이다. 따라서 제주도 연안 해역 중 유기인계 잔류농약에 관한 체계적인 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 제주도 연안 환경에 영향을 미칠 육상 오염원 중 유기인계 농약으로 EPN, monocrotophos에 의한 해양오염 가능성을 검토하고자, 해수와 저니토 중 잔류농약을 조사하였으며, 또한 바다에 있는 동식물 내의 잔류농약을 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

## 2.1 시료채취

시료채취 위치는 제주시와 서귀포시 근교에 위치한 위미 연안을 선정하였다(Fig. 1). 시료채취는 감귤농장에서 농약을 많이 살포하는 시기에 해당하는 1996년 5월 26일과 이

와 비교하기 위하여 농약 비살포시기인 1996년 10월 14일에 하였다.

시료는 해수 및 저니토와 식물로 미역(*Ecklonia cava*)과 우뚝가사리(*Gelidium amansii*)를, 동물로 소라(*Batillus cornutus*)와 성게(*Anthocidaris Crassispina*)를 채취하였다. 시료채취 방법으로 해수는 중층채수기로 채수하였으며 저니토는 에코만 Core을 사용하였다. 해저내의 우뚝가사리와 미역 그리고 소라와 성게는 잠수하여 채취하였다.

## 2.2 농약 분석

저니토 및 마쇄한 우뚝가사리와 미역, 소라 및 성게 각각 100g을 300ml의 삼각플라스틱에 취하고, 여기에 100ml의 acetone을 가하고 10분 동안 왕복 진탕 추출하였다. 잔사를 50ml의 acetone으로 2회 반복 세척하여 여액을 합한다. 추출액을 감압여과하고 이 여액을 감압농축한다. 이를 dichloromethane으로 추출하고 1,000ml의 분액깔대기에 옮겨 이를 10g의 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>층을 통과시켜 탈수시킨다. 그리고 이를 감압 농축시킨 후 n-hexane으로 용량을 2ml로 맞춘 후, 정제용 시료로 하였다.

정제는 Teflon stopcock가 부착된 정제용 column(1.5cm×30cm)에 activated carbon : cellulose(1:10) 5g을 가하고 그 위에 5g의 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가한 다음 n-hexane 30ml로 씻어낸다. column 상단이 마르기 전에 시료를 가하고, Benzene 150mL로 용출 시킨다. 용리된 분획을 감압 농축시켜 n-hexane 2mL 용량을 맞춘 후 분석용 시료로 하였다(AOAC, 1975).

물 시료는 200mL를 Dichloromethane으로 추출 한 후 그 이후는 고체시료 분석과 동일하게 하였다. 회수율은 0.1ppm에서 물은 93%, 저니토는 89% 수준이었다.

## 2.3 표준농약 및 분석기기

유기인계 농약의 분석은 Flame Photometric Detector(FPD)가 부착된 Hewlett Packard 5890 series II gas chromatography를 사용하였다. Colum은 0.2mm×25m Ultra 2을, 운반 기체 N<sub>2</sub>의 유속은 1.02ml/min, 하였으며, 온도는 Injection 250°C, Detector 280°C, 그리고 Oven은 Intial 80°C (1min), 80°C~180°C (20°C/min), 180°C~240°C (3°C/min), 240°C~280°C (5°C/min), Final 280°C (5min)하여 승온 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 유기인계 농약 분석

Monocrotophos의 유지시간은 5.274분, EPN은 10.017분 이었다. Monocrotophos의 유지시간을 1로 하였을 때 상대적인 유지시간은 EPN이 2.16배였다. 한편 최소 검출량은 EPN은 0.57pg, Monocrotophos는 0.64pg이었다. EPN, Monocrotophos의 최소 검출량이 아주 낮았으므로, GC-FPD가 유기인계 화합물에 감응성이 매우 양호하였다.

해수시료 200mL 취하고 최종부피를 2mL로 하였을 때 EPN은 0.005ng/mL이고 Monocrotophos는 0.006ng/mL 이었다. 한편 저니토와 식물, 동물 등 고체 시료에서의 최소 검출농도는 EPN이 0.010ng/g이고 Monocrotophos는 0.012ng/g이었다.

자연계 시료 측정시 시료 중 EPN, Monocrotophos 농약 농도가 최소 검출농도보다 낮을 때 본 실험의 분석조건에서는 검출되지 않는다. 따라서 이를 불검출(Not Detected : ND)로 표시하였다. 성계의 GC-FPD chromatogram에서 Monocrotophos와 EPN 표준품의 유지시간인 5.274분, 10.017분 피크가 나타나지 않았다. 따라서 Monocrotophos와 EPN이 불검출 됨을 확인할 수 있었다.

### 3.2 유기인계 농약 잔류

EPN과 Monocrotophos은 제주시와 위미에서 1996년 5월 그리고 10월에 채취된 해수와 저니토에서 모두 검출되지 않았다. 또한 식물시료인 우뭇가사리, 미역에서도 EPN, Monocrotophos이 불검출이었다. 그리고 동물시료인 소라와 성계에서도 EPN, Monocrotophos이 불검출이었다.

따라서 제주도의 농업 오염물질인 유기인계 농약 EPN과 Monocrotophos에 의한 제주도 인근 해역의 오염은 없는 것으로 나타났다.

### 참고문헌

AOAC, 1975, Official methods of analysis of the association of official analytical chemists, 12th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C., 518p.

Cheng, H.H., 1990, Pesticides in the soil : processes, impacts, and modeling, Soil Science Society of Amerca Inc., 303-349 pp.

Eto M., 1974, Organophosphorus Pesticides : Organic and Biological Chemistry. CRC Press, Cleveland OH.

Kim, J. H., and S.E. Feagley, 1998, Adsorption and leaching of trifluralin, metolachlor, and metribuzin in a commerce soil, J. Environ. Sci. Health, B33(5), 529-546.

Tonlin C., 1994, Pesticide Manual, Crop Protection Publications, 393-394pp. and 708-709 pp.