한국환경과학회지 제11권(제10호), 1103~1108, 2002
J. of the Environmental Sciences

EPN의 분해특성에 관한 연구

이 용 두 · 김 현 희 · 김 창 영*
제주대학교 환경공학과 · *제주산업정보대학 환경공업과
(*2001*년 *8*월 *21*일 접수; *2002*년 *10*월 *2*일 채택)

A Study on the Degradation Characteristics of EPN

Yong-Doo Lee, Hyun-Hee Kim and Chang-Young Kim*
Dept. of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea
**Dept. of Environmental Engineering, Jeju College of Technology, Jeju 690-714, Korea*
(Manuscript received 21 August, 2001; accepted 2 October, 2002)

In order to evaluate the degradation organophosphorus pesticide, EPN, in water environment, the effects of water temp.(10℃, 30℃), pH(3-11) and sunlight on its degradation were investigated during 10 days.

The degradation rate of EPN(200 rpm) was faster at higher water temp. and higher pH, i.e., its degradation rate at pH 3, 5, 7, 9, 11 was 57, 63, 66, 69, 75%(10℃), and 70, 74, 79, 91, 97%(30℃) after 10 days, respectively. The effect of water temp. on its degradation was little in acidic condition, but was rather great in alkaline condition, with time.

EPN was degraded fast at the alkaline condition by photolysis. At the condition of pH 11, EPN was degraded fast at the early stage in the first 2 days, but after that the degradation rate was weakened.

Key words : EPN, Degradation rate, Hydrolysis, Photolysis, pH

1. 서 론

근대 산업 사회가 시작된 이래 급속한 인구 증가에 따른 식량 증산을 위하여 화학비료와 농약의 대량 사용이 불가피해졌고, 이로 인한 여러 가지 문제가 발생하고 있다. 이 중 농약은 작물에 살포하거나 토양에 시용된 후 일정량이 작물에 흡수 · 휘산 또는 분해되며, 그 잔류분은 강우나 관개에 의해 토양수를 따라 지하수면에 도달한 후 지표수로 유출되어 생태계에 변화를 일으키거나 인간에게 직접 피해를 주기도 한다[1~4]. 대부분의 농약은 소수성을 띠고 있으므로 토양에서의 이동은 비교적 적은 것으로 알려져 있으나 유동성 콜로이드에 의한 가속이동이나 비포화대의 물-공기 계면의 유동성 등의 다양한 요인에 의한 오염가능성이 있다[5,6]. 이와같은 오염가능성을 좌우하는 중요한 인자로는 농약의 물리화학적 특성, 기상요인, 살포방법 등이 있는 데, 물리화학적 특성 중 대표적인 것으로 수용성, 가수분해성, 광분해, 증기압, 옥탄올/물 분배계수 등을 들 수 있으며, 이러한 특성들은 농약의 환경 중 거동을 예측할 수 있는 필수 자료로서 빼놓을 수 없는 항목이다.

수용성은 농약의 환경내 이동과 생체내로의 침투에 중요한 인자로서 일정한 온도와 압력하에서 농약이 포화 수용액에 녹아있는 평형상태에서의 농도로 정의되고 수중에서 진행되는 가수분해, 광분해, 산화, 환원, 생분해 등은 그 화합물의 수용성에 의하여 영향을 받는다.

수용성과 연관되어 가수분해는 그 물질의 안정성 및 분해에 영향을 미치는 기본인자로 환경중에서는 화학물질의 양에 비하여 물의 양이 충분한 상태이므로 반응의 속도는 주로 일차반응 속도식에 의존한다고 알려져 있다[7].

또한 물은 극성구조이기 때문에 유기인화합물에 분해에 미치는 영향이 큰 것으로 보고되고 있고, 수분을 첨가함으로서 유제의 점도를 저하시킴은 물론 이 때 생성되는 emulsion이 저장중에 排液(drainage) 또는 응집(flocculation) 현상에 의하여

Corresponding Author : Yong-Doo Lee, Dept. of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea
Phone : +82-64-754-3446
E-mail : eeenvlyd@cheju.ac.kr

파괴되며 물분자의 분극작용이 일어나 농약의 분해에 영향을 미치는 것으로 조사되었다[8].

유기인계 농약은 에스테르형이므로 다른 농약에 비하여 안정성이 약하고, 약산성 중성에는 안정하고, 알칼리에는 가수분해가 되기 쉬우며, 특히 인산에스테르, 디치오 인산에스테르는 티오 인산에스테르에 비해 불안정한 것이 많다[9].

광에 의한 분해를 보면, 수표면이나 지표면으로 유입된 농약은 표면에서 태양 에너지에 의해 광화학적 반응을 받게된다. 표면에서는 농약 자체가 태양 에너지를 흡수함으로써 일어나는 직접적인 광분해(direct photolysis)와 표면내의 다른 물질로부터 에너지를 전달받아 일어나는 간접적인 광분해(indirect photolysis 혹은 sensitized photolysis)가 일어나며 지면 환경의 성질(태양광의 강도와 파장 범위 등)과 농약의 물리 화학적 성질(광흡수 파장의 범위, 고유한 광화학 반응 경향 등)에 의해 광분해의 특성이 결정된다. 직접적인 광분해의 경우는 광(>290nm)이 직접 농약과 반응하게 되어 분자간 결합이 끊어지고 새로운 화합물이 생성되거나, 생성을 유도할 수 있는 반응성이 높은 종으로 변화하게 되는 것을 말하며, 간접적인 광분해의 경우는 광을 흡수하지 못하는 농약이라도 표면에서 광을 흡수한 감광제가 전달하는 에너지에 의해 반응이 일어나게 되는 것을 말하며[10], 이러한 복합적인 영향을 파악하므로써 농약의 분해 특성을 파악할 수 있다.

현재 제주도에 사용되고 있는 농약 중 독성이 크거나 잔류성이 긴 농약은 EPN, Fenitrothion, Chloropyrifos, Ethoprophos, Chlorothalonil, Pendimethalin, Bromacil 등이 대표적이다[11].

본 연구에서는 상기 농약 중 제주도 토양에서 많이 검출되고 있는 EPN(화학명; O-ethyl O-4-nitrophenyl phenylphosphonothioate, 이하 EPN이라 함)을 대상으로 농약의 분해에 영향을 끼치는 것으로 알려진 많은 환경요인들 중 수용액 상에서 수온, pH, 광에 따른 분해 특성을 조사하는 데 그 목적을 두고 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 연구에서는 제주도에서 다량 사용하고 있고, 독성이 강한 유기인계 살충제인 EPN을 선택하여 실험에 사용하였다. EPN은 시판되고 있는 상품명 EPN 유제를 200 ppm으로 조제하여 실험에 적용하였다.

농약의 농도는 시료 10 ㎖에 포화 NaCl 10 ㎖를 가하고, n-hexane 10 ㎖씩 2회 추출하고, 무수 Na_2SO_4로 탈수 후 FPD를 장착한 GC(Gas Chromatograph, HP 5890 series II)를 이용하여 분석을 행하였다. 분석에 사용된 GC 조건은 Table 1과 같다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 수온에 따른 분해

수온에 따른 농약의 분해 특성을 조사하기 위하여 EPN을 200 ppm으로 조제하여 멸균병(용량 100 ㎖)에 100 ㎖씩 넣어 밀봉하고, 알루미늄 호일(Aluminum Foil) 로써 빛을 차단시킨 후, 온도를 10℃, 30℃로 조절하여 시료를 Incubator에 정치시킨 후 경시 변화(0~10일)를 조사하였다.

Table 1. GC condition for the analysis of EPN

Model	Hewlett Packard 6890
Detector	FPD
Column	HP-1 (length 10m, i.d 530㎛, Methyl siloxane)
Carrier gas	Nitrogen, purity 99.999%
Oven temp, ℃	120
Injector temp, ℃	180
Detector temp, ℃	200
Sample size, ㎕	2

2.2.2. pH에 따른 반응

대상 농약 시료를 200 ppm으로 조제한 후 0.1% NaOH와 0.1% HCl로서 pH를 각각 3, 5, 7, 9, 11로 조절하여 멸균병에 100 ㎖씩 넣고, 알루미늄 호일로 빛을 차단시킨 후 온도를 각각 10℃, 30℃로 조절하여 실험을 행하였다.

2.2.3. 광분해 반응

EPN을 200 ppm으로 조제하여 멸균병에 각각 100 ㎖씩 넣고, pH를 각각 3, 5, 7, 9, 11로 조절하고, 자연광을 조사하여 실험을 행하였다. 대조구는 알루미늄 호일로써 빛을 차단시킨 후 상기와 같은 조건으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수온의 영향

Fig. 1은 10일 후 pH 3, 5, 7, 9, 11에서 수온의 변화에 따른 EPN의 분해율을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 EPN의 경우 온도가 어떤 pH 조건에서도 높은 온도에서 분해율이 높고, 동일한 온도에서는 pH가 알칼리화 할수록 분해율이 높은 결과를 나타내었다.

Fig. 2는 각 pH 조건에서 10일동안 수온의 변화

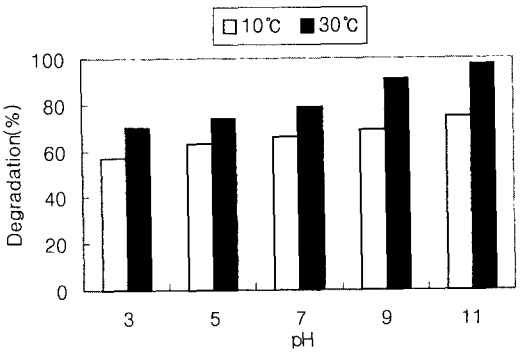

Fig. 1. Effect of water temperature on the degradation of EPN at pH 3, 5, 7, 9 and 11 after 10 days.

Table 2. Comparison of EPN degradation rates without and with sunlight at different pH

(unit : %)

	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
without sunlight	62	65	66	78	95
with sunlight	76	80	84	86	99

에 따른 EPN의 농도 변화를 나타낸 것이다. 각 pH 조건별로 온도가 30℃인 경우가 10℃인 경우 보다 가수분해가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.

이는 물은 극성구조이기 때문에 유기인화합물의 분해에 미치는 영향이 커서 수분을 첨가함으로서 유제의 점도를 저하시킴은 물론 이 때 생성되는 emulsion이 排液(drainage) 또는 응집(flocculation) 현상에 의하여 파괴되며 물분자의 분극작용이 활발하였기 때문이라 판단된다[8].

또한 또한 산성인 경우 반응 초기에는 온도의 영향을 뚜렷하게 찾을 수가 없었으나 알칼리성인 조건에서는 반응초기부터 뚜렷한 온도의 영향을 나타내었다.

EPN의 분해율은 알칼리성인 경우에 온도 상승 효과가 크게 나타나는 경향을 보이고 있는 것을 알 수 있었다.

3.2. pH에 따른 반응

Fig. 3은 pH 변화에 따른 EPN의 경시적 농도 변화를 온도별로 나타낸 것이다. 그림에서 보면 반응초기인 2일 이내에 큰 농도 감소폭을 보임을 알 수 있었다. EPN의 분해율을 보면, 온도 10℃인 경우에 pH 3, pH 5, pH 7, pH 9, pH 11인 조건에서 10일동안의 분해율은 각각 57, 63, 66, 69, 75%를 나타내고 있고, 30℃인 경우는 각각 70, 74, 79, 91, 97%를 나타내고 있었다. 이런 결과는 김 등[9]은 햇

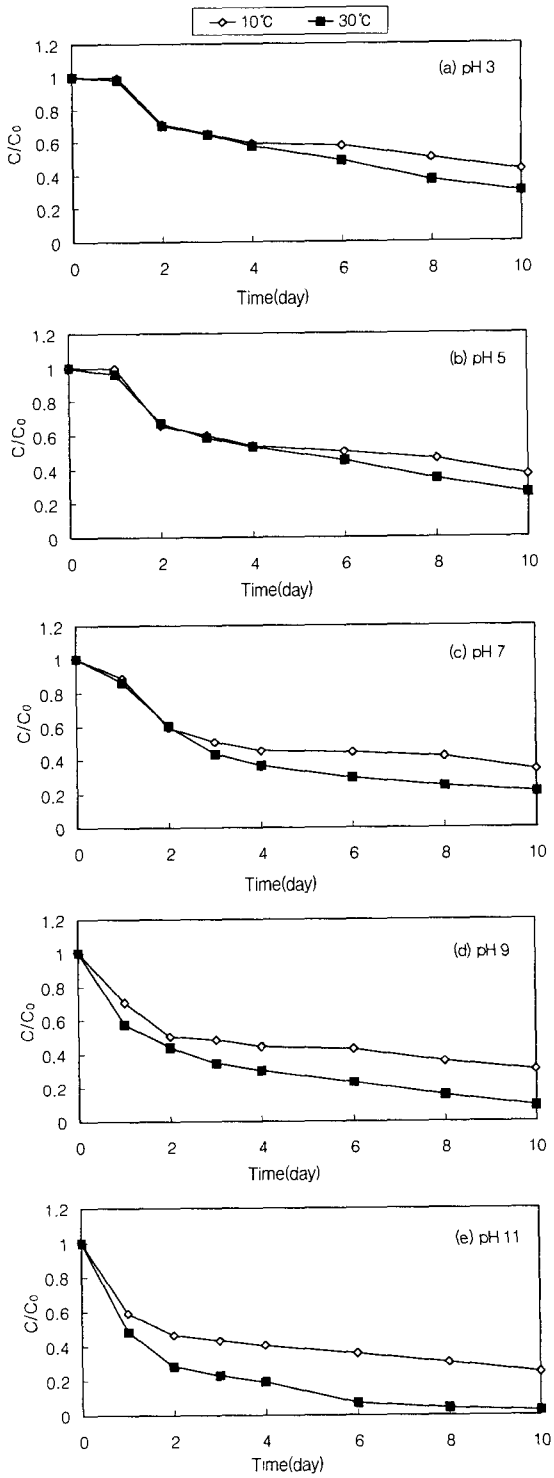

Fig. 2. Daily variation of EPN residual rate in the dark condition.

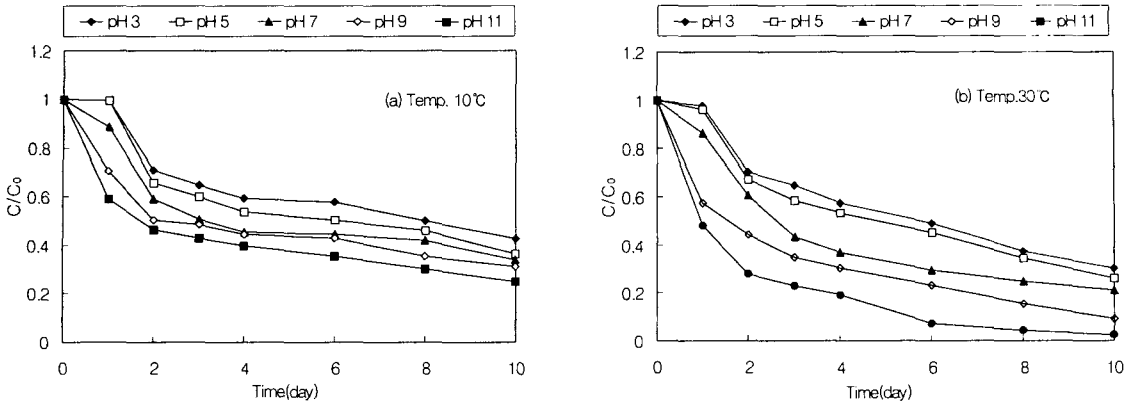

Fig. 3. Degradation rate of EPN according to pH at water temperature of 10℃ and 30℃ during 10 days.

빛이 없는 장소에서 pH 11인 조건에서 실험을 한 결과 EPN의 경우 14일 이후에는 거의 분해되었다고 보고한 결과와 유사함을 알 수 있었다.

이는 EPN과 같은 유기인계 농약은 Ester형으로서 다른 농약에 비하여 안정성이 약할 뿐만 아니라 알칼리성 조건 또는 광이 존재하는 경우에 가수분해가 쉬워 빠르게 분해된다고 알려져 있다[12].

3.3. 광분해 반응

Table 2는 자연광에의 노출여부에 따른 EPN의 10일 경과 후의 광분해율을 pH에 따라 정리한 것이다.

표에서 보면 EPN은 광이 없는 경우에 비해 광이 존재할 때 분해율이 증가됨을 알 수 있었다. 그 분해율을 보면 광이 존재하므로서 pH 3에서 pH 9로 높아짐에 따라 분해율도 6%에서 18%까지 증가되지만 pH 11에서는 3% 정도의 증가율을 나타냈다.

Fig. 4는 태양광의 유무에 따른 EPN의 농도 변화를 각 pH별로 나타낸 그림이다. 이 그림에서 보면 알칼리 용액에서 광분해가 빠르게 진행되고 있음을 알 수 있고, pH 11인 경우 초기(2일내)에 매우 빠른 분해를 보이고 그 이후에는 분해정도가 미약한 경향을 보이고 있다.

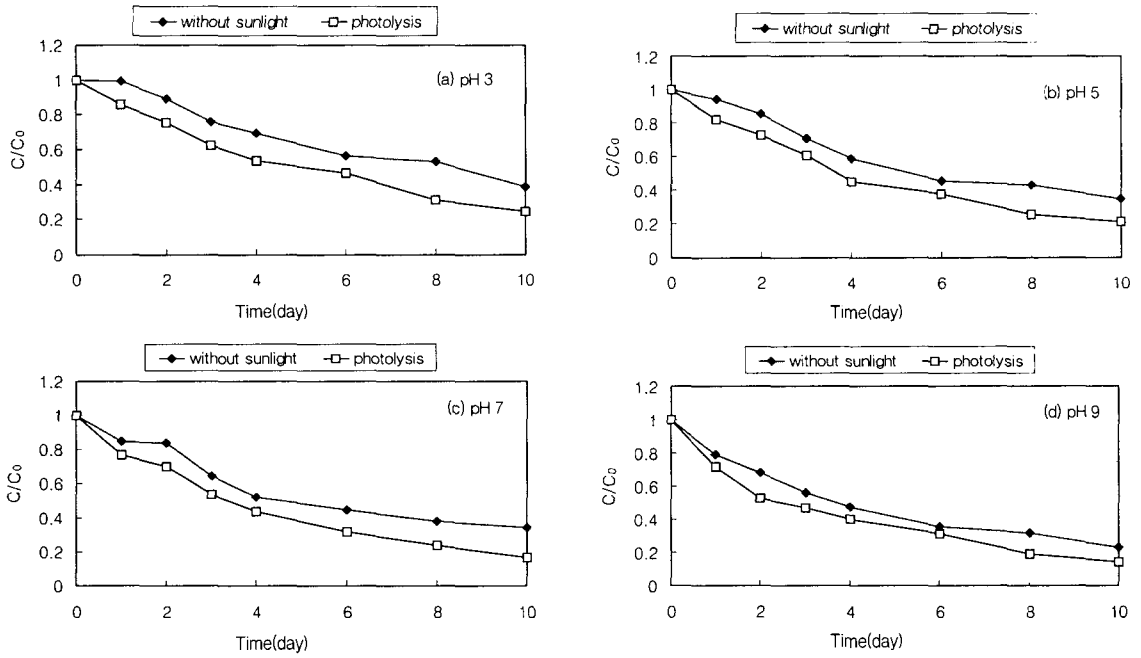

Fig. 4. The effect of sunlight on the degradation of EPN at pH 3, 5, 7, 9 and 11 during 10 days.

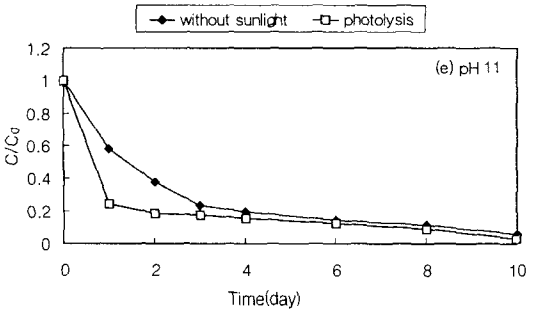

Fig. 4. Continued.

pH 변화에 따른 분해율을 보면 산성조건보다는 알칼리성 조건에서 반응초기의 분해율이 크게 증가됨을 알 수 있다. 특히 pH 11인 조건에서 광이 조사되면 1일 이내에 분해가 80% 정도 일어남을 알 수 있다.

농약의 광분해에 관한 연구에서 농약의 구조전환을 일으키는 강력한 요인은 태양광선이다. 환경중에 농약이 살포된 후 수계로 이동하였을 때 농약의 광분해는 환경수계에 녹아 있는 각종의 무기염류와 용존유기물질에 의해 광분해 반응이 촉진되거나 저해되는 것으로 알려져 있다. Noblet 등[13]의 보고에 의하면 유기인계 농약 5종에 대하여 용존유기물질(dissolved organic matter)의 농도가 낮을 경우 가수분해속도와는 유의한 영향이 없으며, chlorpyrifos의 경우 용존유기물질의 농도가 DOC 값으로 34.5 ppm일 때 가수분해속도가 32% 감소한다고 하였으나, 본 연구에서는 증류수를 이용하였기 때문에 가수분해 속도에는 영향을 미치지 않았다고 생각된다.[9]

4. 결 론

EPN을 대상으로 농약의 분해에 영향을 끼치는 것으로 알려진 많은 환경요인들 중 수용액 상에서 수온, pH, 광에 따른 분해 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 수온이 30℃인 경우가 10℃인 경우 보다 가수분해가 빠르게 된다는 것을 알 수 있었다. EPN은 산성인 조건에서는 시간에 따른 분해율에 미치는 온도의 영향이 크지 않으나 알칼리 용액인 경우에는 온도상승 효과가 산성용액의 경우에 비해 크게 나타남을 알 수 있다. 특히, pH 11에서는 빠르게 가수분해 되었다.
2) 수온 30℃에서 pH를 3, 5, 7, 9, 11로 변화시켰을 때 10일 동안 EPN의 분해율은 각각 70, 74, 91, 97%로 알칼리성인 경우가 분해율이 높았다. 이는 이 농약이 Ester형이므로 안정성이 약하고, 알칼리에는 가수분해가 되기 쉽기 때문이라 판단된다.
3) EPN은 알칼리 용액에서 광분해가 빠르게 진행되고 있음을 알 수 있고, pH 11인 경우 초기(2일내)에 매우 빠른 분해를 보이고 그 이후에는 분해정도가 미약한 경향을 보이고 있다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 두뇌한국21 사업에 의하여 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1) 金澤純. 1991, 農藥と水質, 水質汚濁研究, 14(2), 69.
2) 김일광, 김윤근, 천현자, 1988, Acetonitrile 용액중에서 살충제 O,O-Dimethyl-O-(3 -Methyl-4-Nitrophenyl)-Phosphorothioate(Fenitrothion)의 전기화학적 환원, 대한화학회지, 32(3), 186-194.
3) 김정호, 김영호, 1998, 유기인계 및 Carbamates 농약에 의한 Acetycholinest-erase 활성의 저해, 한국환경과학회지, 7(1), 52-56.
4) 伏脇裕一, 浦野紘平, 1993, ゴルフ長農藥による環境汚染の現狀と今後の動向, 用水と廢水, 35(9), 39-51.
5) 공인철, 최은영, 이영득, 김찬섭, 김승현, 2001, 강둑여과지(이룡지구) 토양 및 지하수의 잔류농약 조사 및 모델 농약 생분해특성 연구, 대한환경공학회지, 23(1), 1-11.
6) 김종향, 민병철, 1998, 자외선에너지(UV-C)을 이용한 유기인계 화합물의 분해, 한국공업화학회, 9(1), 28-32.
7) 김승현, 이영득, 하원숙, 노희명, 1998, 비포화 무기성 다공매질에서 잔류농약의 계면거동 및 지하수 오염현상 연구, 대한환경공학회지, 20(11), 1545-1553.
8) 박승열, 1974, Fenitrothion(MEP) 약제의 화학적 안정성에 관한연구, 충남대학교 석사학위 논문.
9) 김종향, 하대식, 1994, 몇종류의 물에서 pH 변화에 의한 유기인계 살충제의 분해과정에 관한 고찰, 안전성학회지, 9(4), 185-189.
10) 정윤주, 김균, 김용화, 이재구, 2000, 유기인계 살충제 Flupyrazofos의 수중 광분해, 한국농화학회지, 43(2), 130-135.
11) 제주도, 2000, 환경백서, 337-339.
12) 오상실, 송상택, 현익현, 문성배, 김미금, 조인

숙, 김병모, 1998, 농경지 농약잔류량 조사, 제주도보건환경연구원보 9, 223-225.

13) Noblet, J. A., L. A. Smith, and I. H. Suffet, 1996, Influence of natural dissolved organic matter, temperature, and mixing on the abiotic hydrolysis of triazine and organophosphate pesticides, J. Agric. Food Chem., 31, 1099-1104.