

고도산화(UV/H₂O₂)에 의한 잔류농약 제거장치에 관한 연구

안수정, 이태진*

(주) 엔에코, 서울산업대학교 환경공학과*

I. 서론

잔류농약이란 농작물에 뿌린 농약이 농토와 물에 남아 식품으로 먹는 부분에 흡수되는 농약을 칭하는 것으로 잔류독성은 농약을 뿌림으로써 식물체 내에 잔류된 농약성분을 사람이 사용한다 이상으로 섭취함으로써 일으키는 중독증세를 말한다. 농작물이나 농경지에 잔류하고 있는 농약의 종류에는 대표적으로 유기염소계와 유기인계가 있다. 유기염소계 농약(DDT, BHC)은 식물에 잔류성이 길고 유기인계 농약(파라티온, 말라티온 등)은 비교적 짧다. 일반적으로 농작물에 살포된 농약의 잔류상태는 농작물의 표면에 부착하고 있는 것, 식물 표면층에 용해되어 있는 것 그리고 식물체 내에 침투되어 있는 것으로 구분된다. 현재 사용되는 농약의 성분은 물에 잘 녹지 않는 유성이기 때문에 표면층에 용해되거나 흡수되어 씻어도 효과가 없다. 일반적으로 과일은 잔류농약의 90%가 껍질에 존재한다.

농약이 없다면 작물의 재배·저장기간 동안에 작물의 1/3이 손실될 것으로 추정된다. 이러한 손실을 줄여 수확량을 늘리면 가격의 안정에도 기여할 뿐만이 아니라, 수송과정과 시장에서의 변질을 막기 위해서도 농약은 중요한 역할을 한다. 그러나 농약은 독성이 강하여 때로는 인간에게 발암성 물질로 작용하기 때문에 농작물 재배 측면에서는 필수적이거나 인간의 건강을 위해 억제되어야 하는 물질이기도 하다.

현재 우리 나라의 잔류농약의 관리는 농약 사용측면에서의 안전사용 기준과 (농림부), 식품 측면에서의 잔류허용기준을 설정·운용하는 방법(식품의약품안전청)으로 구분하여 식품의약품안전청에서의 식품위생법 제7조의 기준과 규격에 의거 농산물의 농약잔류허용기준이 설정되어 있다. 이 기준을 초과할 경우에는 그 식품의 제조, 수입, 가공, 사용, 조리, 보존, 판매가 중지된다. 농림부에는 농약관리법 제18조의 규정에 의거 잔류허용기준을 초과하지 않도록 농약의 안전 사용기준을 정하고 있다. 이 기준에 따라 농약을 사용하여 재배한 농작물이 잔류허용기준을 초과한 경우에는 시장에 출하할 수 없다.

II. 실험방법

1. 실험장치

UV 산화를 위한 장치로서 53×40×30cm의 장방형의 반응장치를 제작하였다. 반응장치의 상단부에 UV lamp를 설치하였으며, UV lamp의 발열로 인한 반응장치 내부의 온도상승을 방지하기 위해서 반응기의 양쪽에 fan을 설치하여 환기를 통한 내부 온도 상승을 최대한 억제하였다. UV lamp는 λ 350nm, 400W((주)한국자외선)를 사용하였다.

잔류농약의 90%이상이 농산물의 표면에 잔류한다는 점을 고려하여, 농약제거 실험은 농산물 표면을 대체할 수 있는 2.5×7.5 cm의 유리판 위에 실험하고자 하는 대상 농약물질을 도포 하여 실험을 실시하였다.

UV산화에 있어서 촉매제로 작용하는 과산화수소의 농도는 기본실험의 결과를 바탕으로 판단하였을 경우, 과산화수소의 농도가 20%까지는 과산화수소의 농도가 증가함에 따라 제거 효율이 증가하였으나, 과산화수소의 농도가 20%이상일 경우에는 제거 효율이 둔화되거나 거의 정지하는 경향이 나타나

【연락처】 (우) 139-743 서울특별시 노원구 공릉동 172 서울산업대학교 환경공학과 이태진, Tel: 02-970-6614, Fax: 02-971-5776, E-mail: leetj@plaza1.snut.ac.kr

므로 과산화수소의 농도를 20%로 선정하여 실험을 실시하였다.

실험대상 물질선정에 있어서는 침투성 살균제로 사용되는 베노밀(동부한농주식회사)을 대상물질로 선정하여 연구를 수행하였다. 베노밀은 백색의 분말로서 전세계적으로 가장 널리 이용되고 있는 대표적인 곰팡이 제제용 침투성 농약이다.

UV 조사시간은 최대 20분으로 하였으며, UV lamp 조사 거리에 따른 제거효율을 검토한 후 가장 제거효율이 뛰어난 30cm 거리를 설정하고 변동을 최소화하기 위하여 lamp의 바로 밑에 제거 대상물질을 설치하였다. UV조사시간동안 UV lamp에서 발생하는 열에 의해 과산화수소의 성분이 건조되면 제거 기작이 지속적으로 진행되지 못하므로, 5분 간격으로 과산화수소를 추가적으로 살포함으로써 UV광산화 과정에서 농약성분의 제거가 지속적으로 일어나도록 하였다. 또한 과도한 온도 증가로 인한 방해를 억제하기 위하여 반응장치의 양쪽에 환기 장치를 설치하여 충분한 냉각을 수행하여 반응기 내의 온도 상승을 최대한 억제하였다. 반응 시 온도를 25-30℃로 유지하였다.

과산화수소의 도포에 있어서, 도포되는 입자의 크기가 크거나 과량을 분사해 줄 경우 용액 입자의 응축으로 표면에서 흘러내리는 효과가 발생되므로 실험대상의 표면 cm² 당 약 2 mg의 과산화수소가 미세하게 도포가 될 수 있도록 하였다.

실험은 과산화수소의 분사나 UV조사가 없는 dark reaction, 촉매제인 과산화수소를 분사하지 않고 UV 만 조사한 경우, 촉매제인 과산화수소 분사 후 UV를 조사하지 않은 경우 그리고, 과산화수소를 분사한 후 UV를 조사하는 경우 등 총 네 가지 방법으로 나누어 실시하였다.

2. 분석방법

물질의 분석은 자외선 검출기가 장착된 High Performance Liquid Chromatography(HPLC)를 사용하였다. 반응 후 유리판을 이동상과 같은 성분의 용매 10 ml로 씻어낸 후, HPLC용 주사기를 이용하여 주입하여 분석하였다. 이때 이동상으로 메탄올(methanol)을 이용하였으며, 1.0 ml/min 유량으로 운전하였다(Table 1 참조).

III. 실험결과 및 고찰

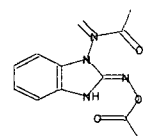
1. 기초실험

본 연구에 있어서 우리 나라에서 현재 사용되고 있는 많은 종류의 농약 중에서 사용량과 물질 특성 등을 고려하여 대상물질을 베노밀(benomyl)로 결정한 다음, 잔류농약제거 장치의 적절한 운전인자를 찾기 위한 기초실험을 수행하였다.

먼저 UV lamp 파장에 따른 베노밀 제거 효율에 관한 실험을 실시하였다. 반응 시간이나 과산화수소의 농도가 제한인자로 작용하는 것을 방지하기 위하여 반응시간은 60분~80분으로 충분히 설정하였으며, 각각의 파장에서 과산화수소 농도별 효율 실험을 수행하였다. 실험결과 figure 1.에 나타난 바와 같이 180nm와 250nm의 파장

에서는 약 25%의 낮은 베노밀 제거효율을 보였으나, 350nm에서의 베노밀 제거 효율은 평균 60%에 달하는 결과를 나타내었으며 최대 70%이상의 제거효율을 보이기도 하였다. 이 결과를 바탕으로 350nm UV lamp를 이용하여 실험을 수행하였다. 또한 UV 조사시간이 20이상 경과한 후에는 제거 효

Table 1. 베노밀(benomyl)의 특성과 분석조건

물질명	베노밀(Benomyl)	
화학식	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	
구조식		
잔류허용기준	사과 2.0ppm	기타감귤류 7.0ppm
HPLC 분석조건	Column	Phenosphere 5μ (250×4.6mm)
	검출기	UV detector (254nm)
	이동상	메탄올 : H ₂ O = 8 : 2
	이동상 유량	1.0mL/min

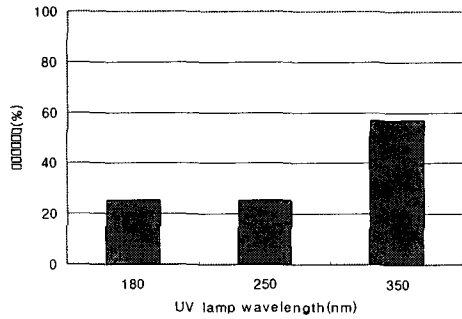


Figure 1. UV lamp의 파장에 따른 베노밀 제거 효율

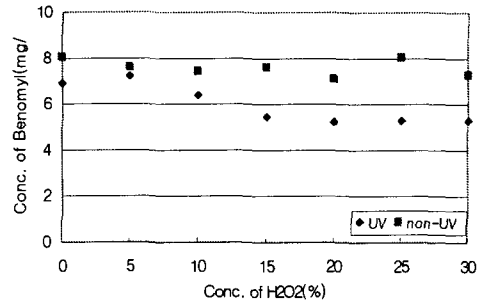


Figure 2. 과산화수소 농도에 따른 베노밀 제거효율 ($\lambda=350\text{nm}$)

울면에서의 차이가 작게 나타났으므로 반응시간은 20분 내외로 진행해도 무방할 것으로 사료되었다.

위의 결과에 따라 350nm 파장 UV lamp를 30분간 조사하였을 경우, 산화제로 사용되는 과산화수소의 농도에 따른 베노밀 제거 효율실험을 실시하였다. Figure 2를 보면 UV lamp를 조사하지 않고 과산화수소만 분사한 경우 과산화수소의 농도에 상관없이 제거량이 아주 미미하게 나타났다. 그러나 UV lamp를 조사하였을 경우에는 과산화수소의 농도에 따른 제거량의 차이가 비교적 뚜렷하게 관찰되었다. 과산화수소 농도 20%까지는 농도가 증가함에 따라 제거량 또한 점진적으로 증가하는 경향을 보였으나 20%이상의 농도에서는 효율면에서 큰 효과가 나타나지 않았다. 따라서 20%농도의 과산화수소를 산화제로 사용함으로써 최대의 제거효율을 얻을 수 있다는 결과를 도출할 수 있었다.

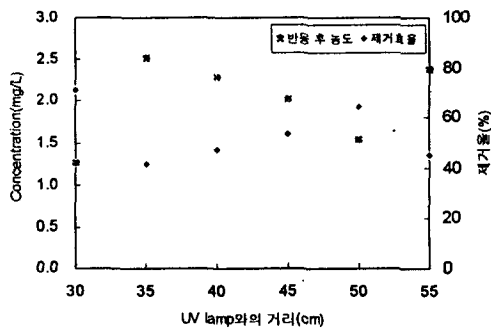


Figure 3. UV lamp와의 거리에 따른 베노밀의 반응 후 잔류 농도 및 제거효율

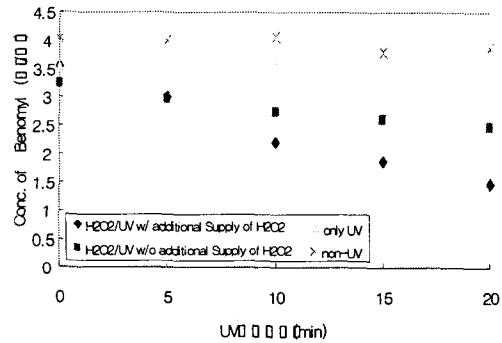


Figure 4. 베노밀(benomyl)의 UV 조사시간에 따른 거동. 350nm, 400W UV lamp, 20% H₂O₂

기초실험의 마지막 인자로써 UV lamp 조사거리에 따른 제거효율 실험을 실시하였다. 자외선 피 조사물체가 손상을 입지 않는 최단 거리와 과산화수소 분사 각도 등을 고려하여, 30cm~55cm의 범위에서 5cm 간격으로 거리에 따른 제거 효율실험을 수행하였다. 실험결과 figure 3에서와 같이 UV lamp의 조사 거리가 30cm일 경우 기타 다른 거리에서의 결과에 비해 월등히 뛰어난 제거효율을 보임을 알 수 있다. 조사거리가 30cm일 때 초기 농도가 4.3mg/L에서 반응 후 잔류하는 베노밀의 농도가 1.25mg/L로써 약 70%의 제거 효율을 나타냈으나, 35cm이상의 조사 거리에서는 제거효율이 대부분

60% 미만인 것으로 관찰되었다.

기초실험을 통해 결정된 운전인자들을 적용한 잔류농약제거장치를 이용하여 벨노밀제거 실험을 수행한 결과를 figure 4에 요약하였다. 그림에서 나타나는 바와 같이 벨노밀의 분해는 연속적으로 분사 공급된 20% 과산화수소에 의해 분해되었으며 그 제거량은 20분 동안 $2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 나타났으며 제거 효율은 57%이다.

IV. 결 론

잔류농약의 문제는 이미 우리 나라에서도 사회 문제화되었고, 그에 따라 농약 등록, 농약사용에 관한 엄격한 규제들이 시행되고 있다. 더욱이 환경호르몬에 대한 일반인들의 관심이 높아지고 있는 자금의 사정에 따라 농작물의 잔류농약에 대한 일반인들의 경각심이 예전과 다르게 높아지고 있다.

- 유기성 물질인 잔류농약 제거에 있어서 UV lamp의 350nm파장에서 가장 활발한 제거 기작이 일어났으며, 반응시간은 20분 내외로 설정하였다.
- 산화제로 사용되는 과산화수소의 20%농도에서 가장 효율적인 제거가 일어났으며, UV lamp 조사 거리는 30cm로 설정하였을 때 최적의 효과를 나타내었다.
- 기초실험을 통해 얻어진 운전인자를 적용하여 농약 제거장치를 운전한 결과 벨노밀의 분해는 연속적으로 분사 공급된 20% 과산화수소에 의해 분해되었으며 그 제거량은 20분 동안 $2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 나타났으며 제거 효율은 57%였다.

현재 식품의약품안전청에서 식품위생법에 의거 농산물의 농약잔류허용기준이 설정하고 있으며, 농림부에서는 농약관리법 규정에 의거 잔류허용기준을 초과하지 않도록 농약의 안전 사용기준을 정하여 관리하고 있으나 그러나 농가에서는 농산물의 변질을 막기 위해 편법으로 농약의 사용을 과다하게 사용하고 또 소비자는 생산된 농작물에 대한 불신으로 농산물의 생산과 소비가 위축되는 악순환이 되풀이 되어왔다.

본 연구결과에서는 단순히 과산화수소 분사 장치와 UV 조사장치만으로도 충분히 농작물 표면의 잔류농약을 제거할 수 있음을 알 수 있었는데, 본 실험 결과로서 농가에서는 농약에 대한 근심없이 농산물을 출하할 수 있어서 실질적인 농가 수익성의 향상을 추구할 수 있고 소비자는 안심하고 무농약 농산물의 섭취할 수 있을 것으로 판단된다. 더욱이 본 연구와 같이 짧은 시간에 간단한 방법으로 농산물의 잔류농약을 처리하는 기술은 대량 무공해 농산물 유통을 가능케 할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. 정문식 외 공저, "환경화학", 신광문화사 (1997).
2. Hubert Fallmann, Thomas Krutzler, Rupert Bauer, Sixto Malato and Julian Blanco, "Applicability of the Photo-Fenton Method for Treating Water Containing Pesticides", *Catalysis Today*, 54, 309-319 (1999).
3. Ruey-an Doong and Wen-huei Chang, "Photoassisted Titanium Dioxide Mediated Degradation of Organophosphorus Pesticides by Hydrogen peroxide", *J. of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 107, 239-244 (1997).
4. 정영호 외 공저, "최신 농약학", 시그마프레스 (2000).
5. 농학공업학회, "농학연보", 문선기획 (1998).