

Polychlorinated Biphenyls(PCBs) 存在下에

有機鹽素系 殺虫劑의 殘留分 分析

第 2 報, 工團周邊의 河川 및 田畚土壤 分析

朴 昌 奎 · 朴 魯 東*

서울大學校 農科大學農化學科, 全南大學校 農科大學農化學科*

(1980년 2월 15일 수리)

Analysis of Organochlorine Pesticide Residues

in the Presence of Polychlorinated Biphenyls(PCBs)

Part II. Analysis of River Sediments and Cultivating Soils
in the Peripheries of Several Industrial Estates

Chang-Kyu Park and No-Dong Park*

Dept. of Agriculture Chemistry, College of Agriculture, Seoul Nat'l Univ.

*Dept. of Agriculture Chemistry, College of Agriculture, Chon Nam Nat'l Univ.

Abstract

Present investigation is undertaken to evaluate residues of organochlorine pesticides and PCBs in river sediments and cultivated soils by GLC. Main sampling areas chosen were three industrial estates, Suwon, Iri and Kumi. Samples consist of river sediments and cultivated soils, in Suwon, Iri and Chilgok, which are likely to be accumulated with PCBs from nearby factories. Organochlorine pesticide residues were found in all sediments and soil samples while no PCBs residue was detected in all samples analyzed. The pesticide residues were greatest in the Suwon and least in Chilgok soils. p,p'-DDT and BHC isomers (α -, and γ -) were found in all soil samples. p,p'-DDT, at the range of 0.006-0.840 ppm, was the most abundant residues among organochlorine insecticides.

머 리 말

물의 循環과 氣流를 따라 擴散된¹⁷⁾ 殘留農藥은 水質, 土壤 및 大氣를 汚染시켜 野生物, 作物 및 人畜에 至大한 影響을 줄 것으로 우려되고 있다. 生物學的 濃縮現象과 食品連鎖를 통해 生體 內에 蓄積된 有機鹽素系 化合物이 代謝를 逸脫시켜 猛禽類나 魚類를 捕食하는 鳥類의 경우 卵型의 減少, 卵殼의 薄弱化 및 孵化率의 低下를 招來하여 이들의 數的 減少를 惹起했다는 報告도

있다.^{5,10,18)}

따라서 環境과 食品中 農藥의 殘留水準을 正確히 評價하고 그 動態를 把握한은 環境汚染을 極小化하는 農藥 使用法의 定立뿐만 아니라 食品이나 環境中の 許容水準 設定 등을 위한 重要한 資料가 될 것이다.

이들 殘留性이 강한 유기염소계살충제는 비록 使用이 禁止되었지만 有效成分 그대로 또는 變化된 化合物의 形態로 相當한 期間, 人畜, 野生動物 또는 自然環境에 殘留함 것으로 觀望되어, 이

를 殘留成分에 對한 環境化學的 研究가 要望되고 있다.

Gas Liquid Chromatograph(GLC)를 利用한 여러가지 農藥의 同時分析法은^{1,4)} 有機鹽素系 農藥의 殘留分 評價를 效率的으로 遂行할 수 있게 했으나, 한편 電子捕獲檢出器에 銳敏한 反應을 나타내는 物質이 試料中에 存在하는 경우 正確한 GLC 分析이 어려워진다.^{2,3,13,20,21)} 따라서 濃縮된 抽出液을 GLC로 分析하기에 앞서 이러한 干涉物質을 分離시켜야 한다.

近來에 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留分 分析에 가장 影響을 미칠 수 있는 物質은 Polychlorinated Biphenyls(PCBs)임이 알려졌으며^{2,3,8,12-14,16,19,20)} 이를 分離하기 위해 化學的^{3,6,15)} 혹은 物理的^{7,2,8,20)} 方法이 試圖되고 있다.

本實驗은 有機鹽素系 殘留農藥과 PCBs의 分離 및 定量에는 Column Chromatography 法이 實用的인임을 確認한 前報의²¹⁾ 結果를 바탕으로 土壤試料中の 農藥殘留分과 PCBs를 分離 定量코자 하였다.

材料 및 方法

1. 試 藥

(1) n-Hexane: 關東化學製品(Kanto Chem. Co., Japan, EP)을 再蒸溜하여 沸點이 68~70°C 인 部分을 取함.

(2) Ethyl ether: 關東化學製品(EP)을 再蒸溜하여 沸點이 34~35°C 인 部分을 取하고 98%의 ethyl ether(v/v)가 되도록 ethyl alcohol을 加함.

(3) n-Hexane/ethyl ether 混合液: 上述한 精製 n-hexane과 ethyl ether를 1:1(v/v)로 混合함.

(4) Acetone: 關東化學製品(EP)을 再蒸溜하여 沸點이 56~57°C 部分을 取함.

(5) n-Hexane/acetone 混合液: 上述한 精製 n-Hexane과 Acetone을 1:1(v/v)로 混合함.

(6) 0.2M NH₄Cl 水溶液

(7) 無水 Na₂SO₄: 和光純藥製品(Wako Pure Chem. Ind., Japan, EP)

(8) Florisil: Floridin Co.製品(製造時에 650°C에서 處理된 것. 60~80mesh)을 130°C에서 24時間 이상 活性化시켜서 使用함.

2. 機 器

(1) Gas liquid chromatograph: Tracor 222

(2) Filter and clean-up column: 內徑 22 mm, 길이 30 cm, cock가 부착된 硝子管.

(3) Chromatographic column: 內徑 9.5 mm, 길이 60 cm, cock가 부착된 硝子管을 製作하여 使用함.

(4) Shaker: 120~140rpm의 왕복 진탕기

(5) Separatory funnel: 500ml 및 1l 容量

(6) Kuderna-Danish concentrator: 250 ml 혹은 500 ml 容量의 것에 3 ball Snyder column과 Mills type의 graduated collector를 부착.

3. 試 料

1978年 5月 下旬에 아래 3地域에서 논, 밭, 河川 土壤을 各各採取하였다. 이 3地域은 모두 工業團地와 隣接하고 있으며, 工團廢水의 灌溉, 粉塵, 煤煙 등에 依하여 PCBs의 汚染 可能性이 있는 地域이다.

(1) 採取場所

① 京畿 水原(13點, 水原市 매탄동 附近의 工團廢水가 流入되는 河川 附近)

② 全北 裡里(9點, 裡里工團의 廢水가 流入되는 河川 附近)

③ 慶北 漆谷郡(12點, 龜尾工團의 廢水가 流入된 洛東江水를 灌溉하는 곳)

(2) 採取方法 및 調製

採取報所의 番號는 Fig. 1과 같은 方法으로 붙였

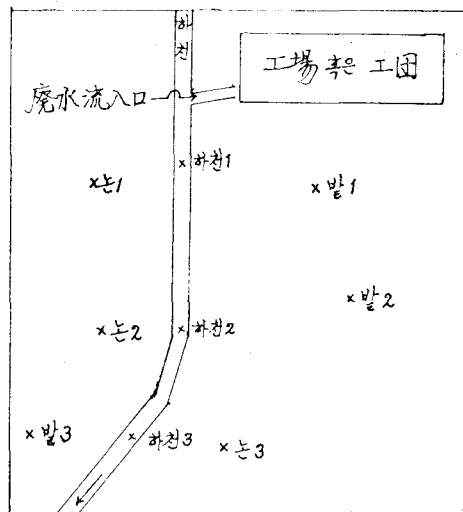


Fig. 1. Sampling site

다. 논, 밭, 河川의 土壤은 表面으로부터 10 cm 깊이까지의 것을 取하여 混合하고, 陰乾한 후 10 mesh의 체로 쳤다. 供試한 3地域의 논과 밭 土壤의 理化學의 特性은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of the soil sample

Location	Texture (USDA)	pH (1:5H ₂ O)	O.M. (%)	C.E.C. (me/100g)
Suwon	SiL, C	5.0	2.6	14.7
Chilgok	L, SL	5.0	1.8	12.5
Iri	SiL	6.0	2.2	13.1

4. 實驗方法

(1) 試料의 抽出 및 精製: 調製된 土壤 10.0 g 을 250 ml erlenmeyer flask 에 달아넣고 7 ml 의 0.2M NH₄Cl 溶液을 加한 후 15분간 靜置한다. 여기에 n-hexane/acetone 混合液 100 ml 를 加하고 마개하여 12시간 진탕한다.

진탕후 靜置하여 溶媒層이 分離되면 Florisil 을 3~4 cm 程度 채운 內徑 22 mm 의 column 에 上澄液만 조심스럽게 붓고, 溶出液은 分液漏斗에 받는다. Flask 와 흡을 n-hexane/acetone 混合液 25 ml 씩으로 두 차례 씻어 column 에 부은 후 同 混合液 10 ml 로 column 을 씻어내린다.

Acetone 을 제거하기 위하여 分액여두에 증류수 200 ml 를 加하고 30 秒間 흔들어 靜置한 후 下層液을 버린다. 증류수 100 ml 를 加하여 다시 한번 씻어 下層液을 버리고 無水 Na₂SO₄ 로 채워진 funnel 을 通過시켜 乾燥시킨다.

용출액을 Kuderna-Danish 濃縮器로 받아 水浴 槽上에서 약 5ml 로 농축시킨 후 前報의 方法에²¹⁾ 따라서 column chromatography 로 分離하고, 다시 10 ml 로 농축하여 GLC 로 分析한다.

(2) GLC 分析: 試料은 각각 5 μ l 씩 注入되었으며, 分析條件은 다음과 같다.

Detector; Ni-63 ECD.

Column; Borosilicate glass column, 0.63cm o.d.×180 cm length packed with 3% OV-1, 5% SE-30, 5% SE-30/5% QF-1 on chromosorb WHP (80~100 mesh).

Temperature; Injection port 230°C, column oven 200°C, detector 270°C

N₂ gas flow rate; column 70 ml/min, Scavenger 20 ml/min.

Sensitivity; 6.4×10⁻⁹ afs.

Chart speed; 7.6 mm/min.

各 化合物은 peak 높이에 의하여 作成한 檢量 曲線에 의하여 定量되었으며, 3% OV-1 column 은 定量用으로, 其他 column 은 分離, 同定 및 確認用으로 使用되었다.

結果 및 考察

1. 標準檢量曲線과 回收率

標準農藥混合液을²¹⁾ n-hexane 으로 稀釋하여 얻은 GLC 標準檢量曲線은 Fig. 2와 같았다.

土壤中 殘留農藥의 回收率은 土壤을 n-hexane/acetone 混合液으로 여러 차례 反復抽出하여 殘留成分이 檢出되지 않음을 確認하고 陰乾시킨 다음 이 土壤 10.0 g 에 10배로 稀釋한 標準農藥混合液 1 ml 를 加하고 混和하여 하룻밤 放置한 후 抽出定量하였다.

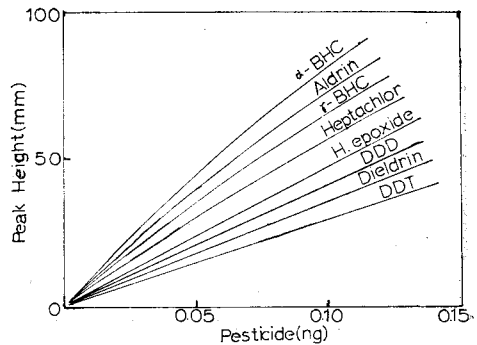


Fig. 2. Calibration curves of standard pesticides

그 結果 α -BHC 102.1%, γ -BHC 101.7%, Heptachlor 95.8%, Aldrin p.p'-DDD 111.1%, Heptachlor epoxide(H. epoxide) 73.4%, Dieldrin 81.8%, p.p'-DDD 87.0%의 回收率을 보였다. 같은 方法으로 處理하여 Peak 번호 15, 16, 및 18의 Peak 높이의 平均値로 구한 Aroclor 1254의 回收率은 93.1%였다.

그러나 試料土壤의 分析結果에는 各 農藥의 回收率의 補正은 하지 않았다.

2. 土壤中 殘留農藥과 PCBs

Table 2는 水原에서 採取한 土壤의 殘留分 分析 結果이다. 全土壤 試料은 有機鹽素系 農藥의 各成分에 대해 높은 汚染率을 보이고 있으나 PCBs 는 어데서도 檢出되지 않고 있다. 논에서

Table 2. Pesticide residues in soil (Suwon)

Site	Residues in ppm									
	α -BHC	γ -BHC	Hepta-chlor	Aldrin	H. Epo-xide	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT	PCBs	
Paddy field	1	0.005	0.003	T	ND	T	ND	ND	0.133	ND
	2	0.006	0.002	ND	T	ND	0.004	0.010	0.132	ND
	3	0.004	0.002	T	T	0.002	ND	ND	0.299	ND
	4	0.008	0.004	0.001	ND	T	T	0.003	0.200	ND
	5	0.030	0.010	T	ND	T	ND	0.004	0.240	ND
	6	0.003	0.003	0.006	ND	ND	ND	0.007	0.330	ND
	av.	0.009	0.004	0.001	T	T	0.001	0.004	0.222	ND
Up-land	1	0.004	0.002	T	T	0.002		0.008	0.780	ND
	2	0.003	0.002	0.019	ND	0.010	ND	0.003	0.500	ND
	3	0.003	0.002	0.003	ND	0.039	0.006	ND	0.374	ND
	4	0.003	0.002	0.007	T	0.008	0.022	ND	0.480	ND
	av.	0.003	0.002	0.007	T	0.015	0.007	0.003	0.533	ND
River sediment	1	0.002	0.001	ND	T	T	ND	ND	0.280	ND
	2	0.003	0.001	ND	0.002	T	T	0.008	0.840	ND
	3	0.002	0.002	ND	0.002	T	T	0.005	0.790	ND
	av.	0.002	0.001	ND	0.001	T	T	0.004	0.637	ND

1) T: less than 0.001ppm, 2) ND: not detected

Table 3. Pesticide residues in soil (Iri)

Site	Residues in ppm									
	α -BHC	γ -BHC	Hepta-chlor	Aldrin	H. Epoxide	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT	PCBs	
Paddy field I	1	0.007	0.005	ND	0.003	ND	ND	ND	0.089	ND
	2	0.003	0.003	ND	0.003	ND	T	ND	0.133	ND
	3	0.005	0.004	ND	0.004	ND	ND	ND	0.051	ND
	av.	0.005	0.004	ND	0.003	ND	T	ND	0.091	ND
Paddy field II	1	0.003	0.004	ND	0.003	ND	T	ND	0.041	ND
	2	0.006	0.005	ND	0.003	ND	ND	ND	0.090	ND
	3	0.005	0.005	ND	T	ND	ND	ND	0.126	ND
	av.	0.006	0.005	ND	0.002	ND	T	ND	0.086	ND
River sediment	1	0.010	0.005	ND	0.005	ND	ND	ND	0.217	ND
	2	0.005	0.006	ND	0.002	ND	ND	ND	0.150	ND
	3	0.020	0.016	ND	ND	ND	0.014	ND	0.068	ND
	av.	0.012	0.009	ND	0.002	ND	0.005	ND	0.145	..

T: less than 0.001ppm, ND: not detected

는 DDT> α -BHC> γ -BHC \approx DDD>Heptachlor> Dieldrin>H. epoxide \approx Aldrin 의 順으로 檢出되

고 있으나 밭에서는 Heptachlor, H. epoxide 및 Dieldrin 이 BHC 異性體의 合보다 높은 殘留水準을

보이고 있다.

DDT는 全土壤 試料에서 0.132~0.840 ppm 범위로 殘留하여 다른 有機鹽素系 農藥보다 越等히 많았으며, 河川 土壤에서 보다 높은 殘留水準을 보여주었다. 이는 DDT가 有機鹽素系 殺虫劑가운데 環境中 殘留性이 강한 편이며, 논과 밭 土壤中에 吸着된 DDT가 빗물에 의하여 土壤과 함께 河川으로 流失되어 集積된 結果로 說明할 수 있으나, p,p'-DDT와 同一한 retention time에 자주 나타나는 未知의 化合物이 關與하였을 것으로 보인다.^{9,11,24)}

全試料에서 0.001~0.030 ppm 범위의 殘留水準을 보인 BHC는 논>밭>河川 土壤順으로 殘留量이 減少했고, α-BHC가 γ-BHC보다 높은 殘留水準을 보였다. α-BHC가 γ-BHC보다 높은 殘留는 우리나라에서 使用했던 BHC 製劑가 거의 BHC 原製를 그대로 使用했기 때문으로 본다. 이러한 BHC 異性體의 殘留量은 십진강 下口 光陽 灣底質土中の BHC 異性體 殘留量보다 全體적으로 낮은 傾向이었다.²³⁾

Heptachlor와 그 酸化物인 H. epoxide는 밭에서 各各 trace~0.039 ppm 범위에서 檢出되었으나, 논과 河川 土壤에서는 낮은 汚染率과 낮은

殘留水準을 보였다. Table 2에서 보듯이 微微한 量만이 使用되었던 Aldrin과 Dieldrin은 극히 낮은 殘留水準을 나타냈다.

裡里 土壤中の 殘留分 分析 結果는 Table 3에서 보는 바와 같다. 그 全般的 傾向은 水原 土壤의 그것과 같으며, PCBs도 檢出되지 않았다. DDT의 殘留水準은 水原의 그것에 훨씬 未達하고 있으나, BHC의 경우는 水原의 그것과 別差가 없었다. Heptachlor와 H. epoxide는 全般的으로 檢出되지 않았으나 Aldrin은 높은 汚染率을 보였다. Table 3 中の paddy field I은 工團廢水를 灌溉할 可能性이 있는 논이며 paddy field II는 그 可能性이 전혀 없는 논임에도 不拘하고 分斷結果에는 差異가 없었다. DDT와 BHC 異性體는 共히 河川 土壤에서 보다 높은 殘留水準을 보이고 있다.

Table 4는 洛東江水를 펌프로 퍼올려 灌溉하는 慶北 漆谷군 土壤中の 殘留農藥 分析 結果이다. 모든 試料土壤이 DDT와 BHC 異性體로 汚染되었으며, PCBs는 여기에서도 檢出되지 않았다.

3地域 土壤試料의 分析結果를 綜合해 볼 때 어떠한 試料에서도 PCBs의 殘留를 確認할 수 없었으나 水原土壤이 有機鹽素系 殺虫劑에 대한 가장

Table 4. Pesticide residues in soil (Chilgok)

Site	Residues in ppm									
	α-BHC	γ-BHC	Heptachlor	Aldrin	H. Epoxide	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT	PCBs	
Paddy field	1	0.001	0.012	ND	ND	0.004	ND	0.008	0.006	ND
	2	0.001	T	ND	ND	ND	ND	ND	0.013	ND
	3	0.003	0.007	ND	ND	ND	ND	ND	0.013	ND
	4	0.001	T	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	ND
	5	0.001	0.003	ND	ND	ND	ND	ND	0.093	ND
	av.	0.001	0.004	ND	ND	0.001	ND	0.002	0.026	ND
Up-land	1	0.002	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	0.022	ND
	2	0.003	0.003	ND	ND	ND	ND	ND	0.042	ND
	3	0.001	T	ND	ND	ND	ND	ND	0.073	ND
	av.	0.002	0.003	ND	ND	ND	ND	ND	0.046	ND
River sediment	1	0.001	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	0.017	ND
	2	0.002	0.004	ND	ND	ND	ND	ND	0.061	ND
	3	0.002	0.004	ND	ND	ND	ND	0.006	0.116	ND
	4	0.002	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	0.078	ND
	av.	0.002	0.003	ND	ND	ND	ND	0.002	0.068	ND

T: less than 0.001ppm, ND: not detected

높은 汚染率과 높은 殘留水準을 보였으며 대조적으로 漆谷군 土壤이 가장 낮은 汚染率과 낮은 殘留水準을 보였다. 이는 作付體系와 經營方式의 結果로 보아진다.

水原은 近郊農業이 發達한 곳으로 土地利用率이 높고 病害虫 防除가 보다 徹底한 集約農業地域이며, 裡里는 典型的 米作農 中心地로 病害虫 防除는 水稻栽培時에만 局限되고, 漆谷군은 典型的 米作農 中心地보다 더욱 粗放的 農業地域이라고 着做되는데, 分析結果는 이와 잘 一致하고 있다.

要 約

有機鹽素劑-PCBs 混合 環境試料의 殘留分 分析을 目的으로 PCBs의 汚染 可能性이 ใกล้เคียง 工團周圍 水原, 裡里 및 漆谷 地域의 河川과 田畝 土壤을 分析하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

供試 土壤試料는 모두 有機鹽素劑에 依하여 汚染되어 있었으나, PCBs는 1個 試料에서도 檢出되지 않았다. 8가지 有機鹽素系 農藥殘留分에 대한 汚染率은 水原土壤, 裡里土壤, 漆谷土壤 順으로 減少하였다. BHC 異性質體와 DDT는 모든 試料에서 發見되었다. DDT의 殘留水準은 0.006~0.840 ppm으로 가장 높았는데, 未知의 化合物이 寄與했을 可能性을 全적으로 配除할 수는 없다.

參 考 文 獻

1. Anonymous: Pesticide Analytical Manual, Vol.1., U.S. Dept. of Health, Education and Welfare, Food and Drug Administration Washington D.C. (1971)
2. Armour, J.A. and Burke J.A.: JAOAC, **53**: 761(1970)
3. Berg, O.W., Diosady, P.L. and Rees G.A.V.:

- Bull. Environ. Contam. Toxicol., **7**: 338(1972)
4. Burke, J.A.: Residue Review. **34**: 59(1971)
5. Cade, T.J., Lincer, J.L. and White C.M. Science, **172**: 955(1971)
6. Chau, A.S.Y.: JAOAC, **57**: 585(1974)
7. Edwards, R.:Pesticide science, **5**: 293(1974)
8. Erney, D.R.:JAOAC, **57**: 576(1974)
9. Gunter, F.A. and Spenger R.E.: J. Agr. Food Chem., **14**: 515 (1966)
10. Hickey, J.J., and Anderson: D.W. Science, **162**: 271(1968)
11. Hylin, J.W., Spenger, R.E. and F.A. Gunther:Residue Review, **26**: 127(1969)
12. Jensen, S.:New Scientist, **32**: 612(1966)
13. Jensen, S., Johnels, A.G. Olsson M. and Otterland G.:Nature, **224**: 247(1969)
14. Koeman, J.H., Ten Noever de Brauw and R.H. de Vos:Nature, **221**: 1126(1969)
15. Miles, J.R.W.:JAOAC, **55**: 1039 (1972)
16. Monsanto Co.: The Aroclor Plasticizer. Tech. Bull. 0/PL-306. (1967)
17. Murdoch, W.W.: Environment. 2nd ed. 325-354. Sinauer Associates, Inc. Massachusetts, U.S.A. (1975),
18. Ratcliffe, D.A.:Nature, **215**: 208(1967)
19. Reynolds, L.M.:Bull. Environ. Contam. Toxicol., **4**: 128(1968)
20. Reynolds, L.M.: Residue Review, **34**: 27(1971)
21. 朴昌奎·李春寧·朴魯東: 韓國植物保學會誌, **16**: 221(1977)
22. 李瑞來·姜淳英·朴昌奎·李鉦浩·盧在植: 韓國農化學會誌, **19**: 112(1976)
23. 農水産部(1953~1978), 農林統計年報
24. 朴昌奎: 未發表