J. Fd Hyg. Safety 9(4), 185-189(1994)

몇 종류의 물에서 pH 변화에 의한 유기인계 살충제의 분해과정에 관한 고찰

김종향 · 하대식*
경남보건환경연구원
경남 창원시 사림동 133-1

A Study on the Degradation Process of Organophosphorus Insecticides depending on Variation of pH in Several Waters

Jong-Hyang Kim, Dae-Sik Hah*
Institute of Health and Environment
133-1 Salim-dong Changwon-si Kyong Sang Nam-do

ABSTRACT—This study was to investigate time-dependent degradation process under various pH condition for organophosphorus(org-p) insecticides, namely Demeton-s-methyl, Diazinon, Parathion, Phenthoate, and EPN in several waters. They were analysed by GC-FTD according to standard methods for the examination of water and wastewater. In pH=4, diazinon showed disappearance after 14 days in chromatogram. In pH=11, org-p insecticides were almost degradable after 7 days. In this condition, effect of pH on degradation process was greater than that of light. In pH=7, org-p insecticides persisted residues after 112 days except Demeton-s-methyl. In BOD_5 120, 250 ppm and domestic water, org-p insecticides showed also rapid degradation process.

Keywords □ Organophosphorus insecticides, Demeton-s-methyl, Diazinon, Parathion, Phenthoate, EPN, pH

농약은 작물에 발생하는 병충해 및 잡초를 방제하고 생산물의 품질향상과 보존을 위해 사용되는 필수 영양자재로서 농산물의 안정적인 생산과 수량증대에 크게 공헌하였다. 우리나라 1960년대 이전에는 농업에 사용된 농약의 양은 극히 적어서 잔류농약에 대한 관심도 거의 없었으며, 1960년대 후반에 이르러서야 부분적으로 농산물 중의 농약 잔류 실태를 조사하였다.

그러나 1970년대에는 신품종 육성, 재배작물의 다양화 및 재배기술의 발전 등 농업기술의 발달과 병행하여 농약의 사용량이 많아지면서 환경 및 농산물 중의 잔류농약에 대한 대책이 강조되었으며, 대부분의 농약은 유기합성화학물질이므로 유익성 못지않게 정도의 차이는 있으나 독성 등 유해성도 아울러 지니고 있다. 그 중에서도 유기인계 농약의 개발은 1937년 경부터 독일의 베이어사에서 시작하여 제2차 대전 이전에 개발됨으로서 전쟁 중에 화학용 무기로 사용된 것으로서 유기인계 농약의 개발은 해충의 화학적 방제에 있어서 매우 중요한 영향을 가져온 것으로 보고되어 있다.[1,2]

유기인계 농약의 작용상의 특성을 보면 살충력이 강하고 적용해충범위가 넓고, 동식물체내에서 분해가 빠르고, 체내의 축적작용이 없이 빨리 분해되며, 광선에 의한 분해가 빨라 잔효성이 비교적 적은 편이다. 또한, 유기인계 농약은 에스테르형이므로 다른 농약에 비하여 안정성이 약하고 약산성 중성에는 안정하고 알칼리에는 가수분해가 되기 쉬우며,[3] 특히 인산에스테르, 디치오 인산에스테르는 티오 인산에스테르에 비해 불안정한 것이 많다. 단지 다이아지논은 약알

* To whom correspondence should be adressed.

칼리성 내지 중성에는 안정하고 산성에는 불안정한 것으로 알려지고 있다.[4]

잔류농약과 관련하여 국내에서는 최근까지 실태조사에는 비교적 많은 실험 연구가 보고되어 있으나, 유기인계 살충제의 물속에서의 잔류성에 관한 보고가 거의 없는 실정이며, 현재 수질오염공정시험방법[5]에 의하면 상수도 원수, 공장폐수, 그리고 폐기물 용출시험에 의한 유기인계 살충제의 5종류, 즉 디메톤-s-메칠, 다이아지논, 파라치온, 팬토에이트, 이피엔이 측정항목으로 규정되어 있다.

따라서 본 연구에서는 상기 유기인계 살충제 5종류가 pH 여러 조건에서 몇 종류의 물속에서 분해되는 과정을 시간별로 고찰하여 유기인계 살충제의 분해정도에 대해서 기초자료로 삼고자 실험을 행하였다.

재료 및 방법

시료

증류수(pH=4.0, 6.4, 9.0, 11.0), 방류수(pH=6.8, BOD_5=120 ppm), 방류수(pH=6.5, BOD_5=250 ppm), 수도물(pH=6.5)이며, 실험에 사용한 시료들은 93년 8월부터 12월말까지 채광조건이 좋은 위치에 두고 주기별로 분석하였다.

조사대상 농약

수질오염공정시험방법[5]에 규정되어 있는 디메톤-s-메칠(Riedel-dehaen, 99%), 다이아지논(D-8900 Augsburg, 98.5%), 파라치온(D-8900 Augsburg, 97.6%), 팬토에이트(D-8900 Augsburg, 94%) 이피엔(Wako Pure Chemical Co., 98%)을 조사대상 농약으로 하였다.

실험방법

시료 중의 유기인계 살충제의 분석방법은 수질오염공정시험방법(환경처 고시 제91-85호)[5]에 따라 핵산+디클로로메탄(85 : 15)으로 추출한 후, 농축기에 추출액을 농축한 후 활성탄(다르코 G+아비셀, 1 : 10)을 이용한 컬럼 크로마토그래피 방법으로 정제한 후 5 ml로 농축하여 농축한 이 액을 가스크로마토그래피에 주입하여 크로마토그램을 얻었다.

결과 및 고찰

유기인계 살충제의 GLC 분리

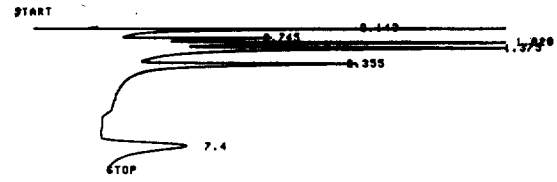

Fig. 1. FTD Chromagram of 5 Organophosphors Insecticides Standards by 10% DC-200 Packed Column.

Table 1. Gas chromatographic operating conditions for analysis of organophosphorus insecticides

Pesticide	Organophophorus insecticides
Model	Shimadzu GC-9A
Detector	FTD
Column	10% DC-200 packed column
Carrier gas	Nitrogen, purity 99.999%
Flow rate, ml/min	40
Air, ml/min	150
Hydrogen, ml/min	3.5
Column temp, °C	210
Injector temp, °C	280
Attenuator	8
Chart speed, cm/min	5
Sample size, μl	1.0

Table 2. Retention time, fortified concentration and detection limit of each pesticides on 10% DC-200 packed column

Pesticides	Retention time (min)	Fortified concentration (μg/ml)	Detection limit (μg/ml)
Demeton-S-methyl	0.745	5.09	0.06
Diazinon	1.028	5.09	0.03
Parathion	1.375	5.41	0.03
Phenthoate	2.355	5.26	0.03
EPN	7.400	5.20	0.03

알칼리 열이온화 검출기(Flame Thermionic Detector, FTD)로 분석한 유기인계 살충제의 표준품들의 크로마토그램은 Fig. 1과 같으며, 이 때의 조건들을 Table 1에 표시하였으며, 각 농약의 머무름시간(retention time) 및 표준품 농도는 Table 2와 같다.

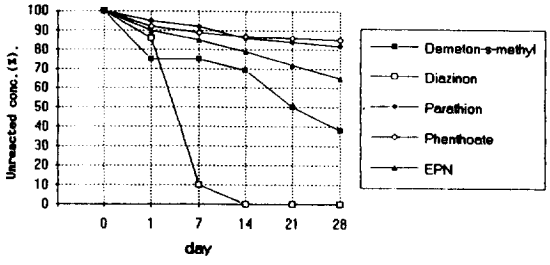

Fig. 2. Variation of concentration with time of org-p insecticides at pH=4.

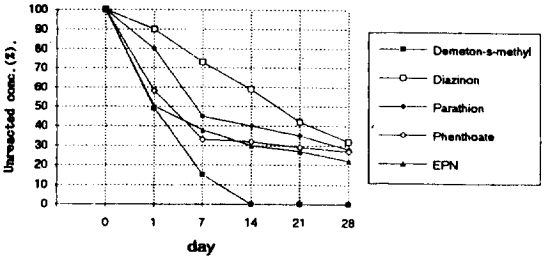

Fig. 3. Variation of concentration with time of org-p insecticides at pH=9.

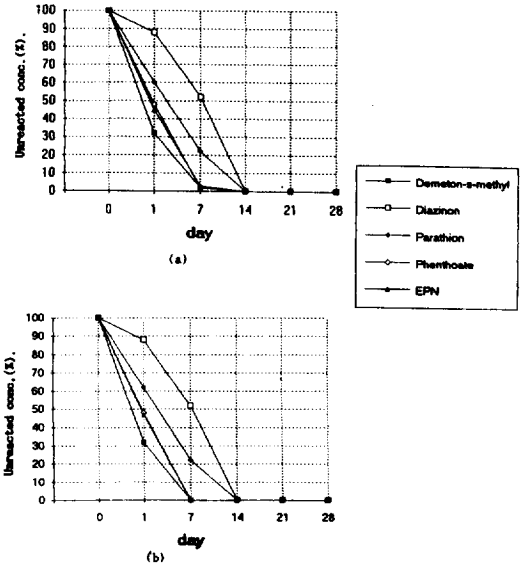

Fig. 4. Variation of concentration with time of org-p insecticides at pH=11. [(a) sunlight, (b) without sunlight]

중류수 (pH=4, 9)에서 유기인계 살충제의 분해과정

Fig. 2은 pH=4에서 유기인계 살충제의 분해과정이다. 그림에서 볼 수 있듯이 다이아지논은 7일이 지나면서 급격히 줄어들었으며, 14일 이후에는 분해되고 없음을 관찰할 수가 있었다. 이 결과에 의하면 다이아지논은 약산성 조건에서는 빠른 시간에 가수분해됨을 알 수가 있었다.[4] 또한, 다이아지논을 제외한 다른 유기인계 살충제들은 28일 이후에도 분해되지 않음을 보아 산성조건에서는 비교적 오랫동안 안정함을 알 수가 있었다. Fig. 3는 pH=9에서의 유기인계 살충제의 분해과정으로서 디메톤-s-메칠의 경우에는 14일이 지나면서 분해되었으며, 다이아지논을 제외한 다른 유기인계들은 서서히 분해되어감을 알 수가 있었다. 그러나, 다이아지논은 pH=4와는 대조적으로 분해되는 속도가 느린 것으로 보아 약알칼리성 조건에서는 상당기간 동안에서 안정함을 확인할 수가 있었다. 다이아지논의 경우, Holmwood[3]는 산성조건에서 불안정하고 약알칼리성 또는 중성에서는 안정하다는 결과와 거의 일치함을 볼 수가 있었다.

중류수 (pH=11)에서 유기인계 살충제의 분해과정

Fig. 4 (a), (b)는 pH=11 조건에서 시료들을 햇빛이 있는 장소와 햇빛이 없는 장소에서 실험한 결과이다. 14일 이후에는 유기인계 살충제들은 거의 분해되고 없음을 확인할 수 있으므로서 (a), (b) 모두 거의 유사한 결과를 얻을 수가 있었다. 일반적으로 유기인계 살충제의 빠른 분해는 광선에 의한 분해와 강알칼리성 분해에 의한 것으로 알려져 있으나[4] 이 실험의 결과에 의하면 유기인계 살충제들은 강알칼리성 조건에서 빠른 분해를 보이고 있는 것으로 보아, 광선에 의한 분해보다는 강알칼리성 조건에 의한 분해과정이 우선이라고 생각된다.

몇 종류의 물속에서 유기인계 살충제의 분해과정

Fig. 5, Fig. 6 그리고 Fig. 7 (a), (b)은 pH 6~7 부근의 시료들의 결과이다. Fig. 5은 pH=7의 중성상태에서의 분해 과정으로서 시간이 지남에 따라 점점 분해되어감을 볼 수가 있다. 단지, 디메톤-s-메칠 경우에는 다른 유기인계 살충제에 비해 빠르게 42일에서 거의 분해되고 없음을 볼 수가 있었다. 이것은 디메톤-s-메칠은 휘발성이 12.4 mg/m^3/30℃[6]로서 다

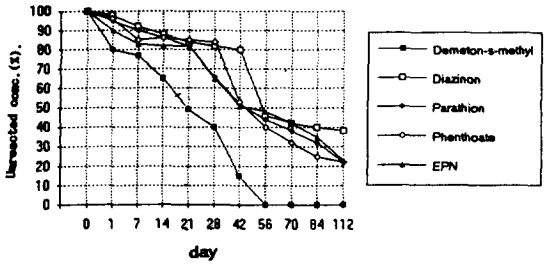

Fig. 5. Variation of concentration with time of org-p insecticides at pH=7.

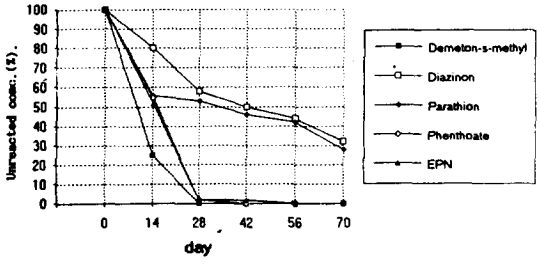

Fig. 6. Variation of concentration with time of org-p insecticides at domestic water.

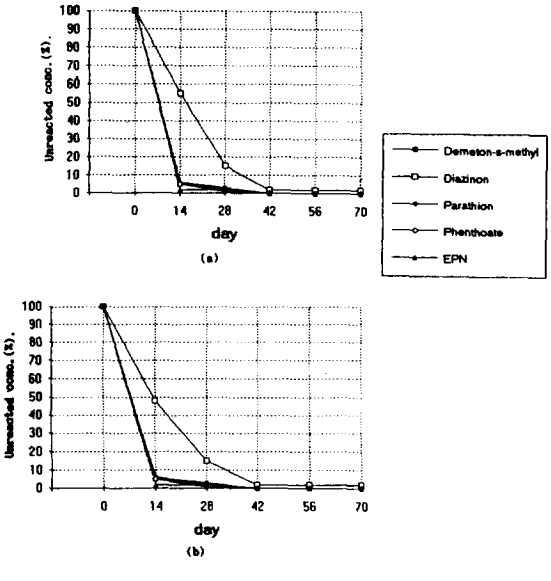

Fig. 7. Variation of concentration with time of org-p insecticides at BOD_5 [(a) 120 ppm, (b) 250 ppm]

른 유기인계들에 비하여 높기 때문으로 생각된다. 디메톤-s-메칠을 제외한 다른 유기인계 살충제들은 112일 이후에도 상당한 잔류성을 보이는 것으로 보아 폐수 처리과정 뿐만 아니라 식수와 깊은 관여가 있는 상수도 원수로의 사고에 의한 농약 유입은 사전에 방지되어야 한다고 생각된다. Fig. 6은 수도물에서 유기인계 살충제의 분해과정을 실험한 결과이다. 다이아지논과 파라치온은 70일 이후까지도 거의 30% 정도가 분해되지 않았음을 알 수가 있었고 디메톤-s-메칠, 펜토에이트 그리고 이피엔 등은 14일까지는 분해되지 않았으나 28일 이후에 거의 분해되고 없음을 알 수가 있었다. Fig. 7 (a), (b)는 산업폐수로서 (a)는 BOD_5가 120 ppm이며, (b)는 BOD_5가 250 ppm 이상의 폐수에서의 결과이다. 두 그림 모두 BOD_5 수치의 차이가 있음에도 불구하고 다이아지논을 제외하고는 14일에서 측정한 결과에 의하면 거의 모두 분해되었음을 알 수가 있었고, 다이아지논을 42일에서 측정한 결과에서는 약간의 trace(흔적)를 나타낼 정도로 긴 잔류성을 보였다. Fig. 6과 Fig. 7에서 유기인계 살충제들이 pH=7 상태에서 보다 빠른 분해를 보이고 있는 것은 Schmidt 등[7]이 유기인계가 분해되거나 또는 잔류성이 낮은 이유를 가수분해, 미생물 그리고 효소에 의한 분해라고 하는 것과 일치되는 결과로 생각된다.

결 론

몇 종류의 물속에서 유기인계 살충제 5종류가 분해되어가는 과정을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

유기인계 살충제들의 분해는 광선에 의한 분해보다는 pH에 의한 분해가 우선적이라고 생각된다. 다이아지논은 약산성 조건에서는 빠른 분해가 일어났으나, 다른 조건에서 다른 유기인계 살충제들보다 분해속도가 느림을 알 수가 있었다. pH=7인 증류수에서는 디메톤-s-메칠을 제외한 다른 유기인계 살충제들은 112일까지도 완전분해 되지 않음을 알 수가 있었다. 수도물, BOD_5가 100 ppm 이상인 물속에서는 가수분해보다는 폐수에 함유되어 있는 다른 분해 인자들에 의해 빠른 분해가 일어나는 것으로 추측된다.

최근 몇년 동안 농약공장 폭발, 농약의 상수도 원수로의 유입 등에 의한 식수오염은 가중되고 있는 것으로 알려져 있다. 본 실험은 수질오염공정 시험방법에서 정하는 유기인계 살충제의 5종류만 관찰

실험하였고, 유기 염소계 농약들이 폐수 및 폐기물에 함유되어 있을 경우에는 유기인계와 결과가 일치할 것인지는 추후 연구에 재고되어야 할 것으로 생각되어 진다. 또한 원천적으로 보다 나은 식수제공을 하기 위해서는 상수도원수, 폐수 그리고 폐기물처리시 잔류농약 및 유해물질 분해 촉진제 연구도 수행 되어야 할 것으로 본다.

국문요약

유기인계 살충제인 디메톤-s-메칠, 다이아지논, 파라치온, 팬토에이트 그리고 이피엔 등을 몇 종류의 물에서 pH 조건하에서 시간별로 분해과정을 조사하였다. 이것들의 분석은 음용수 및 산업폐수의 분석기준법에 따라서 GC-FTD를 사용하였다. pH=4 조건에서는 다이아지논은 14일 지나서 사라지고 없음을 볼 수가 있었다. pH=11에서는 유기인계 살충제들이 7일 후 거의 사라지고 없음을 볼 수가 있었는데, 이 조건에서 분해과정은 특히, 광선보다는 pH 조건에서의 분해가 우선이라고 생각된다. pH=7에서는 디메톤-s-메칠을 제외한 나머지들은 112일 이후에도 강한 잔류성을 보이고 있었다. BOD_5 120, 250 ppm 그리고 수도물에서도 역시 빠른 분해를 보이고 있었다.

참고문헌

1. 송병훈: 우리나라 농산물 중의 잔류농약과 안전성, *Kor. J. Food Hygiene*, 7(2), S21-S32 (1992).
2. 최영진, 김세원, 고영수. 광일 및 채소 중 유기인계 농약에 관한 연구, *Kor. J. Food Hygiene*, 1(2), 181 (1986).
3. G.H. Holmwood: Chemistry of pesticides, New York, John Wiley & Sons Inc., 1983.
4. 정문식외 3인: 환경화학, 신광사 p. 598 (1993).
5. 환경처: 수질오염공정 시험방법, p. 265 (1991).
6. S. Budavari: The Merck Index, Merck & Co., Inc. (1989).
7. K.A. Hassall: The Chemistry of pesticides, Macmillan press Ltd. (1982).