J. ENVIRON. TOXICOL.
Vol. 17, No. 4, 341~346 (2002)

제주도 연안 해양환경 중에서 유기인계 농약의 잔류

김 정 호※, 오 윤 근*, 김 정 배**

경산대학교 환경학부, *제주대학교 해양환경공학과,
**계명대학교 환경학부

Residue of the Organophosphorus Pesticides in the Coastal Environment on the Cheju island

Jung-Ho Kim※, Youn-Keun Oh* and Jeung-Bea Kim**

Dept. of Environmental Science, Kyungsan University, Kyungsan 712-715, Korea
**Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea*
***Faculty of Environment, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea*

ABSTRACT

To investigate the residue of organophosphorus pesticides such as Monocrotophos[Dimethyl-1-methyl-2-methyl carbamoylvinylphosphate] and EPN[O-ethyl-O-4-nitrophenyl phenylphosphonothioate] in the coastal environmen of Cheju island, samples of sea organism, water and sediment were collected at the Sackdaldong and Daepodong near the Jungmoon golf course in July and Aug. 1997. The qualified detection limit of monocrotophos and EPN by GC-FPD were 0.024 ng/g and 0.020 ng/g in the sea organism, respectively. Neither Monocrotophos nor EPN was detected in seaweed cava (*Ecklonia cava*), Agar (*Gelidium amansii*), turban sell (*Batillus cornutus*) and sea urchin (*Anthocidaris Crassispina*). They were not detected in seawater and sediment, either. These results showed that the coastal area near the Jungmoon golf course in the Cheju island was not polluted by the organophosphorus pesticides such as Monocrotophos and EPN.

Key words : Organophosphorus pesticides, Monocrotophos, EPN, Residue, Coastal environment, Cheju island

서 론

농작물 생산에 있어서 농약은 불가피하게 사용하게 되는 이른바 경제적 독약(economic poison)이다. 따라서 농약의 무절제한 사용은 환경오염과 아울러 식품오염의 가능성이 있다. 제주도에서 감귤원 등의 농경지와 골프장 등에서 사용한 농약의 사용량은 주성분량으로 1996년의 경우 5,151톤이다(제주도, 1997). 이로 인해 토양, 지하수 오염 및 인근 해역으로 잔류농약이 유입되어 해양오염을 유발시켜 해양 생태계에 커다란 위해를 끼칠 가능성이 있다(Chen *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2000).

제주도 감귤에서 유기인계 농약 중 EPN, diazinon, phosmet, malathion, phenthoate, fenitrothion 등이 검출되었다(이규승, 1980). 또한 농약의 잔류와 관련해서 특히 EPN은 전체시료의 28%나 검출되었으며 잔류농도는 0.009~0.025 ppm이었는데, 이는 제주도에서 EPN의 사용량이 유기인계 중 가장 많다는 것과 일치한다고 하였다.

※To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-53-819-1416, E-mail: kim@ik.ac.kr

EPN[0-ethyl 0-4-nitrophonylphenylphosphonothioate]은 1949년 미국 Du Pont사에서 개발하여 1950년 EPN 300이란 이름으로 판매하기 시작한 유기인제이다. EPN은 비하여 인축에 대한 독성이 낮고, 해충에 대해서는 광범위하게 유효하며, 잔효성이 비교적 긴 살충제이다. 과수의 잎말이나방류·심식충류·방패벌레·매미충류·깍지벌레류·진딧물류·응애류·사과면충 등에 사용한다(이성환과 홍종욱, 2002; Tomlin, 2002).

Monocrotophos[Dimethyl-1-methyl-2-methyl carbamoylvinylphosphate]는 Ciba Geigy사 및 Shell사가 1965년에 개발한 유기인계 살충제이다. 우리나라에는 1977년에 소개되어 진딧물 방제용으로 액제(24%)가 사용되며, 벼 흑명나방 및 끝동매미충 방제용으로 분제(5%)가 사용되고 있다. 사과의 응애, 진딧물에 사용되고 감귤에는 귤굴나방, 진딧물(귤진딧물)에 사용된다(이성환과 홍종욱, 2002; Tomlin, 2002).

이렇게 사용된 살포농약은 여러 가지 경로를 거쳐 인근해역으로 유입된다(Glynn *et al.*, 1995; Hong *et al.*, 1995). 농약은 노출량, 분해율, 농축율, 독성에 관한 모든 자료들이 집약됨으로서, 이들 농약에 대한 합리적인 평가와 이에 부수되는 적절한 관리방법이 도출된다(이서래 등, 1996). 따라서 화학물질의 안전성을 평가하기 위해서는 생물에 대한 독성과 노출 가능성이 기본적으로 검토되어져야 하고, 이를 뒷받침 할 수 있는 자료가 필요하다.

화학물질이 환경 내로 유입되었을 때 인체 및 기타 생물에 독성을 나타낼만한 일정량이 그 생물체에 노출되어야 한다(Cheng, 1990). 화학물질이 환경에 유입된 직후부터 생물체에 도달하기까지의 경로와 노출된 화학물질이 생체 내에서 독작용을 일으키게 되기까지의 경로를 추적하는 것은 환경화학적인 접근방법이 될 것이다(Kim and Feagley, 1998). 따라서 해역으로 이동된 농약은 해수와 해양 저니토 중에 잔류하게 되며, 해양 동식물에 농축되므로 이에 대한 연구가 필요하다(Vassilopoulou and Georgakopoulous-Gregoriades, 1994; Mwevura *et al.*, 2002).

농약과 유해화학물질에 의한 해양오염에 대해서는 중국 연안(Weiqi, 2002), 타이완 연안(Doong *et al.*, 2002), 인도연안(Sarkar, 1997), 미국연안(Glynn *et al.*, 1995)과 우리나라 연안(Khim *et al.*, 2001)에 대한 보고가 있다. 특히 우리나라 제주도 연안 해양환경에는 오윤근과 김정호(1997)의 유기염소계 농약의 잔류 보고와 김정호(1999) 등의 Carbamate계 농약의 잔류 보고가 있다. 그러나 제주도 해양환경에서 골프장 인근 해양동식물 중 잔류농약 오염현황에 대해서는 그 전모를 파악하기에는 매우 어려운 실정에 있다.

따라서 본 연구에서는 골프장에 의한 농약오염 가능성이 있는 남제주도 중문골프장 연안에서 동식물 중 유기인계 농약의 잔류를 조사하여 이들 농약에 의한 해양 오염 가능성을 검토하고자 한다.

재료 및 방법

1. 시료채취

시료채취 위치는 남제주도 중문관광단지와 중문골프장에 인접한 색달동과 중문골프장에서 약 2 km에 위치한 대포동 연안을 선정하였다. 시료채취 시기는 골프장에서 농약을 많이 살포하는 시기에 해당하는 1997년 7월 14일과 8월 3일로 2회에 걸쳐 실시하였다.

시료는 식물로 미역(*Ecklonia cava*)과 우뭇가사리(*Gelidium amansii*)를, 동물로 소라(*Batillus cornutus*)와 성게(*Anthocidaris Crassispina*)를 채취하였다. 해저 내의 우뭇가사리와 미역 그리고 소라와 성게는 잠수하여 채취하였다. 해수 및 저니토는 동식물을 채취한 동일한 위치에서 채취하였는데, 해수는 중층채수기로 채수하였으며 저니토는 에코만 Core를 사용하였다.

2. 농약 추출

유기인계 농약의 분석은 다음과 같이 하였다(유홍일, 1991; AOAC, 1975). 저니토 및 마쇄한 우뭇가사리와 미역, 소라 및 성게 각각 100 g을 300 mL의 삼각플라스크에 취하고, 여기에 100 mL의 acetone을 가하고 10분 동안 왕복진탕 추출하였다. 잔사를 50 mL의 acetone으로 2회 반복 세척하여 여액을 합했다. 추출액을 감압여과하고, 이를 dichloromethane 150 mL로 3회 추출하였다. Dichloromethane 용매층은 10 g의 무수 Na_2SO_4층을 통과시켜 탈수시켰다. 그리고 이를 감압 농축시킨 후 n-

hexane으로 용량을 2 mL로 맞춘 후, 정제용 시료로 하였다. 물 시료는 200 mL를 dichloromethane 150 mL로 3회 추출 한 후 그 이후는 고체시료 분석과 동일하게 하였다.

정제과정은 정제용 column (ID 15 mm × 30 cm)에 activated carbon : cellulose (1 : 10) 5 g을 가하고 그 위에 5 g의 무수 Na_2SO_4를 가한 다음 n-hexane 30 mL로 씻어냈다. Column 상단이 마르기 전에 정제용 시료를 가하고, Benzene 150 mL로 용출시켰다. 이 용출분획을 감압농축시키고, n-hexane으로 최종부피를 4 mL 맞춘 후 GC-FPD 분석용 시료로 하였다.

3. 기기분석

Flame photometric detector (FPD)가 부착된 Hewlett packard 5890 series II gas chromatography를 사용하여 유기인계농약을 분석하였다. 온도는 주입구를 270°C, 검출기는 300°C로 하였다. Column은 Ultra II Capillary column (0.2 mm × 25 m)을 사용하였으며, 80°C (1 min), 80~200°C (3°C/min), 200~290°C (10°C/min)로 승온분석 하였다. 이동상은 N_2을 1.02 mL/min으로 하였다. 표준농약은 Monocrotophos (Crescent Chemical Co., 순도: 99.9%)와 EPN (Crescent Chemical Co., 순도: 99.9%)을 각각 1.0 mg/L 되게 조제하여 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 유기인계 농약의 분석

Monocrotophos와 EPN표준품의 GC-FPD chromatogram은 Fig. 1의 (A)와 같았다. Monocrotophos의 유지시간은 12.04분, EPN은 24.75분이었으며, Monocrotophos의 유지시간을 1로 하였을 때 EPN의 상대적인 유지시간은 2.05배였다.

시료 중 monocrotophos와 EPN의 최소 검출농도는 Table 1과 같다. 저니토와 식물, 동물 등 고체 시료에서 Monocrotophos 0.024 ng/g이고, EPN은 0.020 ng/g이었다. 해수시료에서 최소 검출농도는 monocrotophos가 0.012 ng/mL이고, EPN은 0.010 ng/mL이었다. 한편 회수율은 1 ppm (n = 5)의 식물, 동물에서 각각 83.6±4.3%와 83.2±4.9%, 해수와

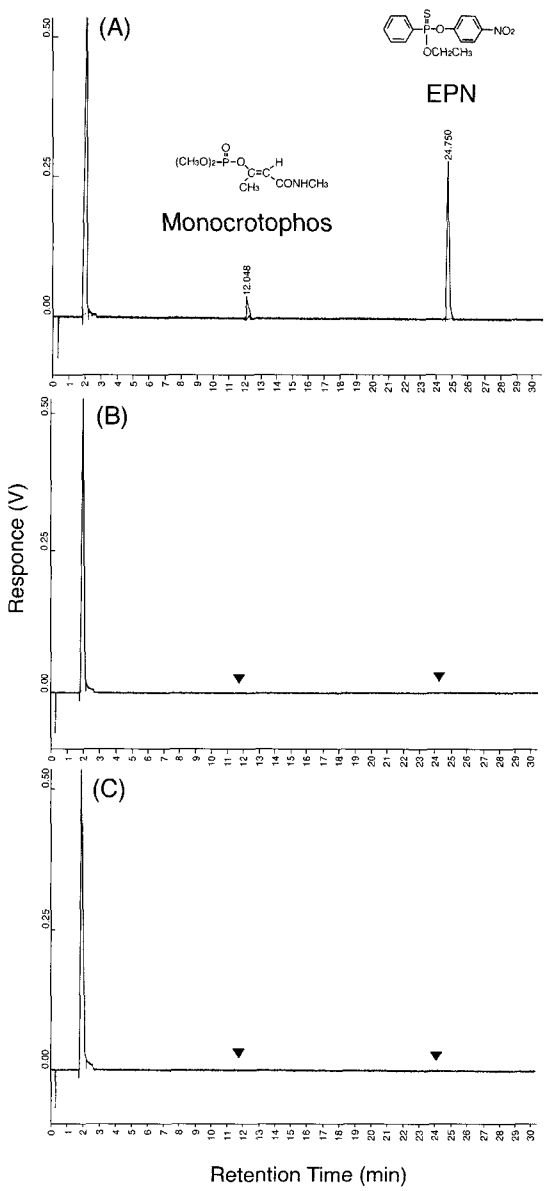

Fig. 1. GC-FPD chromatogram for the standard Monocrotophos (1.0 ng) and EPN (1.0 ng) (A), the sample of Seaweed (B), and the sample of Turban sell (C).

Table 1. Qualified detection limit of organophosphorus pesticides on the gas chromatography-FPD

Pesticides	Plant (ng/g)	Animal (ng/g)	Sedimen (ng/g)	Watert (ng/mL)
Monocrotophos	0.024	0.024	0.024	0.012
EPN	0.020	0.020	0.020	0.010

저니토에서 각각 92.6±2.9%와 87.9±3.1%였다.

2. 우뭇가사리 및 미역 중 유기인계 농약 잔류

Fig. 1의 (B)는 시료 중 우뭇가사리의 GC-FPD chromatogram이다. Monocrotophos와 EPN 표준품의 유지시간인 12.04분, 24.75분에 피크가 나타나지 않았다. 따라서 monocrotophos와 EPN이 불검출됨을 보여주고 있다. 시료 중 monocrotophos와 EPN 농약 농도가 최소 검출농도보다 낮을 때는 본 실험의 분석조건에서는 검출되지 않는다. 따라서 이를 불검출(Not Detected : ND)로 표시하였다.

색달동과 대포동에서 채취한 우뭇가사리와 미역 중 monocrotophos와 EPN의 잔류농도는 Table 2와 같다. 색달동과 대포동에서 7월과 8월에 채취된 우뭇가사리, 미역에는 monocrotophos와 EPN이 모두 검출되지 않았다.

Table 2. Residual levels of organophosphorus pesticides in seaweed cava (*Ecklonia cava*) and Agar (*Gelidium amansii*) of ocean on the suburbs of the Sackdaldong and Daepodong in 1997

Samples	Region	Month	Monocrotophos	EPN
Seaweed	Sackdaldong	July	ND[1)]	ND
		August	ND	ND
	Daepodong	July	ND	ND
		August	ND	ND
Agar	Sackdaldong	July	ND	ND
		August	ND	ND
	Daepodong	July	ND	ND
		August	ND	ND

[1)] Not detected

Table 3. Residual levels of organophosphorus pesticides in turban sell (*Batillus cornutus*) and sea urchin (*Anthocidaris Crassispina*) of ocean on the suburbs of the Sackdaldong and Daepodong in 1997

Samples	Region	Month	Monocrotophos	EPN
Turban sell	Sackdaldong	July	ND[1)]	ND
		August	ND	ND
	Daepodong	July	ND	ND
		August	ND	ND
Sea urchi	Sackdaldong	July	ND	ND
		August	ND	ND
	Daepodong	July	ND	ND
		August	ND	ND

[1)] Not detected

3. 소라 및 성게 중 유기인계 농약 잔류

우뭇가사리와 미역 시료를 채취한 위치에서의 해양동물 중, 어류보다 이동이 매우 느린 소라와 성게 등의 동물을 선택하였다. 소라와 성게 중 monocrotophos와 EPN의 농도는 Table 3과 같다. 색달동에서 채취된 소라와 미역에서 monocrotophos와 EPN은 모두 검출되지 않았다. 또한 대포동에서 채취된 소라, 성게에서도 이들 농약이 검출되지 않았다. 이와같이 동물 중 유기인계농약의 축적은 나타나지 않았다.

4. 해수 중 유기인계 농약 잔류

해수 중 monocrotophos와 EPN 농도는 Table 4와 같다. 골프장에서 농약을 많이 살포하는 7, 8월 중 EPN, monocrotophos 농약이 모두 검출되지 않았다.

국내 주요하천에 대한 유기인계 농약을 조사한 보고에 따르면(이해근, 1983), IBP와 diazinon의 유기인계농약이 검출되었으며, 조사 최고치는 각각 1.53과 0.39 ppb이었다. 그러나 fenthion, fenitrothion, chlorpyriphos, chlorpyriphos-methyl, chlorfenvinphos, phenthoate 및 edifenphos 등의 유기인계 농약은 어느 시료에서도 검출되지 않았다. 이와 같이 유기인계농약은 분해반감기가 긴 유기염소계 농약과는 다르게 자연계시료에서는 크게 잔류되지

Table 4. Residual levels of organophosphorus pesticides in sea water and sediment on the suburbs of the Sackdaldong and Daepodong in 1997

Samples	Region	Month	Monocrotophos	EPN
Sea water	Sackdaldong	July	ND[1)]	ND
		August	ND	ND
	Daepodong	July	ND	ND
		August	ND	ND
Sediment	Sackdaldong	July	ND	ND
		August	ND	ND
	Daepodong	July	ND	ND
		August	ND	ND

[1)] Not detected

않는 것으로 나타났다.

5. 저니토 중 유기인계 농약 잔류

수질시료를 채취한 지점과 동일한 장소에서 얻은 저니토 중 유기인계 농약 잔류량을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 중문골프장 인접지역인 색달동연안의 시료에서 monocrotophos와 EPN이 검출되지 않았다. 또한 인접한 대포동 연안의 시료에서도 monocrotophos와 EPN이 검출되지 않았다. 이러한 결과는 유기인계 농약은 수질 중에서 불안정하고 가수분해가 빨라서 저니토 중에 흡착되어 잔류할 가능성이 적기 때문이라고 생각한다(박창규 등, 1984; 박병준 등, 1998).

해수와 저니토에서 monocrotophos와 EPN이 불검출 되었어도, 소라와 성게에서는 이들 농약이 농축되어서 검출 될 수 있다. 그러나 소라와 성게와 같은 동물시료에서 이들 유기인계 농약이 검출되지 않은 것으로 나타났다. 따라서 동물에 이들 농약이 생물농축되지 않은 것으로 나타났다.

자연계 중에 농약의 동태는 환경요인에 의하여 영향을 받으며 농약의 종류, 사용방법 및 살포량, 살포시기 등에 따라서 행동양상이 다르다. 농약은 증산, 산화, 가수분해, 미생물의 활동 및 식물체로의 이동 등의 과정을 거쳐 분해된다. 그리고 농약의 잔류기간은 화합물의 구조, 조성에 따라서 차이가 난다(Cheng, 1990). 또한 물에 접촉된 농약의 분해는 물의 특성, 온도, pH 등의 수질조건과 증발, 가수분해와 산화, 환원, 이성질화, 광분해, 미생물에 의해서 영향을 받는다. 따라서 유기인계 화합물의 종류에 따라 잔류특성이 상이함을 알 수 있다.

Monocrotophos는 토양 중 반감기가 1~5일로써 자연계 시료 중에서 매우 빠르게 분해가 일어난다. 또한 EPN도 토양 중 반감기가 15~30일로 반감기가 비교적 짧다(Tomlin, 2002). 또한 EPN의 Koc는 300~500으로 토양 중 흡착력이 크기 때문에 육상에서 사용된 농약이 해양으로 크게 이동하지 않는다(김정호와 감상규, 2000). 이러한 monocrotophos와 EPN의 화학적 성질도 남제주도 중문골프장 연안 해양환경에서 monocrotophos와 EPN이 불검출로 나타남을 설명할 수 있는 요인 중 하나가 될 수 있다.

요 약

제주도 연안의 수산물 생산력 향상을 위해서는 연안 해양환경 보전이 무엇보다 중요하다. 특히 골프장의 농약 오염원이 연안환경과 수산생물에 미치는 영향을 규명할 필요가 있다. 따라서 제주도의 농업 오염물질 중 유기인계 농약에 의한 연안해역의 오염을 규명하고자, 1997년 7월과 8월에 남제주도에 위치한 중문골프장에 인접한 색달동과 대포동 근해 해양환경시료에서 monocrotophos와 EPN 유기인계 농약 잔류를 조사하였다.

GC-FPD에 의한 monocrotophos와 EPN의 시료 중 최소 검출농도는 동·식물의 고체시료에서는 0.024 ng/g, 0.020 ng/g이었다. 또한 해수에서는 각각 0.012 ng/mL, 0.010 ng/mL이었다.

식물시료인 우뭇가사리와 미역, 동물시료인 소라와 성게에 대한 유기인계 농약의 잔류량 조사 결과 모든 시료에서 monocrotophos와 EPN이 검출되지 않았다. Monocrotophos와 EPN은 색달동과 대포동에서의 해수와 저니토에서도 검출되지 않았으며, 이러한 결과는 7월, 8월에서도 동일하였다. 따라서 남제주도 중문골프장 근해 해양 환경 중에서는 monocrotophos와 EPN의 유기인계 농약오염은 없는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 1996년 중점대학 부설연구소 과제연구비 지원으로 수행되었으며, 이의 지원에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

김정호, 감상규. 제주도 토양에서 EPN의 용탈과 잔류, 농약과학회지 2000; 4: 19-25.

김정호, 서승교, 오윤근. 제주도 연안 해양 중 benomyl의 잔류, 농약과학회지 1999; 3(1): 51-56.

박병준, 최주현, 이병무, 임건재, 김찬섭, 박경호. 몇가지 수중 환경요인에 의한 iprobenfos, isoprothiolane 및 diazinon의 분해속도, 농약과학회지 1998; 2(2): 39-44.

박창규, 한대성, 허장현. 낙동강 주요 환경 구성 성분 중

유기인계 농약잔류, 한국환경농학회지 1984; 3(1): 36-44.

오윤근, 김정호. 유기염소계 잔류농약이 제주도 연안 해양환경에 미치는 영향, 한국수질보전학회지 1997; 13(3): 317-324.

유홍일, 이해근, 전성환. 농약잔류분석방법, 동화기술, 1991.

이규성. 제주도의 감귤 및 감귤원 토양에 관한 잔류농약 조사; 제 1 보, 감귤 중의 잔류농약에 관하여, 한국농화학회지 1980; 23: 178-183.

이서래, 이해근, 허장현. 토양 중 농약잔류 허용기준 설정을 위한 자료, 한국환경농학회지 1996; 15(1): 128-144.

이성환, 홍종욱. 개정 농약학, 향문사 2002.

이해근, 이영득, 박영선, 신용화. 주요 하천에 대한 농약잔류 실태조사, 한국환경농학회지 1983; 2(2): 83-89.

제주도, 환경백서, 1997.

AOAC. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists, 12th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C. 1975.

Chen W, Hong H, Zang L, Xu L, Wang X, and Hong L. Residue levels and distribution features of organoshlorine pollutants in the surface sediments of the sea areas between Minjiang estuary and Mazu, Marine Science Bulletin 2000; 19: 53-58.

Cheng HH. Pesticides in the soil : processes, impacts, and modeling. Soil Science Society of Americ Inc., 1990, 303-349 pp.

Doong RA, Peng CK, Sun YC, and Liao PL. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi river estuary Taiwan, Marine Pollution Bulletin 2002; 45: 246-253.

Glynn PW, Rumbold DG, and Sendaker SC. Organochlorine pestidide residues in marine sediment and biota from the northern Forida reef tract, Marine Pollution Bulletin 1995; 30: 397-402.

Hong H, Xu L, Zhng L, Chen JC, Wong YS, and Wen TS. Enviromental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xianmen and victoria harbors, Marine Pollution Bulletin 1995; 31: 229-236.

Kim JH, and Feagley SE. Adsorption and leaching of trifluralin, metolachlor, and metribuzin in a commerce soil, J. Eviron. Sci. Health 1998; B33(5): 529-546.

Khim JS, Lee KT, Kannan K, Villeneuve DL, Giesy JP, and Koh CH. Trace organic contaminants in sediment and water from Ulsan bay and its vicinity Korea archives, Enviromental Contamination and Toxicology 2001; 40: 141-150.

Mwevura H, Othman OC, and Mhehe GL. Organochlorine pesticide residues in sediments and biota from the coatal area of Dar es Salaam city, Tanzania. Marine Pollution Bulletin 2002; 45: 262-267.

Sarkar A, Nagarajan R, Chaphadkar S, Pal S, and Singbal SYS. Chontamination of organochlorine pesticides in sediments from the Arabian sea along the west coast of India, Water Research 1997; 31: 195-200.

Tomlin C. Pesticide Manual, Crop Protection Publications 2002.

Vassilopoulou V, and Georgakopoulous-Gregoriades E. Factors influencing the uptake of organochlorines in red mullet (*Mellus barbaues*) from a gulf of central Greece, Marine Pollution Bullein 1994; 26: 285-287.

Weiqi C, Zhang L, Xu L, Wang X, Hong L, and Hong H. Residue levels of HCHs DDTs and PCBs in shellfish from coastal areas of east Xiamen island and minjiang estuary China, Marine Pollution Bulletin 2002; 45: 385-390.

Zhang Z, Hong H, Maskaoui K, Chen W, Zhou J, and Xu L. Distribution of organochlorine compounds in water porewater and sediments in Xiamen harbour, Acta Oceanologica Sinica. 2000; 19: 93-102.