

# 水中농약, 분해·소실과 제거방법



이 해 근  
농약연구소 농업연구관  
(농학박사)

## 1. 수질중 잔류농약의 분해 소실

### 가. 대기중 증발

수질중 농약은 토양에서와 같이 물의 증발과 함께 대기중으로 증발, 확산된다. 증발율은 토양에서와 같이 농약의 이화학적 성질과 기상조건에 지배된다.

이에 반하여 밀폐된 용기내 공기와 수질중 화합물의 분포비율을  $K_w$  라고

가정하면  $K_w$ 는 다음 식으로 표현될 수 있는데, 이  $K_w$ 를 「Henry 정수」라 부른다.  $K_w$ 가 큰 화합물은 수질에서 부터 대기중으로 쉽게 증발되는데, 이러한 증발율을 공증류(Codistillation)라고 한다.

Mackay(73)에 의하면 1m 수심의 수중으로 부터 증발에 의한 농약의 소실속도는 해당 화합물의 증기압 보다는 오히려 물에 대한 용해도에 더 크게 관계한다. 물에 대한 용해도가 매우 낮은 DDT, Aroclor 1254 (PCBs

$$K_w = \frac{\text{공기 cm}^3 \text{중 화합물의 } \mu\text{g}}{\text{물 cm}^3 \text{중 화합물의 } \mu\text{g}}$$

$$\text{즉, } K_w = \frac{VP \times MW}{0.0624 \times WS \times T}$$

\* WS : 물에 대한 용해도 (ppm)  
 T : 절대온도 (°K)  
 VP : 증기압 (mmHg°)  
 MW : 분자량 (g/mole)

의 일종) 쪽이 수용성이 보다 큰 lindane이나 dieldrin의 수중 반감기 보다 훨씬 짧다. 이는 Henry 정수(Kw)에 의해 물에 대한 용해도가 낮을수록 Kw값은 크고, 따라서 증발이 더 잘 일어나기 때문이다(표 1).

### 나. 광분해

수질환경중 잔류농약은 태양광선에 의한 광분해로 상당부분이 소실되는데 많은 농약은 자외선이나 인공 및 자연광에 노출시 극적인 변화를 야기하게 된다. 태양광은 반드시 구성물

질의 일부나 더 단순한 화합물로 농약을 분해하는 것은 아니다. 많은 경우에 태양광선은 비슷하거나 심지어는 구조적으로 더 복잡한 물질로 변형시킨다. 이들 변형된 물질의 독성이나 잔류성은 미지인 상태인 것이 많다(Rosen, '71).

실험실 관찰결과를 자연환경까지 연장하는 문제를 포함해서 많은 어려움이 있긴 하지만 유용한 많은 정보가 농약의 광화학 연구를 통해 얻어지고 있다. 예로서 dieldrin은 光이성질체化에 의해 photodieldrin으로 변하는데 aldrin 광분해의 주요산물은 DDT보다 집파리에 5배나 더 강한 물질로 변화한다고 한다. Urea 제제인 metobromuron은 광분해로 20%의 phenol성 화합물로 변화되고, NA C, PHC, Pyrolan은 UV 조사에 의해 쉽게 광분해된다고 한다.

농약의 광분해에 대한 거의 모든 시험연구는 농약을 직접 광에 노출시킴으로써 수행되나 실제 환경조건하에서는 photo sensitizer (광 energy를

표 1. 수중 농약증발과 물에 대한 용해도

(Mackay, '73)

농 약	증 기 압 (mmHg)	물에 대한 용해도 (ppm)	반 감 기
DDT	$1.5 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-3}$	3.7일
Lindane	$9.4 \times 10^{-6}$	7.3	289일
Dieldrin	$1 \times 10^{-7}$	0.25	723일
Aroclor 1254	$7.7 \times 10^{-5}$	0.012	1.2분

흡수해서 농약에 이 energy를 전달하는 기능을 하는 물질)로서 작용하는 물질과 친숙한 접촉이 이루어진다. Lindane의 대사산물인 3,4-dichloroaniline과 diuron 및 propanil은 수용액에서는 광에 상당히 안정하다. 그러나 riboflavin-5-phosphate의 존재하에서는 상당량의 광분해가 수시간 이내에 이루어진다고 한다.

깨끗한 물의 표면수층 잔류농약은 장기간에 걸쳐서 광에 노출되므로 상당량이 광분해로 소실된다고 생각되거나 태양광선의 침투가 크게 감소되는 매우 혼탁한 물층의 잔류농약의 분해에는 큰 역할을 하지 못하는 것으로 알려져 있다.

### 다. 지하수로의 이동

농약이 토양에 흡착되는 경우는 일반적으로 물에 대한 용해도가 높을 때, 점토나 유기물 함량이 적은 사질토양이나 밭토양에 사용시 지하로 침투해서 지하수를 오염시킬 가능성은 크다. 일본의 경우 1960년대에 BHC에 의한 환경오염을 조사한 결과 우물물에는 BHC 이성체가 1~2 ppt로 검출되었으며, 그후 1982년에 조사한 결과 chlordane이 < 0.1~76.6 ppb로 검출되었다고 보고한 바 있다. 한편 미국 EPA(1979)가 실시한 지하수 오염에 대한 본격적인 조사결과에 의하면 EDB, DBCP 등에 의한 지하수 오염문제로 이들 농약의 사용을 규제하기 시작했다.

Cohen 등(1984)은 다음과 같은 농

#### ● 농약의 특성

- 1) 물에 대한 용해도가 30mg/l 이상
- 2) 토양흡착정수 KOC가 500이하
- 3) Henry정수가  $10^{-2}$  atm·m<sup>3</sup>/mol 이하
- 4) 주위의 pH가 부전하되는 것
- 5) 가수분해로 인한 반감기가 25주 이상인 것
- 6) 광분해로 인한 반감기가 1주 이상
- 7) 토양층 반감기가 3주 이상인 농약

#### ● 포장조건

- 1) 전체 강수량중 再注水量이 250mm/年 이상
- 2) 지하수중 초산이온 함량이 높은 지역과 농약 오염가능성이 큰 것
- 3) 滯水層의 상층부가 다공질인 토양
- 4) 기타 농약에 대한 높은 안정성과 pH를 갖는 토양

약의 특성과 포장조건을 중시, 지하수 오염의 잠재적 가능성이 크다고 지적하고 있다.

일본의 경우 농약에 의한 지하수 오염실태조사는 최근에야 비로소 시작하는데 불과하나 현재로서는 그다지 문제되는 것은 없지만 농약이외의 오염물질을 포함, 금후대책을 수립해야 한다고 일본 농업환경기술연구소의 Kanazawa (1986) 박사는 강조하고 있다.

### 라. 수중잔류농약의 生分解

수중 농약의 분해는 화학적 분해, 태양광선에 의한 광분해, 미생물에 의한 생물분해로 대별된다. 화학적 분해는 주로 가수분해로서 pH의 영향을 크게 받는데 광분해는 표면수 농약에서 주로 이루어진다. 그중 저질토를 포함, 수계 전체의 농약분해는 생분해에 의해 주로 야기된다.

OECD (경제협력기구)나 미국 EPA의 화학물질에 대한 안전성 평가법은 생분해시험법을 필수항목으로 채택하고 있다. 일반적으로 미생물원은 활성오니 토양, 하천 저질토등 자연계에 널리 분포되어 있는 미생물의 혼합물을 이용한다.

농약의 생분해성 시험법은 밀폐된 flask에 무기염류배양액을 넣은 용기에 농약을 투입, 상기 미생물을 접종하여 일정기간(2~3주간) 동안 호기조건과 혐기조건에서 시험을 실

시, 배양액중의 농약잔류량을 경시적으로 조사하여 대조구와의 차이로 생분해속도 정수를 구하여 생분해성을 비교하게 된다.

캐나다 수질연구소의 Liu 등 (1981)은 fenitrothion에 대한 활성오니의 생분해력을 조사하기 위해 무기염류에 glucose와 peptone을 가하여 혐기조건과 호기조건 유지시, 共役代謝는 (cometabolism)는 호기조건에서 보다 혐기조건에서 신속하여 반감기가 혐기조건에서는 약 1일, 호기조건에서는 5.5일 정도라 하였다. 또한 Kanazawa와 藤原도 fenitrothion의 생분해성을 시험한 결과 fenitrothion의 공역대사는 혐기조건에서 신속하여 반감기는 7.4일인 반면 호기조건에서는 16.9일로 연장되었으며 혐기조건하의 공역대사로 fenitrothion을 aminofenitrothion으로 환원된다고 하였다. 한편 이와는 반대로 호기적 조건하에서 생분해가 오히려 신속히 야기된 농약도 있는데 이는 2,4-D, diazinon, fenvalerate, malathion 등이 있다(Liu, Kanazawa 등).

농약의 생분해성은 화학구조나 물리화학적 성질과 깊은 상관관계가 있는데, 이들의 관계가 명확해야 생분해성의 예측이 가능하다. Wolfe (80)는 2,4-D, malathion, n-butoxyethyl ether, methyl benzoate, methoxychlor, chlorpropham의 생분해속도 정

수와 알칼리기수분해속도정수와는 정(正)의 상관관계가 있음을 밝힌바 있다.

## 2. 수질중 잔류농약의 제거

### 가. 화학적 산화

$KMnO_4$ ,  $ClO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_3$  등 산화제 가 음료수의 정수처리과정에서 유기 화합물의 제거와 산화를 위해 전통적으로 많이 이용되어 왔다.

Cohen 등(1961)이 실험실에서 조사한 바에 의하면 rotenone 과 toxaphene 은  $Cl_2$  나  $ClO_2$  처리로 효과적으로 제거되었으며, lindane 은 오존화에 의해 신속히 감소되었으나  $KMnO_4$  처리로서는 부분적으로 영향을 받았다고 한다. Aldrin 이나 dieldrin 은 오존이나 aeration(通氣)으로 명백히 감소하였다고 하였는데, 이들의 연구결과를 종합하면 산화제 처리는 수질중 잔류농약의 제거에 효과가 크다는 것을 알수 있다.

Aly 와 Faust (1965) 도 실내실험 결과  $Cl_2$ ,  $KMnO_4$  처리로 2,4-D 의 제거는 어려웠던 반면 2,4-DCP 는 효과적이었는데, 산화된 phenol 의 양은 첨가된 산화제의 양과는 정비례적으로 효과가 발휘되었으며 이에 는 pH의 영향이 큰데 최적 pH는 4.7 이었다고 한다. 또한  $Cl_2$  에 의한 2,4-DCP 의 산화는 이들 phenol 에 의

해 야기된 냄새 제거에 효과적인 방법이라 하였다.

또한 Robeck ('65) 에 의하면 천연 수중 dieldrin, endrin, lindane, DDT, 2,4,5-TP 및 Parathion 의 잔류성 성에 미치는  $Cl_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $O_3$  의 처리효과를 조사한 결과 1~5 ppm 의  $KMnO_4$  나  $Cl_2$  의 처리로는 유기염소제의 제거가 곤란하였으나 비실용적인 비교적 높은 농도의  $O_3$  처리는 이들 농약의 제거에 효과가 있음을 인정하였는데, 특히  $O_3$  처리는 parathion 의 제거에 매우 효과적이라 하였다.

4급 암모늄염 제초제인 paraquat 와 diquat 의 경감에 미치는  $KMnO_4$ ,  $Cl_2$ ,  $ClO_2$  처리효과를 시험한 결과 pH 8~10의 알칼리성에서는 1분 이내에 거의 완전히 분해되었다고 한다. (Gomma와 Faust, '71) Parathion 이 산성~중성 조건하에서 산화됨으로써 생성되는 물질은 paraoxon 이며, 알칼리 조건하에서도 p-nitrophenol 이 축적되며 paraoxon 은 극미량 검출되었다고 한다.

### 나. 흡착

흡착반응은 대부분의 생물학적, 화학적, 물리적 처리과정에서 오늘날 널리 이용되는 화학물질의 제거수단이 되고 있다. 흡착제로는 활성탄, 점토광물, 금속성 산화물, 수산화물, 합

성수지와 같은 고체물질이 전통적으로 정수처리과정에서 광범위하게 이용되는 흡착제들이다.

Malathion은 화학적 응고와 여러 가지 음, 양이온 고분자 전해질에 의해 제거되고 활성탄은 rotenone과 toxaphene의 제거에 효과적이는데 0.3 ppm의 농도를 어류반수치사농도까지 감소시키는데 필요한 활성탄의 양은 8~10mg/ℓ에 불과하다고 한다. 또한 pH 7.2에서 143mg/ℓ의 활성탄 처리시 1.0 ppm의 diquat는 0.01ppm로 감소한다고 한다.

수질중 잔류농약이 흡착제의 미립자에 상당한 양으로 흡착된다면 정수 처리장의 부수적인 제거는 응고, 침전, 여과를 통해서 이루어진다. 점토광물에 의한 농약의 흡착은 궁극적으로는 저이토에서의 탈착(脫着)을 가져온다. 2,4-D와 ester 유도체인 isopropyl, butyl, isooctyl ester는 bentonite, illite, Kaolinite 등에 의해 0.02~0.14mg/g으로 흡착되고 4급 암모늄제초제(paraquat와 diquat)는 montmorillonite에 의해 매우 강하게 흡착되므로 1M의 식염수로는 쉽게 추출되지 않는다고 한다. Captan, DDT, BHC, Dieldrin, Aldrin, 2,4,5-T 등도 점토광물에 의해 쉽게 흡착되어 5~50%까지 제거가 되나 활성된 만큼 효과가 크지 않은데, 특히 Captan과 2,4,5-T는 5~10

%만 제거가 된다고 한다.

### 다. 이온교환수지

이온교환수지는 농약을 추출하거나 제거하는데 자주 이용되고 있다. 이에는 양이온 교환수지와 음이온 교환수지가 있는데, 양이온 교환수지에는 resin exchanger (Amberlite IR-100), carbonaceous exchanger (Zeo-Karb H), 합성 Na-Al-Si(D-ecalso), processed gluconite (Zeo-Dur) 등이 있으며, 음이온 교환수지로는 amine resins (Amberlite IR-4B와 De-Acidite)이 있다.

### 라. 생물학적 제거

직접적인 수단으로서 水生 식물을 이용한 水素中 잔류제초제의 제거방법이 시도되고 있는데, 이에는 선택적인 제초제의 흡수와 흡수한 제초제 성분을 불활성화시킬수 있는 저항성 식물이 발견됨으로서 가능하게 되었다. 예로서 parrot feather란 식물에 의한 simazine의 흡수율을 보면 근부보다는 지상부로의 흡수 이동이 많음을 알 수 있다.

### 마. 기 타

ABS (Alkyl benzene sulfonate, 음이온), Dowfax 9N9 (비이온), Aerosol C-61(양이온) 등 계면 활성제를 이용하면 수질중 잔류농약을 효

과적으로 제거할 수 있는데 aldrin이나 dieldrin은 90% 이상 제거된다고 한다. 일반적으로 계면활성제 (음이온 및 비이온 계면활성제) 이용시 잔류농약의 60% 정도가 제거된다고 알려져있다. 계면활성제에 의한 잔류농약의 제거는 계면활성제에 농약의 화학적 접촉이나 농약의 용해도를 감소시키는 역할을 하게 되며, 만약 농약이 불용성이 되거나 비습윤성이 되면 농약은 기포에 의해 표면으로 이동되어 거품과 함께 제거된다고 한다. 이들의 결과에 의하면 3가지 형태의 계면활성제(음, 양이온 및 비이온)는 수질로부터 잔류농약을 제거할수 있을 것이나 가장 좋은 결과는 荷電이온의 흡인력에 의한 것으로 여겨지는데, 만약 농약이 이온하전을 운반하지 않는다면 계면활성제의 어떤 것은 약간의 잔류농약제거 효과를 가져올 것이므로 많은 양이 필요하게 될것이다.

### 3. 결 론

환경에 유기농약의 도입은 아주 최근의 문제로서 광범위한 관심사가 되어왔음은 주지의 사실이다. 농업용, 가정용 및 산업목적으로 농약의 사용량이 증가함에 따라 잔류농약을 함유하는 폐기물과 토양유실에 의한 지하수에서의 농약성분 검출이 부수적으로

증가하는 결과를 초래하고 있다. 이러한 결과는 수질과 폐수로부터 잔류농약을 추출하는 방법이나 제거할 수 있는 방법의 모색을 필요로 하게 되었다.

환경에서 가장 안전한 것으로 알려진 유기염소계 농약은 여러해 동안 천연 水系에 근본적으로 변하지 않은 상태로 남아 있을 수도 있다. 유기인계 농약이나 어떤 다른 계통의 농약의 경우 부분적인 분해는 이따금 모화합물보다 생리활성이 더 강한 물질을 생성하는 경우도 있다.

따라서 수질을 관리하는 정부당국이나 연구에 종사하는 사람들은 잔류농약이 수계로 이동되는 경로나 수계에서의 분해대사를 포함한 잔류농약의 행적, 수생생물에 미치는 영향, 수질중 잔류농약의 제거방법 등에 대해 보다 많은 관심을 갖고 장기적이고 체계적인 연구계획을 수립, 대처해 나가야 할 것이다.

아울러 우리나라도 WHO, EEC, GIFAP (국제농약공업협회연맹) 등 국제기구나 선진 외국의 음료수질중 잔류농약의 허용기준치나 설정방법을 고려, 허용기준치를 조속히 마련하여 운용함으로써 수질에서 검출되는 미량의 잔류농약에 대한 공포에서 벗어남과 동시에 쓸데없는 오해의 소지를 불식시킬수 있는 제도적 장치가 요망된다. (끝)