

## 페비닐 열분해 재활용품 중의 잔류농약 분석

신혜순\*, 심성훈<sup>1</sup>

덕성여자대학교 약학대학, <sup>1</sup>한국기계연구원 환경기계기술연구부

### Determination of Residual Pesticides in Recycle Product of Waste Plastic Pyrolysis

Hea Soon Shin\* and Sung Hoon Shim<sup>1</sup>

College of Pharmacy, Duksung Women's University, Seoul 132-714, Korea

<sup>1</sup>Dept. of Ecomachinery engineering, Korea Institute of Machinery & Materials, Daejeon 305-343, Korea

#### ABSTRACT

Environmental waste treatment technology is transforming from incineration system to pyrolysis gasification system. And there it is necessary for our country to adapt gasification system urgently to prevent the land pollution and lack of landfill area. The objective of this study was to determine the pesticides residues of derived product of pyrolysis gasification system for recycling of waste plastic by gas chromatograph-mass selective detector and nitrogen phosphorus detector. The residual pesticides were not detected in derived product of waste recycling. But some pesticide was detected on raw level (0.02~0.05 ppm) in waste plastic sample.

**Key words** : Waste treatment technology, Pesticides analysis

#### 서론

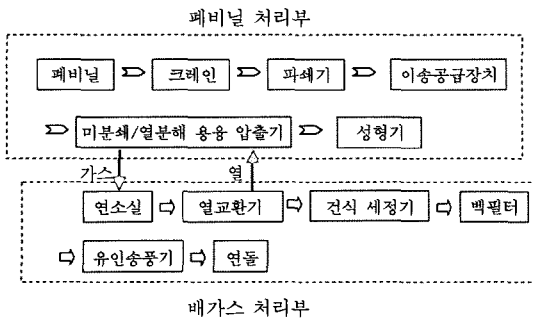
산업의 발달로 지구상의 자원이 점차 고갈되어 가고 있는 즘에 각종 폐기물은 양과 질적인 면에서 증가 일로에 있다. 폐기물 중에서 농촌 환경의 주요염원인 멀칭용 페비닐은 제대로 수거되지 않고 있어 토양과 수질 오염에 문제가 되고 있다. 토양에 방치되어 농작물의 성장을 방해할 뿐만 아니라 강이나 바다로 흘러가 수중 생태계를 파괴하여 심각한 피해를 주기도 한다 (Ambrus, 1986;

Holland, 1990; Tomoko, 1995). 최근 들어 페비닐의 재활용 자원화를 위해 개발된 건식 열분해 재활용 공정은 농업폐기물로 인한 토양오염과 농약성분의 잔류성에 기인되는 내분비 장애물질 배출문제를 예방할 수 있는 친환경적 자원화 기술로 부각되고 있다 (Stahlberg and Feuerriegel, 1994; Feuerriegel *et al.*, 1994) (Fig. 1).

페비닐의 재활용 자원화를 위한 건식 열분해 재활용 공정을 통하여 생성된 제품들은 하수관이나 건설재료 등으로 활용이 가능하며 페타이어나 폐합성수지류의 처리에도 활용이 가능하다 (Stahlberg and Feuerriegel, 1994). 이러한 친환경 재활용품의 생물학적 독성영향평가 차원에서 농약성분의 잔류

\* To whom correspondence should be addressed.

Tel: +82-2-901-8498, E-mail: hsshin@duksung.ac.kr



**Fig. 1.** Drying pyrolysis gasification system for waste plastic recycling.

도에 대한 평가는 필수적인 단계이다. 농업 폐비닐을 재활용 자원화한 생산품에 농축되어 내포되어 있는 농약의 잔류문제는 국민건강에 심각한 영향을 미칠 수 있기 때문에 안전성에 대한 관심이 현저하게 높아지고 있다(Hemingway, 1984; S. Mark *et al.*, 1991).

본 연구에서는 폐비닐을 처리하는 건식 열분해 과정에서 파생되는 물질의 잔류농약성분으로 의한 생체독성에 관하여 조사해 보고자 하였다. 열분해 재활용품의 성분분석 즉, 잔류농약분석에는 시료로부터 농약을 추출하는 용매추출과정, 시료추출물 중 공존하는 방해성분을 제거하는 정제과정, 실제 농약을 분석하는 GC나 HPLC과정, 분석결과를 다시 확인하는 과정을 거쳐서(Omura *et al.*, 1990; Bicchi *et al.*, 1997) 크로마토그래피의 검출기로서는 질량분석기를 사용한 GC-질량선택 검출기(mass selective detector)를 이용하여 정량 및 정성분석하는 방법으로 보고하고자 한다.

**재료 및 방법**

**1. 분석기기**

GC는 Agilent HP6890 series gas chromatograph/5973 mass selective detector (Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 분석하였으며, 컬럼은 HP-1 (crosslinked methyl siloxane, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, splitless, Hewlett Packard)를 사용하였다. GC/NPD (nitrogen phosphorus detector)의 분석조건은 Table 1에 나타내었고, GC/MSD의 분석조건은

**Table 1.** Analytical condition of GC-NPD for pesticide confirmation

Column	HP-1 (30 m × 0.32 mm (I.D.) × 0.25 μm (film thickness))
Detector temp.	250°C
Injector temp.	270°C
Oven temp	6°C/min 100 → 250°C
Carrier gas	He (1 ml/min), H <sub>2</sub> (4.5 ml/min)
Fuel gas	Air (175ml/min)

**Table 2.** Analytical condition of GC/MSD for pesticide confirmation

Column	HP-5 (30 m × 0.32 mm (I.D.) × 0.25 μm (film thickness))
Injector temp.	250°C
Oven temp.	6°C/min 100 → 250°C
Carrier gas	He(1ml/min)
Ion source temp.	180°C
Transfer line temp.	200°C
Ionization mode	E1
Injection mode	splitless
Electron energy	70 ev

Table 2와 같다.

**2. 시험물질의 추출 및 분리**

폐비닐의 재활용 자원화를 위한 건식 열분해 재활용 공정시료를 분쇄하여 50 g을 취해서 500 ml 플라스크에 넣고 아세토니트릴 300 ml를 flask에 가하고 ultrasonic cleaner에서 30분간 추출한 다음 여과하고 다시 아세토니트릴 100 ml로 세척하였다. 여액을 500 ml separating funnel에 옮기고 증류수 200 ml와 E & K filter로 NaCl 50 g을 넣은 유리병에 여과한 다음 잘 흔들어 방치하였다. n-Hexane 100 mg와 50 ml로 2회 추출하여 유기용매층과 물층이 분리되면 추출한 n-hexane 층을 취하여 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 수분을 제거하고 rotary vacuum evaporator로 50°C 수욕 상에서 증발 농축하였다. 이 잔사를 MC 2 ml에 재 용해한 후, LC-florisil cartridge를 이용하여 10% acetone/hexane으로 정제하고 수욕조에서 질소를 이용하여 용매를 증발시키고 그 잔사에 MC 5 ml를 가하여 GC분석용 시료액으로 하였다. 시료물질은 TLC로 분리하였으며 NMR로

구조를 확인하였고, GC에서 최적 분석조건을 확립하였다(S. Mark *et al.*, 1991; Lee *et al.*, 1996).

### 3. 농약 표준액

표준액 조제는 각 농약 표준품 약 10 mg을 정밀하게 취하여 100 ml volumetric flask에 넣고 methanol에 녹여 100 ppm으로 조제하여 stock solution으로 한 후 이 용액을 다시 methanol로 희석하여 일정한 농도가 되게 하여 사용하였다. 한국과학기술연구원 특성분석센터의 농약표준품 carbophenothion, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, diazinon, dimethoate, ethion, edifenfos, EPN, ethoprophos, fenitrothion, malathion, metalaxyl, methidathion parathion, parathion-methyl, pirimicarb, pirimifos-methyl, pyrazophos, terbufos, triazophos 등 20종을 참조하였다.

### 결과 및 고찰

농업폐비닐의 농약잔류량은 투입량에 의해 좌우되지만 토양 및 기상조건 등에 따라서도 달라진다. 살포한 농약은 대부분 토양에 떨어지고 투입된 농약은 휘산, 용탈, 분해 등 여러 과정을 통하여 토양으로부터 소실된다. 잔류농약의 분해는 대부분 미생물에 의하여 세균, 방선균, 사상균, 효모 및 단세포조류에 이르기까지 많은 종류의 미생물이 농약의 분해에 관여하며, 이러한 원리는 폐수의 정화기술로도 많이 이용되고 있다(Tomoko, 1995; Garcia-Repetto *et al.*, 1996).

질량분석기는 대다수 유기화합물을 검출할 수 있는 기기로서, 다른 검출기에서는 확인하기 어려운 물질에 관한 정보를 제공해 줄 뿐만 아니라 electron impact (EI), positive chemical ionization (PCI) 등의 방법으로 목적 시료성분을 높은 감도로써 검출할 수 있다는 장점이 있다. 미지시료에 대한 농약 잔류도를 검색할 경우 한 번의 시료주입으로 retention time과 spike peak에 의한 정성과 정량이 가능하며, 각 농약표준품들의 mass spectrum으로 screening test와 확인이 가능하고, selected ion monitoring mode (SIM)에 의한 fragment ion (target ion, confirmation ion)을 선택하여 고감도 정량분석이 가능하다는 특징이 있다(Cho *et al.*, 2001; Oehme *et*

*al.*, 1986).

회수율 시험은 일반적으로 잔류농약이 검출되지 않은 페비닐 성분과 재활용품 시료를 분석하기 위해서 농약표준품을 1 ppm 수준으로 조제한 혼액을 5 ml 첨가하여 위와 동일한 추출 정제방법으로 시료처리하여 최종 1 ml로 하여 GC 분석하였다. Table 3과 같이 70.9~113.3 ppm으로 평균 94.6%를 나타내어 비교적 우수한 회수율을 나타내었다.

시료 중의 잔류농약 분석시험은 모든 시험물질들은 잔류농약 허용기준 및 시험 방법(식품의약품안전청 고시 제1999-5호)이 전처리 과정이 복잡하여 시간 소비가 많고 시약의 소모가 많은 것을 보완하고자 CDFA(California Department of Food and Agriculture)에서 사용하는 다성분 동시추출법을 수정하여 추출 정제하였다(S. Mark *et al.*, 1991; Pho *et al.*, 1998).

일반적으로 잔류농약을 분석하기 위해서는 시료로부터 농약을 추출하는 과정과 시료 추출물 중에 공존하는 여러 가지 방해 성분을 제거하는 과정을 거쳐야 하는데, 본 실험에서는 유기물질 시료추출에 효과적인 acetonitrile을 사용하여 추출하였으며 추출물의 정제는 LC-florisil cartridge를 이용하여 10% acetone/hexane로 유출하는 정제과정을 거쳤다. GC에 주입하는 시료용액의 용매는 기화용적이 적은 비극성의 hexane을 사용하였다. GC/MSD로 검출여부를 확인하였다.

Fig. 2와 Fig. 3에 나타난 결과는 각 농약 표준품을 정밀하게 취하여 methanol 용매로 희석하여 일정한 농도가 되게 한 후 stock solution으로 한 후 이 용액을 다시 methanol로 희석한 일정한 농도에서 GC/MSD로 비교분석한 spectrum들을 나타내었다. 20종의 농약을 2그룹으로 분류하고 GC/MSD SIM mode로 비교적 분자량이 작은(229 g) dimethoate에서부터 고온에서 복수의 피크로 검출되는 carbophenothion까지 검출이 가능하였다.

페비닐의 재활용 자원화를 위해 개발된 건식 열분해 재활용품 시료 중의 잔류 농약량을 분석한 결과 재활용품 시료에서 표준농약 이상의 잔류 농도가 검출되지 않았다. 페비닐에서 추출한 성분에서는 diazinon과 fenitrothion이 0.02~0.05 ppm 및 0.02~0.07 ppm 정도의 미량으로 검출되었다(Table 4). 그러나 여러 농약의 잔류량이 검출되지 않은 것은 자연적인 감소 및 열에 의한 분해 소실로 생

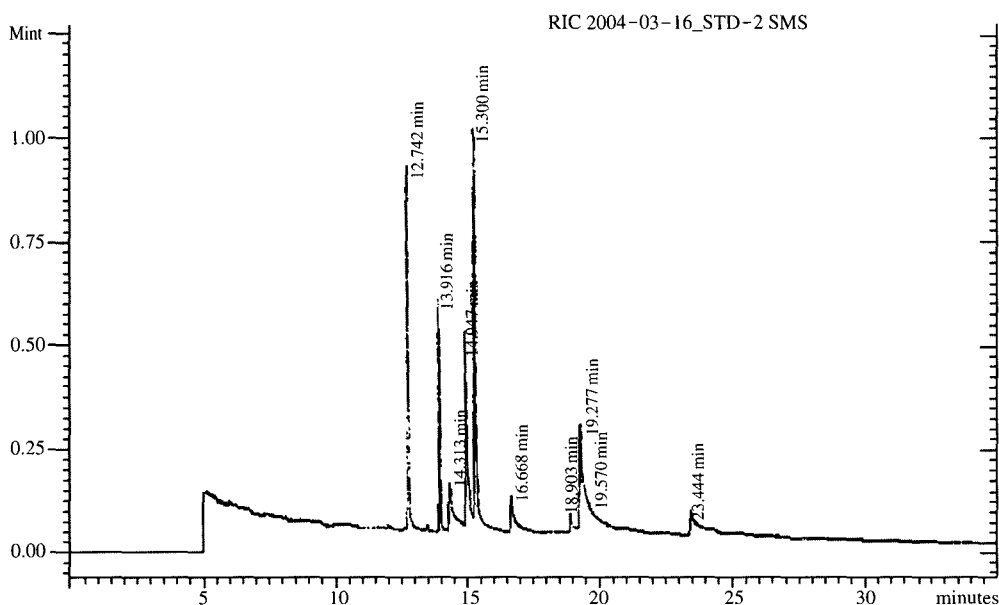
**Table 3.** Recovery(%) and retention time of analytical pesticides by GC-NPD and GC-MSD

Pesticide	Molecular formula	MW	RT	TI	Recovery(%) $\pm$ SD
Carbophenothion	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	342.9	21.13	145	150.1 $\pm$ 32.8
Chlorpyrifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> PS	350.6	17.81	314	98.9 $\pm$ 13.8
Chlorpyrifos-methyl	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	322.5	16.95	286	100.2 $\pm$ 12.1
Diazinon	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	304.4	15.85	179	93.1 $\pm$ 3.4
Dimethoate	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	229.2	14.95	87	126.6 $\pm$ 4.1
Edifenfos	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	310.4	20.97	310	110.6 $\pm$ 21.8
EPN	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub> PS	323.3	22.74	157	81.33 $\pm$ 8.25
Ethion	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	384.5	20.43	231	104.0 $\pm$ 2.9
Ethoprophos	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	242.3	13.82	200	71.2 $\pm$ 3.4
Fenitriethion	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>5</sub> PS	277.2	17.40	277	96.8 $\pm$ 12.1
Malathion	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>	330.3	17.76	173	93.5 $\pm$ 6.6
Metalaxyl	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	279.0	17.27	206	76.9 $\pm$ 14.5
Methidathion	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	302.3	18.93	145	94.9 $\pm$ 10.4
Parathion	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> PS	291.3	18.03	291	99.7 $\pm$ 8.5
Parathion-methyl	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> PS	263.2	16.97	263	113.3 $\pm$ 15.4
Pirimicarb	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	238.3	16.49	166	100.4 $\pm$ 14.5
Pirimiphos-methyl	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	305.3	17.54	290	87.8 $\pm$ 31.6
Pyrazophos	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	373.4	25.46	221	127.8 $\pm$ 16.7
Terbufos	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>	288.4	15.54	231	70.9 $\pm$ 13.6
Triazophos	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	313.3	20.66	162	106.4 $\pm$ 12.1

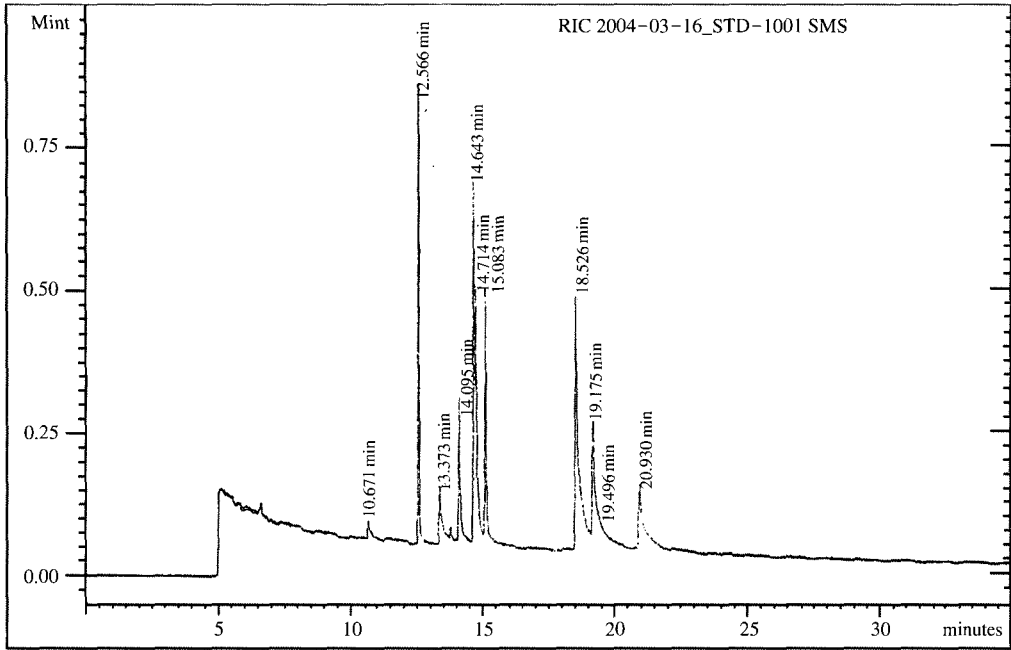
Recovery (%) = [(spiked sample)conc-(blank sample)conc]/(added standard)conc  $\times$  100

Each result of recovery is the average  $\pm$  standard deviation of 3 determinations.

MW, molecular weight; RT, retention time; TI, target ion.



**Fig. 2.** Standard gas chromatogram for pesticides HP-5 capillary column. 13.916 min, chlorpyrifos-methyl; 12.742 min, diazinon; 19.277 min, edifenfos; 14.947 min, malathion; 14.313 min, metalaxyl, 16.668 min, methidathion; 15.300 min, parathion; 23.444 min, pyrazophos; 18.903 min, triazophos



**Fig. 3.** Standard gas chromatogram for pesticides HP-5 capillary column. 10.671 min, carbophenothion; 12.566 min, chlorpyrifos; 13.373 min, ethion; 14.095 min, EPN; 14.643 min, ethoprophos; 14.714 min, fenitrothion; 15.083 min, parathion-methyl; 18.526 min, pirimicarb; 19.175 min, pirimifos-methyl; 20.930 min, terbufos

**Table 4.** Residual concentration of pesticides in derived product of pyrolysis gasification system for recycling of waste plastic by GC-MSD (ppm)

Pesticide	RC		Pesticide	RC		Pesticide	RC	
	WP	RP		WP	RP		WP	RP
Carbophenothion	<0.01	<0.01	Ethion	<0.01	<0.01	parathion-methyl	<0.01	<0.01
Chlorpyrifos	<0.01	<0.01	Ethoprophos	<0.01	<0.01	Pirimicarb	<0.02	<0.02
Chlorpyrifos-methyl	<0.01	<0.01	Fenitrothion	<0.04	<0.01	Pirimifos-methyl	<0.01	<0.01
Diazinon	<0.03	<0.01	Malathion	<0.02	<0.02	Pyrazophos	<0.02	<0.02
Dimethoate	<0.03	<0.03	Metalaxyl	<0.07	<0.07	Terbufos	<0.01	<0.01
Edifenfos	<0.02	<0.02	Methidathion	<0.02	<0.02	Triazophos	<0.02	<0.02
EPN	<0.01	<0.01	Parathion	<0.01	<0.01			

RC, residual concentration; WP, waste plastic; RP, recycling product

각해 볼 수 있다. 농업환경에 투입된 농약은 멀칭용 비닐의 표면에 부착되어 일정기간 그대로 잔류하지만 여러 가지 요인에 의해서 소실된 것으로 생각된다. 잔류농약을 가장 현저하게 제거하는 것은 강우, 햇빛에 의한 광분해 및 대기중으로의 휘산작용이다. 농약화합물의 구조가 불안하면 그만큼 쉽게 분해되고 농약의 증기압이 높거나 기온이 높을수록 휘산량이 많아지고 모든 분해작용이 촉진

되어 잔류기간이 단축될 수 있었던 것으로 추정된다(Luke *et al.*, 1985; Wolf, 1992).

이와 같은 결과를 기초로 하여, 폐비닐의 재활용 자원화를 위해 개발된 건식 열분해 재활용 공정인 농업폐기물로 인한 토양오염과 농약성분의 잔류성에 기인되는 내분비 장애물질 배출문제를 예방할 수 있는 친환경적 자원화 기술로서 사용가능한가에 관한 잔류농약평가의 자료로 제공하게 되었다.

현재 열분해 재활용품의 유해성 평가를 위하여 시험동물을 이용한 생체독성 평가에 대한 실험을 시도하는 등 지속적인 연구를 진행하고 있다.

### 감사의 글

본 연구는 농림부에서 지원하는 농림첨단 기술개발사업(202047-02-1-WT012)으로 수행된 연구 결과의 일부이며, 이와 관련하여 한국과학기술연구원 특성분석센터에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- Ambrus A. Application of multiresidue procedures in pesticides residues analysis, *Pure & Appl. Chem.*, 1986; 58(7): 1035-1062
- Bicchi C, D'amato AC and Lee SM. Multiresidue method for quantitative gas chromatographic determination of pesticide residues in sweet cherries. *Journal of AOAC international.*, 1997; 80(6): 1281-1287
- Cho H, Hwang I and Choi B. Determination of residual pesticides in crude drugs-gas chromatographic Analysis of 18 pesticides-Kor. *J Pharmacogn.* 2001; 32(3): 200-211
- Feuerriegel U, Kunsch M, Stahlberg R and Steiger F. The material and energy balance of the thermoselect process: The thermoselect process for the degasification and gasification of wastes. Schweitzer, F.J. (Ed). *Efverlag.* 1994; 69-84
- Garcia-Repetto R, Garrido I and Repetto M. Determination of organochlorine, organophorus, and trizine pesticide residues in wine by gas chromatography with electron capture and nitrogen-phosphorus detection. *Journal of AOAC international.* 1996; 79(6): 1423-1439
- Hemingway RJ. Improved cost-effective approaches to pesticide residues analysis. *Pure and Appl. Chem.* 1984; 56: 1132-1138
- Holland PT. Mass spectrometric determination of pesticide residues. *Pure and Appl. Chem.* 1990; 62: 317-322
- Lee C, Park K and Shin H. A Study on Organochlorine and Organophosphorus Pesticide Residues of Korean Commercial Teas. *J. Fd Hyg. Safety* 1996; 11(2): 99-105
- Luke M A, Froberg JE, Doose GM and Masumoto HT. Improved multiresidue gas chromatographic determination of organophosphorus, organonitrogen conductivity detectors, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1985; 64(5): 1187-1185
- Oehme M, Stöckl D and Knöppel H. Comparison of the reproducibility of negative ion chemical ionization mass spectra obtained by different reagent gases on two commercial quadrupole instruments. *Anal. Chem.* 1986; 58: 554-558.
- Omura M, Hashimoto K, Ohta K, Iio T, Ueda S, Ando K and Hiraide H. Relative retention time diagram as a useful tool for gas chromatographic analysis and electron-capture detection of pesticides. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1990; 73(2): 300-306.
- Pho K, Kim H and Lee Y. Simultaneous determination of various pesticides: Analysis utilizing GC/MSD (SIM mode). *Korean J. Food. Sci. Technol.* 1998; 30(4): 721-727
- S Mark Lee, Michael L Papatthakis, Hsiao-Ming C Feng, Gray F Hunter and Joyce E Carr. Multipesticide residue method for fruit and vegetables, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1991; 339: 376-383.
- Stahlberg R and Feuerriegel U. Thermoselect-energy and raw materials recovery, part 1: process foundation for the continuous utilization of waste. *Chem. Technik,* 1994; 46: 257-266.
- Tomoko Itoyama. Simple and rapid systemic determination of various pesticides in brown rice by gas chromatography, 1995; 36(4): 516-524.
- Wolf HP. Possible new therapeutic approach in diabetes mellitus by inhibition of carnitine palmitoyltransferase 1 (CPT1). *Horm. Metab. Res. Suppl.* 1992; 26: 62-67.