

海洋環境 中 有機鹽素系 農藥 殘留

오윤근, 김정호^{1*}

제주대학교 환경공학과, ¹경산대학교 환경학부

1. 서 론

1940년대 이후 우리 나라에서 사용된 유기합성 농약중 잔류독성이 크게 문제된 것은 유기염소계 농약으로서 생물농축, 먹이연쇄 등에 의한 인축에 미칠 악영향이 우려돼 왔다. 최근 제주도 감귤농장 등 농업에서는 유기염소계농약으로 captan, chlorothalonil, dicofol을 사용하고 있다. 제주도에서 감귤원 등의 농경지에서 사용되는 농약의 량은 주성분량으로 연평균 약 2,200톤이다. 이로 인해 토양, 지하수 오염 및 인근 해역으로 유입되어 해양오염을 유발시켜 해양 생태계에 커다란 위해를 끼칠 가능성이 있다.

그러나 우리나라에서는 해수 및 해산동식물의 잔류농약오염현황에 대해서 매우 산발적으로 발표되고 있어^{1,2)} 그 전모를 파악하기에는 매우 어려운 실정이다. 또한 지금까지 제주도 해역에서의 잔류농약에 관한 보고는 없는 실정이다. 따라서 제주도 연안해역 중에서 잔류농약에 관한 체계적인 연구가 시급히 요망되고 있다.

따라서 본 연구에서는 제주도 연안 환경에 영향을 미칠 육상오염원중 유기염소계 농약으로 captan, chlorothalonil, dicofol 의한 해양오염 가능성을 검토하고자, 해수와 저니토 중 잔류농약을 조사하였으며, 또한 농약의 축적여부를 조사하기 위해 바다에 있는 동·식물 내의 잔류농약을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취

시료채취시기는 감귤농장에서 농약을 많이 살포하는 1996년 5월 26일과 8월 9일로 2번 채취하였으며, 이와 비교하기 위하여 농약 비살포시기인 10월 14일에 1회 등 총 3회에 걸쳐 실시하였다. 시료는 해수 및 저니토와 식물로 우뚝가사리와 미역을, 동물로 소라와 성게를 채취하였다. 시료채취방법으로 해수는 중층채수기로 채수하였으며, 저니토는 에코만 Core를 사용하였다. 해저내의 우뚝가사리와 미역 및 소라와 성게는 잠수하여 채취하였다.

한편 시료 채취 지점은 농업생활환경오염원이 주원인이 되는 곳을 택하기 위해 남제주군 감귤농장이 집단으로 위치한 위미연안을 선정하였다. 또한 이와

비교하기 위하여 일반 생활환경오염원이 주원인이 되는 제주시의 하수종말처리장 부근에 위치한 도두 연안을 선정하였다.

2.3 유기염소계 농약 분석

유기염소계 농약의 분석은 Fig.2와 같이 하였다. 저니토와 우뭇가사리, 미역 및 성게를 각각 100g씩 300ml의 삼각플라스크에 취하고, 여기에 100ml의 acetone을 가하고 10분 동안 추출한다. 잔사를 20ml의 acetone으로 2회 반복 세척하여 여액을 합한다. 추출액을 감압여과하고 Dichloromethane로 추출한다. 이를 10g의 무수 Na_2SO_4 층을 통과시켜 탈수시키고, 감압농축시킨 후 N-Hexane으로 용량을 2ml로 맞추어 정제용 시료로 하였다³⁾.

정제는 Teflon stopcock가 부착된 정제용 column(ID 22mm×30cm)에 10g의 florisil을 가하고 그 위에 8g의 무수 Na_2SO_4 를 가한 다음 hexane 30ml로 씻어낸다. column상단이 마르기 전에 정제용 시료를 가하고, ether/n-hexane(15/85, v/v)혼합액 150ml로 용리시킨다. 이 용리분획을 감압농축시켜 n-hexane으로 2ml로 맞추어 후 GC-ECD 분석용 시료로 하였다⁴⁾.

2.4 분석 기기

유기염소계농약은 electron capture detector(ECD)가 부착된 Hewlett packard 5890 series II gas chromatography를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유기염소계 농약의 분석

유기염소계 농약 표준품 Captan, Chlorothalonil, Dicofol의 GC-ECD Chromatogram에서, chlorothalonil의 유지시간은 8.802분, dicofol은 11.115분, captan은 12.216분이었다. chlorothalonil의 유지시간을 1로 하였을 때 상대적인 유지시간은 dicofol이 1.26배, captan은 1.38배였다.

한편 최소검출량은 Captan이 0.96pg, Chlorothalonil는 0.55pg, Dicofol은 2.32pg이었다. Captan, Chlorothalonil, Dicofol의 최소검출량이 아주 낮았으며 이는 GC-ECD검출기가 유기염소계 화합물에 감응성이 매우 크다는 것을 보여주고 있다.

3.2 최소검출농도

시료중 유기염소계 농약 Captan, Chlorothalonil, Dicofol의 최소검출농도는, 물 시료 200ml취하고 최종부피를 2ml로 하였을 때 Captan의 최소검출농도는 0.009ng/ml이고, Chlorothalonil는 0.005ng/ml, Dicofol은 0.023ng/ml이었다. 한편 저니토, 식물, 동물 등 고체 시료에서의 최소검출농도는 Captan이 0.018ng/g이

고, Chlorothalonil은 0.010ng/g, Dicofol은 0.046ng/g 이었다.

자연계 시료 측정시 시료중 Captan, Chlorothalonil, Dicofol 농약 농도가 최소검출 농도보다 낮을 때는 본 실험의 분석조건에서 검출되지 않으므로 이를 불검출(Not Detected : ND)로 표시하였다.

3.3 시료의 chromatogram

소라의 GC-ECD chromatogram에서, Chlocothalonil, Dicofol과 Captan의 유지시간인 8.802분, 11.115분과 12.216분에 피크가 나타나지 않았다. 따라서 Chlorothalonil, Dicofol과 Captan의 불검출(Not Detected : ND) 됨을 보여주고 있다. 이는 식물, 동물 등 고체 시료에서의 최소검출농도인 Captan의 0.018ng/g, Chlorothalonil의 0.010ng/g, Dicofol의 0.046ng/g 보다 낮은 농도이다.

3.4 해수중 유기염소계 농약 농도

농업생활환경오염원이 주원인이 되는 곳으로 남제주군 감귤농장이 집단으로 위치한 위미연안 해수를 살펴보면, 감귤농장에서 농약을 많이 살포하는 1996년 5월과 8월중, Captan, Chlorothalonil, Dicofol이 모두 검출되지 않았다. 또한 동일지역인 위미해안에서 농약 비살포시기인 1996년 10월에 채취된 해수에서도 이들농약이 검출되지 않았다.

한편 농업생활환경오염원이 주원인이 되는 위미연안 해수와 비교하기 위해 일반 생활환경오염원이 주원인이 되는 제주시의 하수종말처리장 부근에 위치한 도두연안 살펴보면, 5월, 8월 및 10월 중, Captan, Chlorothalonil, Dicofol이 모두 검출되지 않았다.

3.5 저니토중 유기염소계 농약 농도

남제주군 감귤농장이 집단으로 위치한 서귀포시 부근 위미의 저니토에서 5월, 8월, 및 10월에 Captan, Chlorothalonil, Dicofol은 모두 검출되지 않았다. 또한 일반 생활환경 오염원이 주원인이 되는 제주시의 하수종말처리장 부근에 위치한 도두 연안에서도 Captan, Chlorothalonil, Dicofol이 검출되지 않았다.

Cohen 등⁵⁾은 농약의 Koc(Organic C partition coefficient) 가 300보다 클 때는 토양 중에 농약이 강하게 흡착되어 이동성이 매우 적다고 하였다. 본 연구에서 분석된 농약의 Koc는 Captan이 363, Chlorothalonil이 1600, Dicofol이 8303이다⁶⁾. 또한 물에 대한 용해도는 Captan이 3.3mg/ℓ, Chlorothalonil이 0.9mg/ℓ, Dicofol이 0.8mg/ℓ로 매우 적다⁶⁾. 따라서 Captan, Chlorothalonil, Dicofol 농약은 살포된 토양에 강하게 흡착되어 우수에 의한 해수로의 이동성이 매우 낮으므로, 바다의 저니토에서도 이들 농약이 검출되지 않은 것으로 사료된다.

3.6 우뭇가사리 및 미역 중 유기염소계 농도

농약을 많이 살포하는 5월과 8월중 제주시와 위미에서 채취한 우뭇가사리와 미역에서 유기염소계 농약 Captan, Chlorothalonil, Dicofol은 모두 검출되지 않았다. 또한 농약 비살포 시기인 10월에 채취된 우뭇가사리와 미역에서도 이들 농약이 검출되지 않았다.

3.7 소라 및 성게중 유기염소계 농도

5월,8월 및 10월중 제주시와 위미해역에서 채취된 소라와 미역에서 유기염소계 농약 Captan, Chlorothalonil, Dicofol은 모두 검출되지 않았다.

유기합성 농약중 유기염소계 농약은 생물체 내에서 잘 분해되지 않고, 또한 체외로 잘 배설되지도 않으므로서, 생물학적 농축이 일어나며, 먹이연쇄 등에 의한 인축에 미칠 악영향이 우려될 수 있다⁷⁾. 본 연구에서 해수와 저니토에서 Captan, Chlorothalonil, Dicofol이 검출되지 않았더라도 해양생물인 우뭇가사리와 소라, 성게에 이들 농약이 생물 농축되어 검출 될 가능성이 있다. 그러나 해양생물인 우뭇가사리와 미역 및 소라, 성게에 Captan, Chlorothalonil, Dicofol이 모두 검출되지 않았다.

참 고 문 헌

1. 이규승, 제주도의 감귤 및 감귤원 토양에 관한 잔류농약 조사(제1보) 감귤중의 농약잔류에 관하여. 한국농화학회지 제23권, 제3호, 178-185, (1980).
2. 박창규, 마위식, 농경지토양의 유기염소계 농약의 잔류평가, 한국환경농학회지, 제1권, 제1호, 1-13, (1982).
3. 유재선, 박청길, 낙동강 하류지역에 있어서 유기염소계 살충제 농약의 잔류평가, 한국농화학회지, 제27권, 제3호, 187-197, (1984).
4. 김우성, 한국환경과학회지, 제5권, 제5호, 561-567, (1996).
5. Cohen, S.Z. et al. P.294-325, In ACS symp. ser. 259, Am. Chem. Soc., Washington, DC. (1984).
6. Clive, T., Pesticide Manual, Crop Protection Publications, (1994).
7. 이서래, 강순영, 남해안산 수산식품 중 유기염소계 잔류농약에 관한 조사연구, 한국식품과학지, 제8권, 제4호, 219-225, (1976).