

물 및 토양 중 유기염소계 농약의 분석

김 정 호
대구한의대학교 보건환경학과
(2003년 8월 1일 접수; 2003년 12월 17일 채택)

Analysis of the Organochlorine Pesticides in the Water and Soil

Jung-Ho Kim

Dept. of Health Environment, Daegu Haany University, Kyungsan 712-715, Korea
(Manuscript received 1 August, 2003; accepted 17 December, 2003)

To obtain the residual organochlorine pesticides in the coastal environment, the methods of analysis for BHC's isomer, Kelthane, Orthocide and Endrin by GC-ECD are surveyed. The relative retention time for α -BHC, β -BHC, γ -BHC and δ -BHC is 1.00, 1.18, 1.24, 1.31 and it's of Kelthane, Orthocide, Endrin is 1.56, 1.70, and 2.02, respectively. The BHC isomers, Kelthane, Orthocide and Endrin are separated on the base line. The plate height(H) for α -BHC, β -BHC, γ -BHC and δ -BHC is 50mm, 35mm, 32mm and 29mm, and it's of Kelthane, Orthocide, Endrin is 81mm, 68mm and 48mm, respectively. The qualified defection concentration for α -BHC, β -BHC, γ -BHC and δ -BHC is 0.26, 0.36, 0.37 and 0.39ng/g and it's of Kelthane, Orthocide, Endrin is 0.55, 1.39 and 0.56ng/g, respectively. BHC's isomer, Kelthane, Orthocide and Endrin are not detected in soil environment on South Cheju Island. Also residual organochlorine pesticides are not detected in the sea water and sediment in the ocean environment.

Key wordes : Organochlorine pesticides, BHC, Kelthane, Orthocide, Endrin, GC-ECD, Residue

1. 서 론

현대 농업의 농산물 재배에 있어서 농약은 필수 불가결한 농업자재이다. 농약 사용은 농산물의 생산량 증가에 긍정적인 영향을 미칠 뿐만 아니라, 주위 환경을 오염시키는 부정적인 영향을 미치는 두 가지 측면을 동시에 검토하여야 한다^{1,3)}. 따라서 이들 농약이 농작물에 살포 되었을 때 주위 환경으로의 이동과 잔류에 대한 연구가 필요하다^{4,6)}. 특히 연안의 농업에서는 토양 및 수계로부터 유출되어 나오는 농약에 의한 해양오염의 가능성을 검토하여 유해화학물질로부터 안정성을 확보할 필요가 있다^{7,8)}.

유기합성농약은 크게 유기인계, carbamate계 및 유기염소계 농약으로 대별된다. 유기염소계 농약은 농약구조 중에 염소가 많이 함유된 농약을 말한다.

유기염소계 농약으로써 살충제는 BHC, Endrin, 살균제로는 Orthocide, 살비제로 Kelthane등이 있다. 이들 유기염소계 농약은 생물체 내에서 잘 분해되지 않고 또한 체외로 잘 배설되지도 않음으로서, 생물학적 농축이 일어나며, 먹이연쇄 등에 의한 인축에 미칠 악영향이 우려될 수 있다⁹⁾.

BHC[1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane]는¹⁰⁾ 1825년 Michael Faraday에 의하여 합성되었다. BHC는 7개의 이성체가 있다. 그중 γ -BHC가 살충력이 제일 강하며, γ -BHC를 99%이상 함유한 BHC를 Lindane이라고 한다. Lindane(6% 입체와 미분체)은 벼의 이화나방 방제에 사용되었다. 그러나 대부분의 나라에서는 잔류독성 농약으로 지정되어 사용이 금지되었으며, 우리나라에서도 1979년부터 생산 및 시판이 금지되었다.

Endrin[1,2,3,4,10-10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8-8a-octahydro *endo*-1,4-*endo*-5,8-dimethanona-phthalene]은¹⁰⁾ 미국 Shell 석유회사에서 개발하여

Corresponding Author : Jung-Ho Kim, Dept. of Health Environment, Daegu Haany University, Kyungsan 712-715, Korea
Phone : +82-53-819-1416
E-mail : kim@dhu.ac.kr

1952년부터 시판된 drin제의 하나이다. 각종 농작물의 해충방제에 사용되어왔지만, 잔류독성 농약으로 우리나라에서는 1973년부터 생산 및 사용이 금지되었다.

Orthocide[N-(Trichloromethylthio)-4-cyclohexene-1,2-dicarboximide]은^{10,11)} 1952년 Standard Oil Development사에서 개발한 것을 Chevron Chemicals사에서 실용화한 헤테로환식 질소화합물에 속하는 살균제이다. 우리나라에서는 1973년에 품목 허가되었으며, 50% 수화제와 5% 분제가 생산되어 사용되고 있다.

Kelthane[2,2,2-Trichloro-1-bis(4-chlorophenyl)ethanol]은^{10,11)} Rhom& Hass사가 1955년 개발한 유기염소계 살비제이다. 우리나라에는 1970년에 소개되어 응애 방제용으로 유제(42%) 및 수화제(35%)가 생산되고 있다. Kelthane은 대부분의 응애류에 우수한 방제효과가 있으며, 제주도에서는 감귤에 사용되고 있다.

이들 농약의 사용에 있어서 특히 해양환경 중 유기염소계 잔류농약오염현황에 대해서 매우 산발적으로 발표되고 있어^{12,13)} 그 전모를 파악하기에는 매우 어려운 실정에 있으므로, 잔류농약에 대한 체계적인 연구가 요망되고 있다.

제주도 연안 농업환경에서 현재사용 중인 유기염소계 농약으로 Orthocide와 Kelthane의 잔류성을 검토할 필요가 있다. 유기염소계 농약 중BHC와 Endrin의 경우는 환경 중에서 매우 안정한 화합물로서 잔류성 및 생체내 만성독성 우려로 우리나라에서는 각각 1979년과 1973년에 사용 및 생산이 중지되어 사용하지 않는 염소계농약이다. 그러나 BHC와 Endrin은 잔류기간이 매우 길기 때문에 환경 중 잔류농약을 검토할 때에는 이들의 잔류성을 동시에 분석 할 필요가 있다¹⁴⁾. 그러나 BHC는 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC등 이성질체로 구성되어 있어 분석이 매우 어렵다.

따라서 본 연구에서는 연안 환경에 영향을 미칠 유기염소계 농약 중 현재 사용중인 Orthocide와 Kelthane과 현재는 사용 중지되었지만 잔류성이 긴 BHC와 Endrin의 잔류성을 검토하기 위해 GC-ECD에 의한 동시분석법을 확립하였으며, 이들 동시분석법을 적용하여 불 및 토양시료 중의 잔류농약을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 표준 농약

Acetone은 관동(일본)의 잔류분석용을, dichloromethane은 화광(일본)의 잔류분석용을 사용하였으

며, 무수 Na₂SO₄는 화광의 EP급을 acetone과 dichloromethane으로 차례로 씻은 후 150℃에서 2시간 건조 후 사용하였다. 공시 농약으로 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC는 각각 0.38mg/L, 0.990mg/L, 0.95mg/L 및 1.43mg/L이 되게, Kelthane, Orthocide, 및 Endrin은 각각 0.73mg/L, 3.76mg/L 및 1.50mg/L가 되게 표준 농약 혼합액을 조제하였다.

2.2. 농약 분석

저니토 시료는 100g을 300mL의 삼각플라스크에 취하고, 여기에 100mL의 acetone을 가하고 10분 동안 추출한다. 잔사를 20mL의 acetone으로 2회 반복 세척하여 여액을 합한다. 추출액을 감압 여과하고, 여액을 농축하여 100mL dichloromethane로 추출하였다. 해수시료는 100mL을 취하여 100mL dichloromethane로 추출하였다. 이후 저니토 시료와 해수시료의 전처리 는 다음과 같이 동일하게 하였다. 10g의 무수 Na₂SO₄층을 통과시켜 탈수시키고, 감압 농축시킨 후 n-hexane으로 용량을 4mL로 맞추어 정제용 시료로 하였다^{12,14)}.

정제를 위해 column(ID 22mm×30cm)에 10g의 florisil을 가하고 그 위에 8g의 무수 Na₂SO₄를 가한 다음 hexane 30mL로 씻어낸다. Column상단이 마르기 전에 정제용 시료를 가하고, ether/n-hexane (15/85, v/v)혼합액 150mL로 용리시킨다. 이 용리 분획을 감압 농축시켜 n-hexane으로 2mL로 맞춘 후, GC-ECD 분석용 시료로 하였다¹⁴⁾. GC-ECD분석 조건은 Table 1과 같이 하였다. 위의 실험조건에서 0.1 mg/mL 공시농약을 각각 첨가한 물시료에서 회수율은 96.3 ± 2.5(n=5)였다.

2.3. 분석 시료

시료채취 위치는 남제주도 중문관광단지 주변 약

Table 1. Gas chromatography parameters for the analysis of organochlorine pesticides

Parameters	Conditions
Instruments	Verian Star 3400CX
Detector	Electron capture detector (ECD)
Column	0.2mm×25m, Ultra 2
Temperature	Injection 250℃, Detector 280℃, Oven Intial 80℃ (1min), 80℃~200℃ (10℃/min) 200℃~250℃ (2℃/min) 250℃~290℃ (10℃/min) Final 280℃ (10min)
Carrier gas	He 0.8ml/min

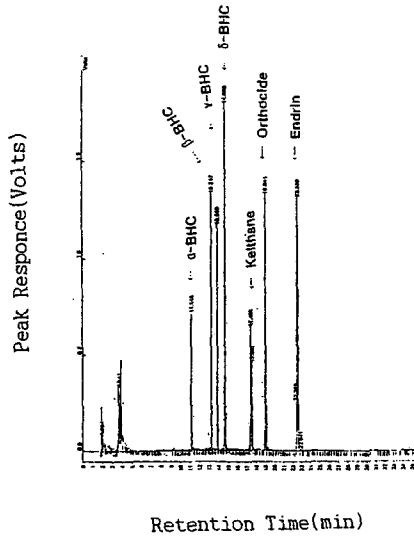


Fig. 1. GC-ECD chromatogram of standard pesticides for α -BHC(0.38ng), β -BHC (0.99ng), γ -BHC(0.95ng), δ -BHC(1.43ng), Kelthane (0.73ng), Orthocide(3.76ng) and Endrin(1.50ng).

2km 정도 인접한 곳으로, 주거 및 농업지역인 하예동을 선택하였다. 시료채취는 7월 14일과 8월 3일로 2회에 걸쳐 실시하였다. 육상의 토양시료는 하예동 농업지역 토양의 표토 30cm을 채취하여 시료로 사용하였다. 해수는 중층채수기로 채수하였으며 저니토는 에코만 Core를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 컬럼의 분리능

공시 농약 표준품의 GC-ECD chromatogram은 Fig. 1과 같았다. 유지시간은 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC는 각각 11.14분, 13.24분, 13.88분 및 14.66분이었다. 여기서 α -BHC의 유지시간을 1로 하였을 때의 상대적인 유지시간은 β -BHC, γ -BHC, δ -BHC는 각각 1.18, 1.24, 1.31이었다. 한편

Kelthane, Orthocide, Endrin은 각각 1.56, 1.70, 2.02이었다(Table 2).

여기서 이들 피크의 분리된 상태는 피크의 분리능(Resolution)으로 검토할 수 있다. 컬럼의 분리능은 2가지의 분석물질을 분리하는 정도를 나타내는 정량적인 척도로써,

$$\text{분리능} = 2 \times [\text{뒤의 피크 유지시간(분)} - \text{앞의 피크 유지시간(분)}] \div [\text{앞의 피크 밑변길이의 시간(분)} + \text{뒤의 피크 밑변길이의 시간(분)}]$$

로 계산된다¹⁵⁾. 일반적으로 분리능 1.0은 두 개의 피크가 4.0% 겹친다. 분리능이 1.5일 때는 두 개의 피크가 0.3% 겹치므로 완전 분리된다¹²⁾.

여기서 BHC의 이성질체로 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC의 분리능은 각각 10.51, 3.20, 3.90로 1.5보다 크므로 베이스라인까지 완전분리되었다. 또한 Kelthane, Orthocide, Endrin분리능도 각각 9.33, 3.93 및 8.87로 베이스라인 분리가 되었다. 따라서 본 실험 Table 1의 GC-ECD 분석조건으로 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC의 이성질체를 포함해서 Kelthane, Orthocide 및 Endrin을 동시분석할 수 있었다 (Table 3).

3.2. 컬럼의 효율

Chromatography 컬럼의 효율의 정량적인 척도로서 단높이(Plate height, H)와 이론단수(Number of theoretical plates, N)를 사용한다. 여기서

$$\text{단높이(H)} = 16 \times [\text{피크 유지시간(분)} \div \text{피크 밑변 길이의 시간(분)}]^2$$

$$\text{이론단수(N)} = \text{컬럼의 길이(cm)} \div \text{단높이(H)}$$

로 계산된다¹⁵⁾. 여기서 이론단수(N)는 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC이 각각 49,684, 70,193, 77,150 및 86,060이었다. 단높이(H)는 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC이 각각 50mm, 35mm, 32mm 및 29mm이었다(Table 2). 일반적으로

Table 2. Number of theoretical plate(N) and plate height(H) on the gas chromatography-ECD for analysis of organochlorine pesticides

Common name	Relative retention time	Number of theoretical plate(N)	Plate height(H) (mm)
α -BHC	1.00	49,684	50
β -BHC	1.18	70,193	35
γ -BHC	1.24	77,150	32
δ -BHC	1.31	86,060	29
Kelthane	1.56	30,516	81
Orthocide	1.70	36,255	68
Endrin	2.02	51,026	48

chromatogram 검림의 효율은 단수가 많아지고 단높 Table 3. Resolution of organochlorine pesticides on the gas chromatography-ECD

Peak	Resolution
α -BHC between β -BHC	10.51
β -BHC between γ -BHC	3.20
γ -BHC between δ -BHC	3.90
δ -BHC between Kelthane	9.33
Kelthane between Orthocide	3.93
Orthocide between Endrin	8.87

이가 작아짐에 따라 증가한다. 단수로 나타낸 효율은 수백에서 수십만 까지 변하며, 단높이는 수 mm까지 변한다¹⁵⁾. 본 연구에서는 BHC의 4가지 이성질체가 분리할 수 있을 정도로 검림의 효율이 높았다.

Kelthane, Orthocide, Endrin의 이론단수(N)는 각각 30,516, 36,255 및 51,026이었으며, 단높이(H)은 각각 81mm, 68mm 및 48mm이었다(Table 2). 따라서 Kelthane, Orthocide, Endrin의 검림효율도 높았다.

3.3. 최소검출량과 검출농도

공시농약의 GC-ECD검출기에 대한 최소검출량은 Table 4와 같이 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC 이 각각 6.6, 9.0, 9.4 및 9.8pg이었다. 또한 Kelthane, Orthocide, Endrin도 각각 13.7, 34.8 및 14.1pg이었다. 최소검출량이 pg단위로 아주 낮았으므로, GC-ECD 검출기가 특히 유기염소계 화합물에 감응성이 매우 크다는 것을 보여주고 있다.

한편 시료 100g을 취하고 최종부피를 4mL로 하였을 때, 최소검출농도는 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ

-BHC이 각각 0.26, 0.36, 0.37 및 0.39ng/g이었다. 또 Table 4. Detection limit and qualified detection concentration on the gas chromatography-ECD for evaluation of residual organochlorine pesticides

Common name	Detection limit (pg)	Qualified detection concentration(ng/g)
α -BHC	6.6	0.26
β -BHC	9.0	0.36
γ -BHC	9.4	0.37
δ -BHC	9.8	0.39
Kelthane	13.7	0.55
Orthocide	34.8	1.39
Endrin	14.1	0.56

한 Kelthane, Orthocide, Endrin도 각각 0.55, 1.39 및 0.56ng/g이었다(Table 4). 자연계 시료 측정시 시료 중 농약 농도가 최소검출 농도보다 낮을 때는 본 실험의 분석조건에서 검출되지 않으므로 불검출로 나타난다.

3.4. 토양 중 잔류

Fig. 2 (A)는 토양시료 chromatogram이다. Fig. 1의 표준품에서 나타난 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC는 각각 11.14분, 13.24분 13.88분 및 14.66분에 피크가 나타나지 않았다. 따라서 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC의 불검출(Not Detected : ND) 됨을 보여주고 있다.

또한 Fig. 2의 표준품에서 나타난 Kelthane, Orthocide, Endrin의 유지시간인 17.46분, 19.04분 및 22.58분에 피크가 나타나지 않았다. 따라서

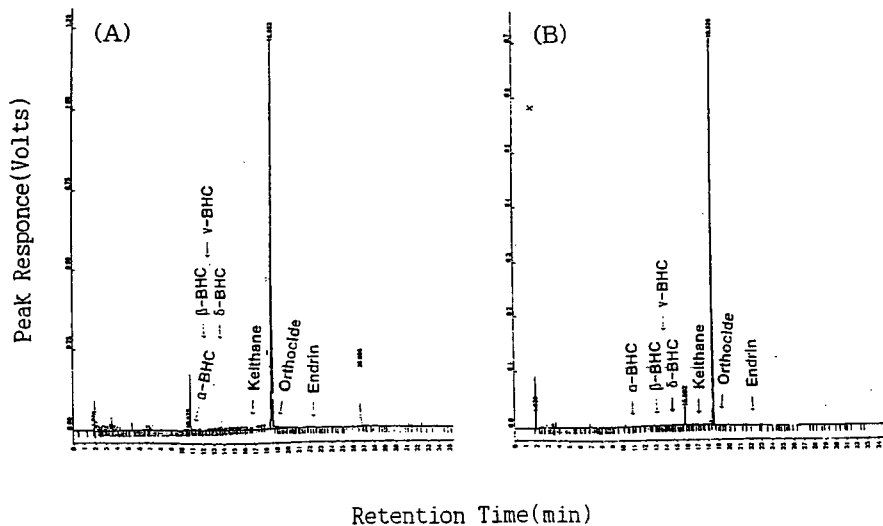


Fig. 2. (A) shown GC-ECD chromatogram of soil sample, and (B) shown water sample.

Table 5. Residual levels of organochlorine pesticides in the Hayaedong on the Cheju island

Pesticides	July			Oct.		
	Soil	Water	Sediment	Soil	Water	Sediment
α -BHC	ND*	ND	ND	ND	ND	ND
β -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND
δ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Kelthane	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Orthocide	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND

*; not detected

Kelthane, Orthocide, Endrin이 불검출(Not Detected

b: ND) 됨을 보여주고 있다.

이러한 결과는 Table 5에서와 같이 7, 8월의 시료 모두 동일하게 불검출로 나타났다.

3.5. 해양 시료 중 잔류

Fig. 2의 (B)는 해수시료의 GC-ECD chromatogram이다. Fig. 2의 표준품에서 나타난 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC는 각각 11.14분, 13.24분, 13.88분 및 14.66분에 피크가 나타나지 않았다. 또한 Fig. 1의 표준품에서 나타난 Kelthane, Orthocide, Endrin의 유지시간인 17.46분, 19.04분 및 22.58분에 피크가 나타나지 않았다. 따라서 BHC의 이성질체와 Kelthane, Orthocide 및 Endrin이 불검출(Not Detected : ND) 됨을 보여주고 있다.

또한 해안의 저니토에서도 Table 5와 같이 불검출(Not Detected : ND)되었다.

제주도 연안 토양 및 해수 및 저니토 시료 중에서 현재 사용하지 않으나 잔류성이 긴 BHC와 Endrin도 불검출되었다. 더욱이 현재 사용되고 있는 Kelthane, Orthocide이 불검출된 것은 제주도 중문관광단지 부근이 위치한 하예동에는 유기염소계농약에 의해 오염되지 않았음을 나타내고 있다. 또한 중문골프장에 의한 유기염소계 농약의 오염은 나타나지 않았다.

오와 김¹⁶⁾은 남제주도 위미와 북제주도의 도두 연안에서 유기염소계 잔류성을 검토한 결과 Captan, Chlorothalonil, Dicofol등 유기염소계 농약에 의해 오염되지 않았다고 보고하였다. 따라서 현재 제주도 연안은 유기염소계농약에 의해 오염되지 않았다.

4. 요약

본 연구에서는 GC-ECD을 이용해서 유기염소계 농약으로 BHC의 이성질체 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC을 분리하고, Kelthane, Orthocide, Endrin와 동시에 분석할 수 있는 복합 분석법을 확립하고자 한다.

상대적 유지시간은 α -BHC의 유지시간을 1로 하였을 때 β -BHC, γ -BHC, δ -BHC는 각각 1.18, 1.24, 1.31이였으며, Kelthane, Orthocide, Endrin은 각각 1.56, 1.70, 2.02으로 완전 분리되었다.

단높이(H)는 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC이 각각 50mm, 35mm, 32mm 및 29mm이였으며, Kelthane, Orthocide, Endrin은 각각 81mm, 68mm 및 48mm이었다.

최소검출농도는 α -BHC, β -BHC, γ -BHC 및 δ -BHC이 각각 0.26, 0.36, 0.37 및 0.39ng/g이었다. 또한 Kelthane, Orthocide, Endrin도 각각 0.55, 1.39 및 0.56ng/g이었다.

제주시 연안의 토양과 해수 및 저니토에서 BHC의 이성질체 α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC와 Kelthane, Orthocide, Endrin이 모두 검출되지 않았다. 따라서 남제주도 중문관광단지의 하예동 부근 해양환경은 유기염소계 농약으로 오염되지 않았다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 대구한의대학교 기린연구비 지원으로 수행되었으며, 이의 지원에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- 1) 이서래, 1996, 토양중 농약잔류 허용기준 설정을 위한 자료, 한국환경농학회지, 15(1), 128-144.

- 2) Kim, J. H and S. E. Feagley, 2002, Leaching of trifluralin, metolachlor, and metribuzin in a clay loam soil of Louisiana, *J. Environ. Sci. Health*, B37(5), 393-403.
- 3) Kim, J. H., J. Gan, W. J. Farmer, S. K. Papiernik, R. S. Dungan and S. R. Yates, 2003, Organic Matter Effects on Phase Partition of 1,3-Dichloropropene in Soil, *J. Agric. Food Chem.*, 51, 165-169.
- 4) Kim, J. H. and S. E. Feagley, 2002, Runoff of trifluralin, metolachlor, and metribuzin from a clay loam soil of Louisiana, *J. Environ. Sci. Health*, B37(5), 405-415.
- 5) 이서래, 1993, 식품의 오염과 위해평가, *한국환경농학회지*, 12(3), 325-333.
- 6) Kim, J. H. and S. E. Feagley, 1998, Adsorption and leaching of trifluralin, metolachlor, and metribuzin in a commerce soil, *J. Environ. Sci. Health*, B33(5), 529-546.
- 7) Buchel, K. H., 1983, *Chemistry of Pesticides*, J. Wiley & Sons, New York, 1-50pp.
- 8) Cohen, S. Z., 1984, Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural uses, *In* Krueger R. F., *Treatment and disposal of pesticide wasters*, ACS symp. ser. 259, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 294-325pp.
- 9) 박창규, 황을철, 1982, 서호의 수질, 저니토, 붕어 중 polychlorinated biphenyls 및 유기염소계 살충제의 잔류평가, *한국환경농화학회지*, 1(2), 105-115.
- 10) Tomlin, C., 1994, *Pesticide Manual*, 10th ed., Crop Protection Publications.
- 11) Martin, H. and C.R.Worthing, 1993, *Pesticide Manual*. 7th ed., British Crop Protection Council, Worcester UK.
- 12) 박창규, 마위식, 1982, 농경지토양의 유기염소계 농약의 잔류평가, *한국환경농학회지*, 1(1), 1-13.
- 13) 이규승, 1980, 제주도의 감귤 및 감귤원 토양에 관한 잔류농약 조사(제1보) 감귤중의 농약잔류에 관하여. *한국농화학회지*, 23(3), 178-185.
- 14) 유재선, 박청길, 1984, 낙동강 하류지역에 있어서 유기염소계 살충제 농약의 잔류평가, *한국농화학회지*, 27(3), 187-197.
- 15) Skoog, D. A., D. M. West and F. J. Holler, 1996, *Fundamentals of analytical chemistry*, 7th ed., Saunders College Publishing, 660-685pp.
- 16) 오윤근, 김정호, 1997, 유기염소계 잔류농약이 제주도 연안 해양환경에 미치는 영향, *한국수질보전학회지*, 13(3), 317-324.