

## 오존을 이용한 채소류내 잔류농약 제거연구

박영규 · 안준수  
대전대학교 환경연구소

### Removal Study of Residual Pesticides Existing in Vegetables Using Ozone

Young-Gyu Park · Joon-Soo Ahn  
*Environmental Research Institute, Daejin Univ.  
11-1 Sundan-Ri Pochun-Eup 487-711 Korea*

#### Abstract

The hydrolysis of pesticides by ozone was studied using the ozone generator manufactured for home appliance. Ozone was treated to remove the residual pesticides in the vegetables such as lettuce, cabbage, spinach and Japanses parsely. The experimental results were optimistic with removal efficiency of more than 50%, but its achievement depends on the operational hours of ozone generator and chemical structures of pesticides. This report was determined as an optimal conditions for the removal rate of pesticides as follows: ozone input concentration in the contactor was 2mg/ℓ, ozone contact time was at least 30 min without washing vegetables, but it was OK at 10 min in case that number of washing increases.

Key words : Pesticides, Vegetables, Ozone Treatment

#### I. 서 론

국내에 오존을 이용한 정수처리 공정이 화명정 수장에 1994년 도입 이래로 국민보건측면에서 오존을 이용하는 기술이 환경분야에 점점 확대되고 있다. 기존의 정수처리공정에서 염소의 투입은 THM과 같은 발암물질발생이 문제가 된다고 보고<sup>1)</sup> 되고 있으며, 지금은 국민건강과 위생이 초미의 관심이 되다보니 오존을 이용한 고도처리기술이 점차로 가정에까지 확산되고 있다.

이미 알려진 바와 같이 정수과정에서 발생하는 트리할로메탄과 같은 발암물질생성을 방지하기 위

하여 그 대체 산화제로서 오존을 정수처리에 많이 사용하고 있다<sup>2)</sup>. 오존을 이용한 처리기술은 살균 및 소독 뿐 만 아니라 유기물의 안정적인 산화분해 등을 유도하기 때문에 국내의 안정적인 상수처리를 위해 사용하는 정수장이 늘고 있다<sup>2)</sup>. 일반적으로 오존의 직접반응은 이중결합구조와 벤젠고리를 가지는 화합물 및 농약류에 대해선 뛰어난 제거효율을 가지기 때문에 수 mg/ℓ의 오염유기물질농도의 제거에 흔히 사용하고 있다<sup>3)</sup>.

시중에서 사용하는 농약류인 DDE, DDD, Dieldrin, Heptachlor 등은 특히 환경호르몬을 유발하는 물질이고 풍수해 방지 등을 위해 과도한 농

약살포는 일상적으로 가정에서 섭취하는 채소류 및 과일류 등에 잔류농약의 농도가 기준치를 벗어날 수 있다. 이와 같이 국민건강을 해치는 위해요인을 방지하기 위하여 소형오존발생기의 사용은 과거의 산업용으로만 오존을 사용하던 시절과 비교하여 가정에서도 국민보건적인 위생을 향상시킬 수 있다는 점에서 상당한 의미가 있으며 이를 적절히 처리하기 위한 실험적인 연구가 필요하다.

그러므로 본 연구는 현재 시중에서 시판되고 있는 소형오존발생기를 이용하여 효율적인 오존의 분해 및 hydroxyl radical의 생성을 통해 채소류의 잔류 농약을 효과적으로 처리하는 데 목적을 두고 있다.

## II. 실험재료 및방법

### 1. 실험재료

잔류농약의 오존처리효과를 연구하기 위하여 사용된 농약의 종류는 네 가지를 사용하였다. 제일화학(주)의 “말라치온유제(malathion 함유)”, 동일화학공업(주)의 “다이아톤유제(diazinon 함유)”, 한국삼공(주)의 “EPN” 그리고 경농(주)의 “데티스유제(deltamethrin 함유)”의 농약이다. 본 실험이 실행된 봄철에는 농약사용이 거의 없기 때문에 각 농약은 하루전날 규정조제 농도가 1,000ppm (v/v)이 되도록 조제한 후, 채소류에 스프레이방식으로 살포한 후 하루정도 방치한 후에 익일 농장에서 채소잎을 수집한 후에 함유된 농약을 제거하기 위한 실험을 실시하였다.

상추는 말라치온농약을, 시금치는 EPN, 다이아톤은 배추 그리고 델트라메트린은 미나리에 각각 조제규정에 맞추어 위에 기술한 방법으로 농약을 뿌린 후에 농약제거 실험을 실시하였다. 실험재료는 상추는 51.29g, 배추는 51.35g, 시금치는 50.85g 그리고 미나리는 51.20g을 각각 채취하여 물을 500 ml씩 넣고 희석하여 실험을 수행하였다.

### 2. 실험장치 및 운전조건

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1.과 같이 용적이 3ℓ인 반응용기로 폭이 30cm이고 높이가

50cm인 유리로 제작되었으며 오존발생기에서 발생하는 오존은 반응조 바닥 중앙에 위치하는 산기관을 통하여 주입하였다. 오존발생기는 공기로부터 무선방전법으로 오존을 발생시키며 발생하는 주입 오존의 양은 2mg/ℓ로서 주입오존의 농도를 별도의 제어없이 일정하게 주입되도록 하였다. 본 실험장치에서 오존과 접촉하는 모든 튜브는 오존에 내구성이 강한 테프론 관을 사용하였다. 특히 오존처리 채소류 등은 물위로 부상할 수 있으므로 오존과의 반응이 적절히 이루어지지 않을 수 있으므로 이를 방지하기 위하여 인위적으로 채소류를 수중으로 가라앉히기 위하여 실험보조기구인 유리봉 지지대를 이용하여 수중에서 오존이 적절하게 접촉하도록 반응기 내부를 조작하였다.

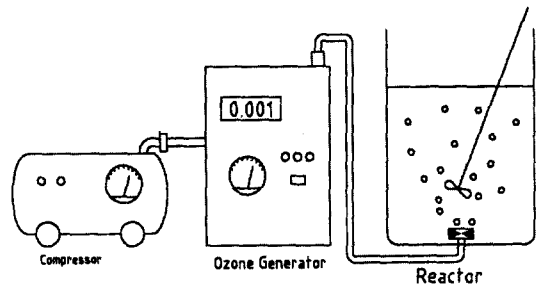


Fig. 1. Experimental facility for ozone treatment to remove residual pesticide of vegetables

### 3. 실험방법 및 실험분석

오존발생기는 한국지엠제품을 사용하였고, 수중에서 오존을 산기관으로 분사한 후에 오존농도는 2mg/ℓ에서 실험이 실시되었다. 오존발생기에서 발생하는 오존은 반응조에서 2ℓ의 시료와 최대 90분간 반응시켰으며 오존접촉조에서 배출하는 폐오존은 특별한 장치없이 실내로 방치하였다.

주입되는 오존중에서 반응하지 않고 용존되는 오존의 양을 측정하기 위하여 HACK에서 제조한 습식법 시약을 이용하여 측정하였다. 오존농도의 측정용 용존상의 오존농도는 습식법을 이용하여 KI용액을 오존과 접촉한 후,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로 적정하는 인디고 색도법으로 적정되었으며 적정시약은 HACK사의 제품을 사용하였다. 색상은 파란색으로

탈색하여 600nm에서 UV흡광도기기를 이용하여 측정하였다. 각종 농약의 분석은 GC분석기인 Shimadzu (GC-14B)를 이용하였으며 ECD Detector를 부착하여 100ppb가량의 표준용액을 이용하여 정량 측정하였다.

### III. 결과 및 토의

#### 1. 오존의 유기물반응

분자량 48g/mole의 오존은 외견상 무색의 기체이나 자극성인 냄새를 가지며 수증의 오존은 용해도가 높기 때문에 잔류오존은 매우 불안정하여 산소와 물로 전환되는 반감기가 20분 내외로 비교적 단시간에 이루어진다. 오존은 불소 다음으로 강력한 산화제로서 염소에 비하여 몇 가지의 장점을 지니고 있다. 오존은 염소처럼 유기물과 결합하여 THM등을 형성하지 않으며 맛과 냄새의 원인이 되는 페놀 등의 유기물을 완전히 산화한다. 그러나 단점을 보면 오존은 반감기가 25분으로써 매우 불안정한 가스이기 때문에 오존발생기의 규모가 클 경우 경제성이 낮으며 또한 잔류오존이 없기 때문에 염소보다는 미생물의 살균력이 떨어진다.

본 연구에서 사용한 오존발생장치는 오존반응이 기-액접촉의 느린 반응에 의한 오존과 유기물사이의 직접적인 반응에 의해 초기단계에서 유기물을 산화시키도록 형성된 중간생성물들과의 반응에 의해서 소모되도록 하는 라디칼방식이 적용되었다. 즉, 수증에서 자기분해반응을 하기 때문에 온도가 상승하거나 pH가 높아질 수록 수산화기에 의한 라디칼반응에 의해 지배를 받으며 유기물들은 라디칼반응에 의해 급속히 분해되며 가수분해에 의해 HO<sub>2</sub>가 생성되고 이는 개시제 역할을 하면서 연쇄반응에 의해 분해된다.

오존 주입후 1분에서 용존오존의 농도가 급격히 감소하기 시작하여 10분 이상 경과하였을 때 수증의 오존농도는 포화되어 더 이상의 농도증가를 보이지 않고 있다. 아래 표에서 보듯이 오존발생기에서 오존이 주입되었을 때 0.16ppm의 용존오존이 존재하였다. 이상의 사실에서 주입오존농도(2ppm)를 기준으로 잔류오존농도는 약 3%미만이 오존반응후 수증에 잔류한다는 사실이 밝혀졌다.

Table 1. Ozone concentration vs.time

Time (min)	1	10	20	30
Oozne concentration in water (ppm)	0.16	0.06	0.05	0.05

#### 2. 잔류농약의 오존처리효과

앞에서 언급하였듯이 대부분의 농약물질들을 오존과 장시간 접촉시키기 위하여 유리봉 지지대를 사용하였다. 즉 채소류는 수증에 가라앉지 않고 뜨기 때문에 이를 적절히 가라앉히기 위하여 인위적으로 유리봉을 지지대로 가라앉힘으로써 충분히 오존이 채소류에 접촉하도록 유도하였다.

오존을 장시간 노출하는 경우에 농약은 결국 물과 이산화탄소로 분해되었지만 본 연구에서는 주입되는 오존의 양이 일정한 농도를 갖게 되므로 오존주입시간별로 잔류농약의 제거정도를 중심으로 살펴보았다.

기존의 연구결과<sup>2)</sup>을 살펴보면 농약화합물의 오존 처리는 운전조건, 반응조의 형태, 시료의 종류에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면 일반적으로 문헌<sup>2)</sup>상에 나타난 실험결과는 DDT의 경우에 10~20μg/ℓ에서 오존주입농도 11~38mg/ℓ로 처리했을 경우에 50%의 제거율을 나타내고 있다.

##### 1) 말라치온인 경우

말라치온을 오존과 반응시켰을 경우에 수증상태에서는 불안정하게 존재하며 일부는 매우 독성이 강하다. 말라치온은 아래와 같이 산화되어 Malaoxon으로 분해되는 데 이는 말라치온보다 독성이 강한 물질로 알려져 있다.

Malathion의 오존에 의한 산화과정을 살펴보면 초기에 Malaoxon으로 분해된 뒤 오존주입시간을 지속해서 증가시키면 Malaoxon은 일부 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>로 분해되고 일부는 매우 빠른 속도로 부산물이 발생한 후, 최종적으로 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O로 산화된다. 이와 같이 s=p 분자구조를 가진 물질 (-Thion)계통이 오존으로 산화되면 oxon계통 즉, o=p로 바뀌게 되어 산화됨을 알 수 있다.

주입농약의 규정농도(1,000ppm v/v)가 되게 희

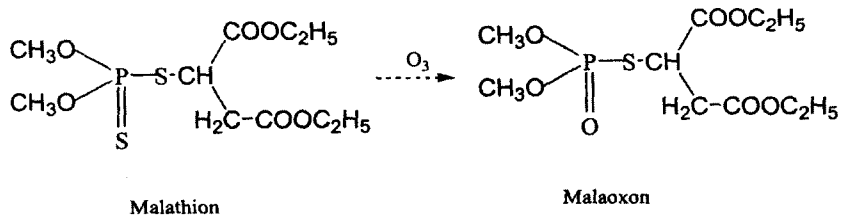


Fig. 2. Example of chemical reaction between ozone and malathion

석시커 상추 잎에 살포하고 나서 하루정도 지상에 방치한 후 이를 Fig. 1.과 같은 반응수조에 넣어 물 500ml를 넣고 실험을 수행하였다. 소형오존발생기를 이용하여 오존주입시간별 농약의 제거효율을 분석 실시하였다. 상추를 물 500 ml에 1번 세척하거나 2번 세척한 후에 0, 10, 30분씩 오존을 주입한 후 잔존 Malathion의 농도를 측정하였고 그 결과는 다음 Fig. 3.과 같다.

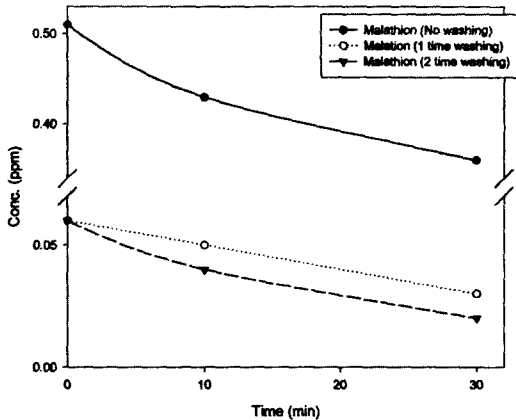


Fig. 3. Concentration profiles of malathion by ozone treatment in lettuce

이상의 결과를 놓고 볼 때, 말라치온은 오존과의 반응에서 강한 독성의 말라손이 생성되고 이것이 다시 재 분해하는 과정에서 처리효과가 다소 떨어지는 경향을 보이고 있다. 그러나 상추를 1번도 세척하지 않고 바로 오존에 노출시키는 경우에 잔류 농약이 농약규제농도인 0.5ppm<sup>1)</sup>을 약간 상회하고 있으며 오존주입시간이 1분 경과 후부터 기준치 이내로 안정적인 결과를 얻었다. 또한 오존을 주입

하더라도 상추 잎의 높은 표면적으로 인해 산화분해 되는 데 상당한 시간이 필요하였다. 그러나 1회 또는 2회 이상 세척 후에 오존에 노출하는 경우에는 잔류농약이 일부 세척물에 씻겨나가기 때문에 오존처리가 손쉬워지고 잔류오존의 제거효율도 높아지는 것으로 나타났다. 이로써 오존의 제거효율은 말라치온을 상추에 사용했을 경우에 50%이상 제거가 이루어졌고 농약을 희석하여 처리했을 경우에 최대 67%까지의 제거효율을 얻을 수 있었다. 이는 문헌상에 나타난 오존처리결과<sup>2)</sup>인 55%의 제거효율에 비하여 상대적으로 우수한 효과를 보인다.

결론적으로 상추는 다른 채소에 비해 표면적이 넓어 오존산화 처리하는 시간이 길게 걸린다는 점이며 전혀 세척 없이 오존을 주입하는 경우에 1시간 이상 소요된다는 결론에 도달하였다.

## 2) 다이아지논의 경우

문헌상에서도 유기인계인 Diazinon은 75%의 제거효율<sup>3)</sup>을 보이고 농약 중 비교적 오존에 의해 가장 잘 분해되는 화합물로 알려져 있다. 다이아지논은 배추에 농약을 살포하여 위의 상추에서 실험한 방법과 동일한 방법으로 실험을 하였다. 역시 배추를 2회 세척한 후에 오존주입시간별로 잔류농약의 농도를 측정하여 본 결과는 아래 Fig. 4.와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

아래 Fig. 4.에서 보듯이 초기의 잔류농약의 농도가 규제치인 0.1 ppm<sup>1)</sup>을 상회하였으나 오존주입 시간별로 다이아지논은 농약제거효율이 매우 높은 것으로 나타나고 있고 오존주입시간 30분 이후에 70 %이상 제거가 이루어지면 오존노출시간이 1시간 이상인 경우에 GC상에는 검출이 되지 않는 것

으로 보아 대부분이 오존에 의해 분해된 것으로 나타났다. 위 시험결과에서도 다이아지논은 희석된 상태에서 오존처리결과는 매우 뛰어난 것으로 나타나고 있다.

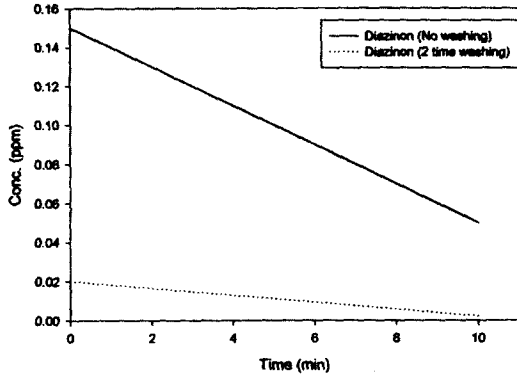


Fig. 4. Concentration profiles of diazinon by ozone treatment in cabbage

### 3) EPN

EPN은 시금치에 농약을 살포하여 위의 상추에서 실험한 방법과 동일하게 실험을 해본 결과 아래 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다.

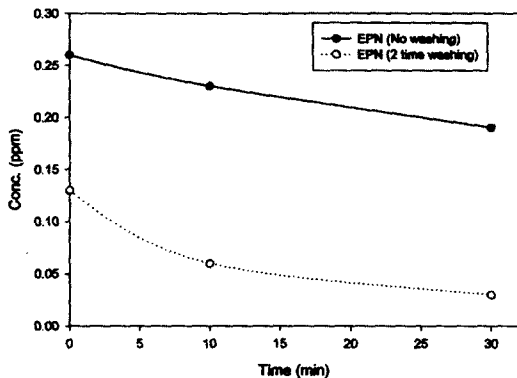


Fig. 5. Concentration profiles of EPN by ozone treatment in spinach

위 실험결과 미세척한 시금치의 EPN의 초기농도는 정부 규제치인 0.1ppm<sup>1)</sup>을 훨씬 상회하였고 오존을 주입하더라도 농약제거효율이 초기에는 더디게 반응하다가 오존주입시간이 30분 경과한 이

후부터 60%이상 제거가 이루어지면서 오존노출시간이 1시간 이상인 경우에 76%가까이 오존에 의해 분해된 것으로 나타나고 있다.

위 시험결과에서 EPN은 희석된 상태에서 오존처리결과가 뛰어나며 앞서의 결과와 같이 초기의 오존에 의한 반응시간이 시간이 흐름에 따라 가속적으로 분해되는 것으로 나타나고 있으며 처리효율은 77%의 처리결과를 얻었다.

### 4) Deltamethrin의 경우

Deltamethrin은 미나리에 농약을 살포하여 상추를 대상으로 실험한 결과 아래 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다.

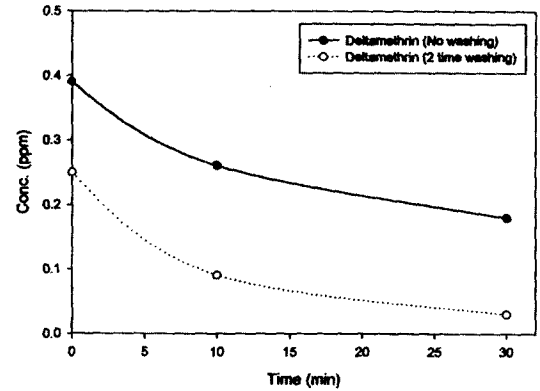


Fig. 6. Concentration profiles of deltamethrin by ozone treatment in Japanese parsley

위 실험결과 Deltamethrin의 초기잔류농도는 규제치인 0.2ppm의 두배정도를 나타내고 있으나 오존주입시간별로 농약제거효율이 비교적 좋은 것으로 나타나고 있다. 이것은 미나리는 다른 채소류와 비교해서 표면적이 넓은 잎사귀가 아니고 잎사귀 모양이 작기 때문에 수중에서 쉽게 섞이게 되고 오존과의 접촉반응도 쉽게 이루어질 수 있기 때문에 오존처리에 효과를 나타내고 있다. 오존주입시간이 10분 경과한 이후부터 40%이상 제거가 이루어지며 오존노출시간이 1시간 이상인 경우에 80%가까이 오존에 의해 분해된 것으로 나타나고 있다.

이상의 경우들에서 각 농약류를 오존처리한 실험결과, Diazinon을 제외하고는 농약의 종류에 따

라 오존처리방법에 차이가 있음을 나타내고 있다. 또한 채소류의 종류별로 채소류의 표면적이 다르고 오존과의 반응정도가 다양하기 때문에 오존주입시간별로 차이가 나타날 수 있다. 이와같은 결과는 Fig. 7.에서 보듯이 같은 농도 (1000ppm)의 농약을 조제하여 채소류에 같은 방법으로 분무하였음에도 초기의 잔류 농약의 농도가 서로 다르게 나타남을 알 수 있다. 더욱이 오존 주입시 오존과의 접촉반응이 다르게 나타나기 때문에 농약 및 채소류별 농약제거 효과에 있어서 차이가 나타났다.

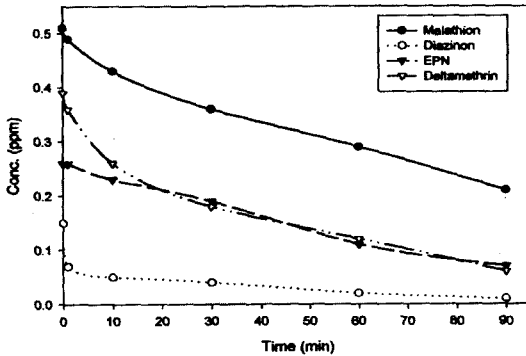


Fig. 7. Concentration profiles of pesticide by ozone treatment in unwashed vegetables

#### IV. 결 론

앞에 시험에서 채소 내에 잔류하는 농약을 오존을 주입했을 때 그 처리 효율은 다음의 Table 2, 3과 같다.

Table 2. Removal efficiency of each pesticide by ozone treatment in the unwashed state

Removal Efficiency(%)	Ozone reaction time(min)				
	1	10	30	60	90
Malathion	3.92%	15.69%	29.41%	43.14%	58.82%
Diazinon	53.33	66.67	73.33	86.67	93.33
EPN	0	11.54	26.92	57.69	73.08
Deltamethrin	7.69	33.33	53.85	69.23	84.62

Table 3. Removal efficiency of each pesticide by ozone treatment after washing

Removal Efficiency(%)	Ozone reaction time (min)	
	10	30
Malathion after one-time washing	16.67 %	50.00 %
Malathion after two-times washing	33.33	66.67
Diazinon after two-times washing	90.00	-
EPN after two-times washing	53.85	76.92
Deltamethrin after two-times washing	64.00	88.00

위의 표를 보면 잔류농약을 제거하기 위해 오존의 처리는 농약의 종류별로 차이가 나타나고 있다. 채소류를 세척하지 않고 바로 오존으로 처리하는 경우에 말라치온은 1시간이 경과하여야 50%이상 처리가 되나 기준치가 높기 때문에 기준허용치 범위내 처리는 무난하다. 다이아지논은 오존처리가 아주 쉬워서 1분 정도에도 기준치내 처리가 가능하며 EPN은 1시간, Deltamethrin은 30분 정도의 처리시간이 필요하다. 그러나 위의 농약들을 2번 정도 세척후에 오존으로 처리하는 경우에 Malathion을 제외하고 10분 정도의 처리시간으로 거의 잔류농약의 처리가 되고 있고, 말라치온은 오존과의 반응에서 말라치온으로 중간생성물을 만들고, 이를 다시 재분해하는 과정에서 처리효과가 다소 떨어짐을 보이고 있다. 다만 말라치온의 경우세척후에도 상추잎이 잎사귀가 크기 때문에 잎의 큰 표면적으로 인해 산화분해시 많은 시간이 소비되는 것으로 나타났다.

#### 감 사

본 연구수행을 위해 오존발생기를 사용하게 하여 주신 한국지엠에 특별히 감사드리고 홍재진, 이상준 학생의 일부 인건비만을 지원한 2000년도 대전대학교 학술연구비에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 유홍일, "농약잔류분석방법". 동화기술, 1991

2. 박영규, “고도정수처리를 위한 Pilot Plant실험 연구”, 울산시보고서, 1996
3. Joost, R., Reddy, S., Ripley, L.: *Proceedings of the 12th Ozone World Congress, Lille, France, 15-18 May, Vol.1, pp 691-703 (1995).*