

濟州道 沿岸 海洋環境 中 有機磷系 農藥의 殘留

김 정 호 · 오 윤 근 · 박 병 윤*

경산대학교 환경학부 · 제주대학교 환경공학과 · 대구효성가톨릭대학교 환경과학과
(1998년 11월 27일 접수)

Residue of Organophosphorus Pesticides in the Coastal Environment on the Cheju Island

Jung-Ho Kim, Youn-Keun Oh*, and Byoung-Yoon Park**

Faculty of Environmental Science and Engineering, Kyungsan University, Kyungsan, 712-240

*Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju, 690-756

**Dept. of Environmental Science, Catholic University of Taegu-Hyosung, Kyungsan, 713-702

(Manuscript received 27 November, 1998)

To study the residue of organophosphorus pesticides in the ocean environment on the Cheju island, EPN[O-ethyl-O-4-nitrophenyl phenylphosphonothioate] and monocrotophos [Dimethyl-1-methyl-2-methyl carbamoylvinyolphosphate] of organophosphorus pesticides are surveyed on coastal environment of Cheju city and Wimi in May and October 1996. The qualified limit detection of EPN and monocrotophos are 0.005ng/mL and 0.006ng/mL in the water by GC-FPD, respectively. The qualified limit detection of EPN and monocrotophos are 0.010ng/g and 0.012ng/g in the solid such as sediment and sea organism by GC-FPD, respectively. EPN and monocrotophos are not detected in seawater and sediment. Moreover EPN and monocrotophos are neither detected in seaweed cava (*Ecklonia cava*), Agar (*Gelidium amansii*), turban sell (*Batillus cornutus*) and sea urchin (*Anthocidaris Crassispina*). EPN, monocrotophos used in the farm on the Cheju island are not resided in the coastal environment in the Cheju island.

Key words : EPN, monocrotophos, organophosphorus pesticides, residue, coastal environment, cheju island.

1. 서 론

제주도 감귤농장 등 농업에서는 유기인계 농약으로 EPN과 monocrotophos 등을 사용하고 있다. EPN[O-ethyl-O-4-nitrophenyl phenylphosphonothioate]은 1949년 미국 Du Pont사에서 개발되어, 1950년 EPN 300이란 이름으로 판매되기 시작한 살충제이다. 우리나라에서는 EPN이란 이름으로 45% 유제가 생산되고 있다. EPN은 과수의 잎말이나방류, 심식충류, 방패벌레, 매미충류, 깍지벌레류, 진딧물류, 응애류, 사과면충 등에 사용된다. 특히 제주도에서는 감귤의 루비깍지벌레, 진딧물 방제를 위해 사용되고 있다. 안전사용규칙은 물 20L에 액제 20mL을 희석하여, 년 6회 이내로 수확 3일 전까지 사용하게 되어 있다.^{1,2)}

Monocrotophos[Dimethyl-1-methyl-2-methyl carbamoylvinyolphosphate]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. Monocrotophos는 사과, 감귤, 담배, 감자의 진딧물 방제에 사용하며, 감귤에는 꿀꿀나방, 꿀진딧물 방제를 위해 사용하고 있다. 안전사용규칙은 물 20L에 액제 20mL를 희석하여, 년 4회 이내로 수확 15일 전까지 사용하게 되어 있다.^{1,2)}

일반적으로 농약이 환경 내로 유입되었을 때 인체 및 기타 생물에 독성을 나타내기 위해서는 일정량이 그 생물체에 노출되어야 한다. 농약의 노출량, 분해율, 농축율, 독성에 관한 자료들을 이용하여 농약에 대한 합리적인 평가와 적절한 관리방법을 도출한다. 농약의 안전성을 평가하기 위해서는 생물에 대한 노출 가능성이 기본적으로 검토되어야 하므로, 이를 뒷받침 할 수 있는 농약의 잔류에 대한 자료가 필요하다.^{3,4)} 따라서 농약이 환경에 유입된 후 자연계 시료 중 농약의 잔류농도를 조사하게 된다.

제주도의 농업에서 사용된 농약은 인근 해역으로 유입되어 해양오염을 유발시킬 가능성이 있다. 그러므로 농약이 제주도 연안 해양환경에 미치는 영향을 연구하기 위해서는 해수와 저니토 중 농약잔류를 조사할 필요가

있다. 또한 농약의 축적여부를 조사하기 위해 바다에 있는 동식물내의 농약을 분석할 필요가 있다. 그러나 우리나라에서는 해수 및 해산동식물의 잔류농약 오염현황에 대해서는 매우 산발적으로 발표되고 있어 그 전모를 파악하기에는 매우 어려운 실정에 있다.^{5,6)} 또한 지금까지 제주도 연안 해역에서의 해수와 저니토 및 동식물 중 유기인계 잔류농약에 관한 보고는 거의 없는 실정이다.

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

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

시료채취 위치는 일반 생활환경 오염원이 주원인 되는 제주시 부근의 도두 연안과 농업 생활환경 오염원이 주원인 되는 서귀포시 인근에 위치한 위미 연안을 선정하였다(Fig. 1). 시료채취시기는 감귤농장에서 농약을 많이 살포하는 시기에 해당하는 1996년 5월 26일과 이와 비교하기 위하여 농약 비살포시기인 1996년 10월 14일에 하였다.

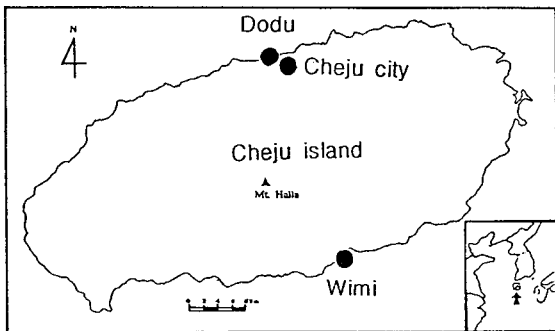


Fig. 1. Sampling locations for evaluation of residual organophosphorus pesticides in the coastal environment on the Cheju island.

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 예코만 Core를 사용하였다. 해저내의 우뚝가사리와 미역 그리고 소라와 성게는 잠수하여 채취하였다.

2.2. 농약 분석

유기인계 농약의 분석은 다음과 같이 하였다. 저니토 및 마쇄한 우뚝가사리와 미역, 소라 및 성게 각각 100g을 300mL의 삼각플라스크에 취하고, 여기에 100mL의 acetone을 가하고 10분 동안 왕복진탕 추출하였다. 잔사를 50mL의 acetone으로 2회 반복 세척하여 여액을 합한다. 추출액을 감압여과하고, 이를 dichloromethane 150mL

로 3회 추출하였다. Dichloromethane 용매층은 10g의 무수 Na_2SO_4 층을 통과시켜 탈수시킨다. 그리고 이를 감압 농축시킨 후 n-hexane으로 용량을 2mL로 맞춘 후, 정제용 시료로 하였다. 물 시료는 200mL을 dichloromethane 150mL로 3회 추출 한 후 그 이후는 고체시료 분석과 동일하게 하였다.

정제과정은, 정제용 column(ID 15mm×30cm)에 activated carbon : cellulose(1:10) 5g을 가하고 그 위에 5g의 무수 Na_2SO_4 를 가한 다음 n-hexane 30mL로 씻어낸다. Column 상단이 마르기 전에 정제용 시료를 가하고, Benzene 150mL로 용출 시킨다. 이 용출분획을 감압농축시키고, n-hexane로 최종부피를 2mL 맞춘 후 GC-FPD분석용 시료로 하였다.^{7,8)}

2.3. 기기분석

Flame photometric detector(FPD)가 부착된 Hewlett packard 5890 series II gas chromatography를 사용하여 유기인계농약을 분석하였다. 온도는 주입구를 250℃, 검출기는 270℃로 하였다. Column은 Ultra II Capillary column(0.2mm×25m)을 사용하였고, 170℃~270℃(20℃/min)로 승온분석 하였다. 이동상은 N_2 을 1.02mL/min으로 하였다. 농약 혼합액(Crescent Chemical Co.)은 표준 농약 EPN(순도: 99.9%)과 Monocrotophos(순도: 99.9%)를 각각 2.10mg/L 및 3.52mg/L가 되게 조제하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기인계 농약의 분석

EPN과 monocrotophos 표준품의 GC-FPD chromatogram은 Fig. 1의(A)와 같았다. Monocrotophos의 유지시간은 5.661분, EPN은 12.920분 이었다. Monocrotophos의 유지시간을 1로 하였을 때 EPN의 상대적인 유지시간은 2.28배였다. 한편 최소 검출량은 Table 1와 같이 EPN은 0.57pg, monocrotophos는 0.64pg이었다. EPN, monocrotophos의 최소 검출량이 아주 낮았으므로, GC-FPD가 유기인계 화합물에 감응성이 매우 양호하였다.

Table 1. Detection limit of organophosphorus pesticides on the gas chromatography-FPD

Common name	Detection limit(pg)
EPN	0.57
Monocrotophos	0.64

시료 중 EPN, monocrotophos의 최소 검출농도는 Table 2와 같다. 해수시료 200mL 취하고 최종부피를 2mL로 하였을때 EPN은 0.005ng/mL이고, monocrotophos는 0.006ng/mL이었다. 한편 저니토와 식물, 동물 등 고체 시료에서의 최소 검출농도는 EPN이 0.010ng/g이고, monocrotophos는 0.012ng/g이었다. 한편 회수율은 1 ppm(n=2)의 해수에서 90.3%였고, 저니토와 식물, 동물에서 각각 86.2%, 82.1%, 81.7%였다.

Table 2. Qualified detection concentration of organo-phosphorus pesticides on the gas chromatography-FPD

	Water (ng/mL)	Sediment (ng/g)	Plant (ng/g)	Animal (ng/g)
EPN	0.005	0.010	0.010	0.010
Monocrotophos	0.006	0.012	0.012	0.012

3.2. 시료의 chromatogram

Fig. 2의 (B)는 시료 중 저니토의 GC-FPD chromatogram이다. Monocrotophos와 EPN 표준품의 유지시간인 5.661분, 12.920분에 피크가 나타나지 않았다. 따라서 monocrotophos와 EPN이 불검출 됨을 보여주고 있다. 불검출된 시료에서 monocrotophos와 EPN의 유지시간이 조금 이동되었는지 확인하기 위하여, 불검출된 시료에 monocrotophos와 EPN을 첨가하여 확인하였다. Fig. 2의 (C)는 불검출된 저니토(B)시료에 표준품 monocrotophos와 EPN을 첨가한 GC-FPD chromatogram이다. 여기서는 첨가된 monocrotophos와 EPN의 피크만 첨가되어 나타났다. 따라서 불검출된 시료에서 monocrotophos와 EPN의 유지시간인 5.661분, 12.920분에 피크가 나타나지 않음을 확인할 수 있었다. 자연계 시료 중 EPN, monocrotophos 농약 농도가 최소 검출농도보다 낮을 때는 본 실험의 분석조건에서는 검출되지 않는다. 따라서 이를 불검출(Not Detected : ND)로 표시하였다.

3.3. 해수 중 유기인계 농약잔류

해수 중 유기인계 농약 EPN, monocrotophos 농도는 Table 3과 같다. 감귤농장에서 농약을 많이 살포하는 1996년 5월 중 EPN, monocrotophos 농약이 모두 검출되지 않았다. 농약 비살포 시기인 1996년 10월에 채취된 해수에서도 이들 농약이 검출되지 않았다. 따라서 감귤농장에서 농약을 많이 살포하는 시기와 비살포 시기에 따른 유기인계 잔류농약의 차이가 없었다.

이해근⁹⁾이 국내 주요하천에 대한 유기인계 농약을 조사한 보고에 따르면, IBP와 diazinon의 유기인계농약이 검출되었으며, 조사 최고치는 각각 1.53과 0.39ppb이었다. 그러나 fenthion, fenitrothion, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorfenvinphos, phenthoate 및 edifenphos 등의 유기인계 농약은 어느 시료에서도 검출되지 않았다.

자연계 중에 농약의 동태는 환경요인에 의하여 영향을 받으며 농약의 종류, 사용방법 및 살포량, 살포시기 등에 따라서 행동양상이 다르다. 농약은 증산, 산화, 가수분해, 미생물의 활동 및 식물체로의 이동 등의 과정을 거쳐 분해된다. 그리고 농약의 잔류기간은 화합물의 구조, 조성에 따라서 차이가 난다.^{10,11)} 또한 물에 접촉된 농약의 분해는 물의 특성, 온도, pH 등의 수질조건과, 증발, 가수분해와 산화, 환원, 이성질화, 광분해, 미생물에 의해서 영향을 받는다.¹²⁾ 따라서 유기인계 화합물의 종류에 따라 잔류특성이 상이함을 알 수 있다.

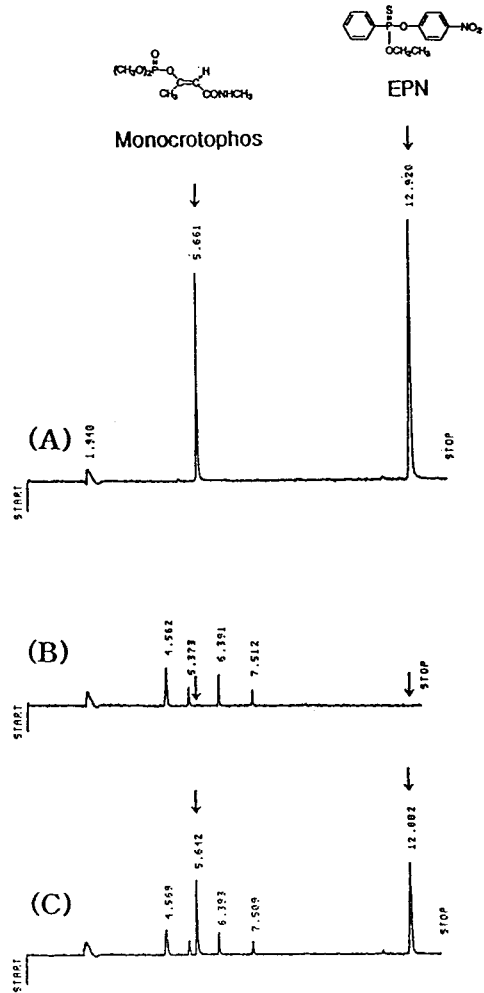


Fig. 2. GC-FPD chromatogram for the standard EPN (2.02ng) and monocrotophos(3.52ng)(A), the sample of sediment(B), and the sample of sediment added the standard EPN and monocrotophos(C).

Table 3. Residual levels of organophosphorus pesticides in sea water on the suburbs of the Cheju and Wimi in 1996

		EPN	Monocrotophos
Cheju	May	ND ¹⁾	ND
	Oct.	ND	ND
Wimi	May	ND	ND
	Oct.	ND	ND

¹⁾ Not detected

3.4. 저니토 중 유기인계 농약잔류

수질시료를 채취한 지점과 동일한 장소에서 얻은 저니토 중 유기인계 농약 잔류량을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 남제주도의 농업지역인 위미연안의 전체시료에서 EPN과 monocrotophos가 검출되지 않았다. 또한 북제주도에 위치한 제주시 연안에서도 전체시료에서 EPN과 monocrotophos가 검출되지 않았다. 즉 북제주도와 남제주도 근해에서 동일한 결과가 나왔다. 이러한 결과는 유기인계 농약은 수질 중에서 불안정하고 가수분해가 빨라서 저니토 중에 흡착되어 잔류할 가능성이 적기 때문이라고 생각한다.¹³⁻¹⁵⁾

Table 4. Residual levels of organophosphorus pesticides in sediment on the suburbs of the Cheju and Wimi in 1996

		EPN	Monocrotophos
Cheju	May	ND ¹⁾	ND
	Oct.	ND	ND
Wimi	May	ND	ND
	Oct.	ND	ND

¹⁾ Not detected

3.5. 우뭇가사리 및 미역 중 유기인계 농도

해수와 저니토 중에서 유기인계 농약이 불검출 되었어도 해양환경 중의 생물 즉 식물과 동물에서도 잔류 여부를 조사할 필요가 있다. 해수 내 식물체 시료인 우뭇가사리와 미역 중 EPN, monocrotophos의 잔류농도가 제주시는 Table 5, 위미는 Table 6과 같다. 제주시와 위미지역에서 5월에 채취된 우뭇가사리, 미역에는 EPN, monocrotophos가 모두 검출되지 않았다. 또한 10월에 채취된 우뭇가사리, 미역에서도 검출되지 않았다. 이와 같이 제주도해양의 식물시료에서는 유기인계 농약인 EPN과 monocrotophos이 검출되지 않았다.

3.6. 소라 및 성게 중 유기인계 농약

해수와 저니토와 식물의 시료를 채취한 위치에서의 해양동물 중, 어류보다 이동이 매우 느린 소라와 성게 등의 동물을 선택하였다. 소라와 성게 중 EPN, monocrotophos의 농도는 Table 7, 8과 같다. 5월에 채취된 소라와 미역에서 EPN, monocrotophos은 모두 검출되지 않았다. 또한 10월에 채취된 소라, 성게에서도 이들 농약이 검출되지 않았다.

본 연구에서 해수와 저니토에서 EPN과 monocrotophos가 불검출 되었어도, 소라와 성게에서는 이들 농약이 검출 될 수 있다. 그러나 소라와 성게와 같은 동물시료에서 이들 유기인계 농약이 검출되지 않은 것으로 나타났다.

Pesticide manual¹⁶⁾에 따르면, monocrotophos는 토양 중 반감기가 1-5일로써 자연계 시료 중에서 매우 빠르게 분해가 일어난다. 또한 EPN도 토양중 반감기가 15-30일로 반감기가 비교적 짧다. 따라서 이러한 monocrotophos

Table 5. Residual levels of organophosphorus pesticides in seaweed cava (*Ecklonia cava*) and Agar (*Gelidium amansii*) of ocean on the suburbs of the Cheju city in 1996

		EPN	Monocrotophos
Seaweed	May	ND ¹⁾	ND
	Oct.	ND	ND
Agar	May	ND	ND
	Oct.	ND	ND

¹⁾ Not detected

Table 6. Residual levels of organophosphorus pesticides in seaweed cava (*Ecklonia cava*) and Agar (*Gelidium amansii*) of ocean on the suburbs of the Wimi in 1996

		EPN	Monocrotophos
Seaweed	May	ND ¹⁾	ND
	Oct.	ND	ND
Agar	May	ND	ND
	Oct.	ND	ND

¹⁾ Not detected

와 EPN의 화학적 성질도 제주도 연안 해양환경에서 monocrotophos와 EPN이 불검출로 나타남을 설명할 수 있는 요인 중 하나가 될 수 있다.

Table 7. Residual levels of organophosphorus pesticides in turban sell (*Batillus cornutus*) and sea urchin (*Anthocardis Crassispina*) of ocean on the suburbs of the Cheju city in 1996

		EPN	Monocrotophos
Turban sell	May	ND ¹⁾	ND
	Oct.	ND	ND
Sea urchin	May	ND	ND
	Oct.	ND	ND

¹⁾ Not detected

Table 8. Residual levels of organophosphorus pesticides in turban sell (*Batillus cornutus*) and sea urchin (*Anthocardis Crassispina*) of ocean on the suburbs of the Wimi in 1996

		EPN	Monocrotophos
Turban sell	May	ND ¹⁾	ND
	Oct.	ND	ND
Sea urchin	May	ND	ND
	Oct.	ND	ND

¹⁾ Not detected

4. 결 론

제주도 연안의 수산물 생산력 향상을 위해서는 연안 해양환경 보전이 무엇보다 중요하므로, 제주도 연안 환경에 영향을 미칠 육상 오염원이 연안환경과 수산생물에 미치는 영향을 규명할 필요가 있다. 따라서 제주도의 농업 오염물질 중 유기인계 농약에 의한 연안해역의 오염을 규명하고자, 1996년 5월과 10월에 제주시와 위미의 근해 해양환경시료에서 EPN과 monocrotophos 유기인계 농약 잔류를 조사하였다.

GC-FPD에 의한 EPN, monocrotophos의 시료 중 최소 검출농도는 해수에서는 각각 0.005ng/mL, 0.006ng/mL이었다. 또한 동식물의 고체시료에서는 0.010ng/g, 0.012ng/g이었다.

EPN과 monocrotophos은 제주시와 위미에서의 해수와 저니토에서 모두 검출되지 않았다. 또한 식물시료인 우뭇가사리, 미역과 동물시료인 소라와 성게에서도 EPN, monocrotophos이 불검출이었다. 이와 같은 결과는 농약 비살포기인 10월 뿐만 아니라, 농약 살포기인 5월에서도 동일하였다. 또한 감귤농업을 많이 하는 남제주도의 위미연안뿐만 아니라, 북제주도의 제주시 연안에서도 동일한 결과가 나왔다.

따라서 제주도 근해 해양 환경 중에서 농업오염물질인 유기인계 농약 EPN과 monocrotophos의 잔류는 없는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) 이성환, 홍종욱, 1979, 개정 농약학, 향문사, 142-187 pp.
- 2) 농약공업협회, 1997, 농약사용지침서, 농약공업협회, 332-333pp., 425p.
- 3) 이서래, 1993, 식품의 안정성 연구, 이화여자대학교 출판부, 12-140pp.
- 4) 이서래, 이해근, 허장현, 1996, 토양 중 농약잔류 허용 기준 설정을 위한 자료, 한국환경농학회지, 15(1), 128-144.
- 5) 오윤근, 김정호, 1997, 유기염소계 잔류농약이 제주도

- 연안 해양환경에 미치는 영향, 한국수질보전학회지, 13(3), 317-324.
- 6) 김정호, 서승교, 오윤근, 1999, 제주도 연안 해양 중 benomyl의 잔류, 농약과학회지, 3(1), 51-56.
- 7) AOAC, 1975, Official methods of analysis of the association of official analytical chemists, 12th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C., 518p.
- 8) 유홍일, 이해근, 전성환, 1991, 농약잔류분석방법, 동화기술, 19-88pp.
- 9) 이해근, 이영득, 박영선, 신용화, 1983, 주요 하천에 대한 농약잔류 실태조사, 한국환경농학회지, 2(2), 83-89.
- 10) Cheng, H. H., 1990, Pesticides in the soil : processes, impacts, and modeling, Soil Science Society of Amerca Inc., 303-349pp.
- 11) 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.
- 12) Dauterman, W. C., 1971, Biological and nonbiological modification of organophosphorus compound, Bull. WHO, 44, 133-151.
- 13) Eto M., 1974, Organophosphorus Pesticides : Organic and Biological Chemistry. CRC Press, Cleveland OH.
- 14) 박창규, 한대성, 허장현, 1984, 낙동강 주요 환경 구성 성분 중 유기인계 농약잔류, 한국환경농학회지, 3(1), 36-44.
- 15) 박병준, 최주현, 이병무, 임건재, 김찬섭, 박경호, 1998, 몇가지 수중 환경요인에 의한 iprobenfos, isoprothiolane 및 diazinon의 분해속도, 농약과학회지, 2(2), 39-44.
- 16) Tomlin C., 1994, Pesticide Manual, Crop Protection Publications, 393-394pp., 708-709pp.