

## 우리나라 하수 및 폐수 처리 슬러지의 유기인계 살충제의 함량

홍기훈·이강영·정창수·이현경\*  
한국해양연구원 폐기물시스템 연구단, \*상명대학교 공업화학과  
(2005년 3월 8일 접수; 2006년 3월 13일 채택)

### Contemporary Organic Contamination Levels in Digested Sewage Sludge from Treatment Plants in Korea : (3) Organophosphorus Insecticides

Gi-Hoon Hong, Kang-Young Lee, Chang-Soo Chung and Hyun-Kyung Lee\*

Korea Ocean Research & Development Institute, Ansan 428-744, Korea

\*Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University Ansan, Seoul 110-743, Korea

(Manuscript received 8 March, 2005; accepted 13 March, 2006)

Organophosphorus pesticides (OPPs) contents in the sewage sludge derived from the residential and industrial areas were determined in order to characterize contemporary organic contamination levels as a part of the ongoing development of the environmentally sound sewage sludge management strategy in Korea. OPPs were extracted from freeze-dried sludges in a ultrasonic extractor. The extracts were cleaned-up by florisil column and subsequently fed into gas chromatograph/nitrogen phosphorus detector (GC/NPD) for determining OPP contents. Diazinon, dimethoate, disulfoton, EPN, malathion, methyl parathion, parathion, phorate and sulfotep were present in the appreciable amount in the domestic sewage sludges. The sum of the 9 OPPs in the sewage sludge varied from 534.8 to 15552.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry wt..

Key Words : OPPs(organophosphorus pesticides), Sewage sludge, Gas Chromatography/Nitrogen Phosphorus Detector

#### 1. 서론

살충제는 농업 목적 뿐만 아니라 위생 방제 목적으로도 광범위하게 사용되어 왔다<sup>1,2)</sup>. 현재 약 200여 종의 농약이 등록되어 이용되고 있으며 전체 농약의 사용량은 연간 25,844톤(12.8 톤/ha) 이다<sup>3)</sup>. 이 중 유기인계 살충제 (Organophosphorus pesticides, OPPs)는 현재 우리나라에서 가장 많이 사용되고 있는 농약 중 하나이다. 유기염소계 살충제 (Organochlorine pesticides, OCPs)는 비교적 저렴한 생산원가와 광범위한 살충효과 때문에 주로 사용되어 왔으나 환경에 대한 잔류성과 생물체내 축적성 때문에 1970년 초부터 사용이 금지되었다<sup>4)</sup>. 그러나 이미 사용이 금지된 약품들의 경우 이전에 사용된 것이 우

리 주위 환경에 잔류하여 악영향을 미치는 경우가 많다<sup>5)</sup>. 유기인계 살충제는 화학적으로 낮은 안정성과 낮은 옥탄올-물 분배계수 ( $\log K_{ow}$ ) 때문에 환경 내에서 비교적 불안정하다<sup>6)</sup>. 따라서 유기인계 살충제는 유기염소계 살충제보다 환경에 대한 독성이 덜하고 생물체에 축적되지 않으며 환경에서 쉽게 분해되기 때문에 널리 사용되었다. 그리고 도시에서는 위생 병해충 방제 목적으로 널리 사용되고 있다. 예를 들어, 시중 판매용 지네, 노래기 방제제에는 총 450 g 중 2 g의 다이아지논이 포함되어 있다. 유기인계 살충제는 주요한 신경전달물질인 아세틸콜린을 가수분해하는 효소 아세틸콜린에스터라제 (acetylcholinesterase, AChE) 활동을 억제시킨다. 그리하여 아세틸콜린이 신경전달 역할을 수행하고 나서 분해되지 못하면 계속 축적되어 신경전달 수용체를 과잉 자극하게 되며 중추 및 말초신경계 이상을 나타나게 하므로 생물을 죽이거나 건강에 악영향을

Corresponding Author : Gi-Hoon Hong, Korea Ocean Research & Development Institute, Ansan 428-744, Korea  
Phone: +82-51-400-6180  
E-mail: ghhong@kordi.re.kr

미치게 된다<sup>7)</sup>.

유기인계 살충제의 환경 중 거동 경로는 농업 및 도시용 방제 목적으로 투입된 후에는 휘발 또는 휘산에 의해 대기 중으로 확산되거나 직접 토양에 떨어져 토양을 오염시키고 하천수, 지하수, 호소를 오염시키게 된다<sup>8)</sup>. 즉, 유기인계 살충제 잔류물은 대기, 식품, 하수, 지표수, 연안 퇴적물, 식음수 등 우리 주위 환경 어디에서도 발견될 정도로 광범위한 오염물이며 이 화합물에 대한 관심은 점차 높아지고 있다<sup>9-14)</sup>. 유기인계 살충제의 잔류는 환경요인에 의하여 영향을 받으며 살충제의 종류, 사용방법, 살포량, 살포시기 등에 따라 다르게 나타난다<sup>15)</sup>. 이러한 유기인계 살충제의 일부는 하수처리시설에 유입되어 하수 슬러지에 집적된 상태로 존재하게 된다. 유기인계 화합물은 하수처리과정에서 대체로 파괴되고 특히 pH가 7 보다 큰 경우에 더 잘 파괴된다<sup>16)</sup>. 그러나 일부는 다른 오염물질들과 함께 하수 슬러지에 잔류하게 되고, 하수 슬러지는 최종적으로 처분방법에 따라 다시 처분 매체인 주위환경을 오염시키게 된다. 특히 해양에서는 미량 ( $\mu\text{g/L}$  수준)으로 존재하여도 동물플랑크톤, 어패류 등 생물에 악영향을 미치게 된다<sup>17-19)</sup>. 1999년 미국 롱아일랜드 사운드 (Long Island Sound)에서 서부 나일 바이러스를 옮기는 모기를 구제하기 위하여 사용한 malathion이 해양에 유입되어 발생한 가제의 폐사가 그 예이다<sup>20)</sup>. 따라서 최종 처분될 슬러지에 함유된 유기인계 살충제의 종류와 함량은 그 폐기물 관리차원에서 일차적으로 필요한 정보이다.

본 연구에서의 분석대상물질은 현재 우리나라 환경관련법 (환경정책기본법과 먹는물 관리법)에 공통적으로 포함된 EPN, parathion, diazinon, malathion을 비롯하여 dimethoate, disulfoton, methyl parathion, phorate, sulfotep의 9종으로 선정하였다. Malathion과 parathion은 세계생태보전기금 (WWF) 내분비계 장애물질 목록에 포함되어 있고 mala-

thion, parathion, methyl parathion은 일본 후생성 내분비계 장애물질 목록에 포함되어 있다 (Table 1). 이들 유기인계 살충제의 함량은 GC/NPD로 정량 분석하였다. 본 연구의 분석 결과는 하·폐수 처리 슬러지의 관리방안과 환경영향을 파악하는데 도움이 될 것이다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 재료

본 연구에서는 2003년 5~9월 임의로 선정한 하수 처리장 14개, 폐수 처리장 14개소에서 탈수 케이크 상태의 슬러지를 500 ml 갈색유리병에 채취하였다. 사용된 갈색유리병은 세제로 씻어 오븐에서 건조시킨 후 알루미늄 호일로 유리병의 입구를 막아 muffle furnace (Thermolyne, USA)에서 500°C 로 4시간 이상 건조시켜 유기물을 제거하고 methylene chloride로 3회 이상 씻어준 후 건조시켜 사용하였다. 채취된 시료는 -20°C 이하에서 동결 건조시켜 보관하였다.

### 2.2. 시약

Dimethoate, disulfoton, parathion, methyl parathion, phorate, sulfotep이 포함된 OPPs calibration standard (순도 99.8 % 이상)는 Supelco (USA) 사, EPN, malathion 및 diazinon은 Chemservice (USA)사에서 구입하였다 (Table 2, Fig. 1).

ULTRA RESI-ANALYZED methylene chloride, acetone, *n*-hexane은 J.T. Baker (USA) 사, Florisil은 Merck (Germany) 사, BAKER ANALYZED copper granule (20~30 mesh)은 J.T. Baker 사, Sodium chloride (NaCl)와 anhydrous sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )는 Aldrich (USA)사에서 구입하여 사용하였다. 용액 제조에 사용된 물은 Milli-Q water system (Millipore Inc., MA, U.S.A)을 통과시켜 정제된 탈이온수이다.

Table 1. Lists of domestic and world-wide regulative OPPs

	diazinon	EPN	malathion	methyl parathion	parathion	ref.
Water Quality Conservation Act	o	o	o		o	[21]
Soil Environment Conservation Act	o	o	o		o	[21]
Waste Control Act	o	o	o		o	[21]
Marine Pollution Prevention Act	o	o	o		o	[22]
Management of Drinking Water Act	o		o		o	[23]
Framework Act on Environmental Policy	o		o		o	[23]
WWF (World Wildlife Fund)			o		o	[24]
Japan, Ministry of Health Labour and Welfare			o	o	o	[24]

우리나라 하수 및 폐수 처리 슬러지의 유기인계 살충제의 함량

Table 2. Chemical formula and IUPAC name of the studied OPPs

Compound	Formula	IUPAC name
diazinon	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	o,o-diethyl-o-2-isopropyl-6-methyl pyrimidine-4-yl phosphorothioate
dimethoate	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	o,o-dimethyl-s-methyl carbamoyl methyl phosphorodithioate
disulfoton	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>	o,o-diethyl s-2-ethylthio ethyl phosphorodithioate
EPN	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub> PS	o-ethyl-o-(4-nitrophenyl) phenyl phosphorothioate
malathion	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>	o,o-dimethyl o-4-nitrophenyl phosphorothioate
methyl parathion	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> PS	s-1,2-bis(ethoxycarbonyl) ethyl o,o-dimethyl phosphorodithioate
parathion	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> PS	o,o-diethyl o-4-nitrophenyl phosphorothioate
phorate	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>	o,o-diethyl s-ethylthiomethyl phosphorodithioate
sulfotep	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	o,o,o'-o'-tetraethyl dithiopyrophosphate

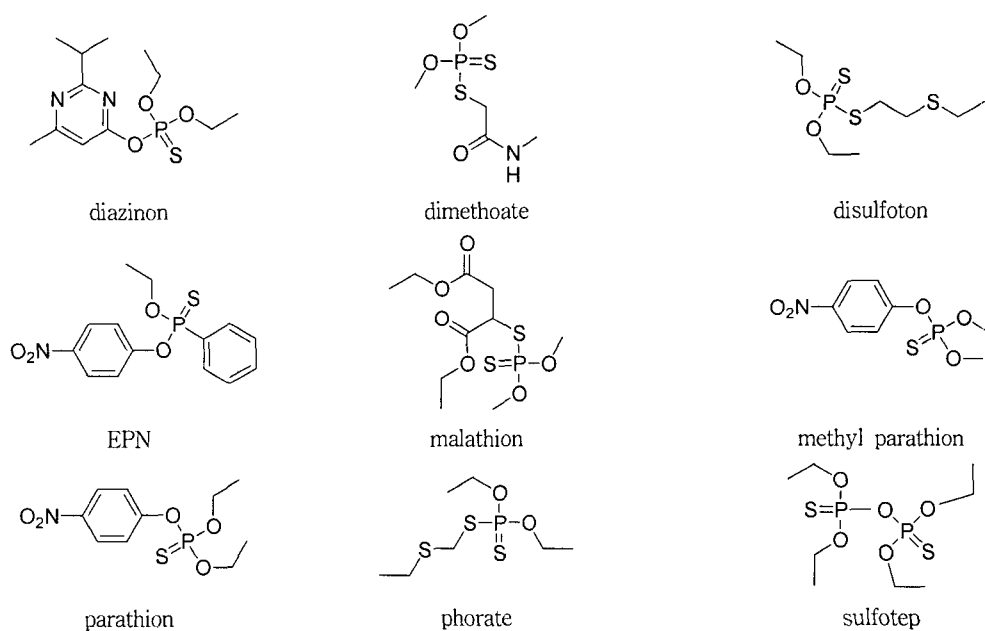


Fig. 1. Chemical structures of the studied OPPs.

2.3. 실험방법

유기인계 살충제의 분석은 Okumura<sup>25,26)</sup> 방법으로 하였고, 간단히 설명하면 다음과 같다. 냉동 건조된 슬러지 시료 2 g 을 준비하여 30 ml acetone을 넣은 후 충분히 교반하여 ultra sonicator (Barrson, Germany)를 사용하여 15분간 추출하였다 (2회 반복). 추출액은 3000 rpm에서 10분간 원심분리한 후 상층액을 분별깔대기에 옮겨 5 % NaCl 용액 200 ml 와 methylene chloride 30 ml 를 넣고 추출하였다. 층이 분리 되면 유기 용매층을 받고 다시 30 ml methylene chloride를 넣어 2회 반복 추출하였다. 모아진 추출액은 회전 증발기 (Eyelar, Japan)를 사용하여 2 ml 까지 농축한 후 물을 제거하기 위해 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 컬럼을 통과시켰다. 황을 제거하기 위해 HCl로 활성화된 copper를 넣어 12시간 방치하였다.

방해물질을 제거하기 위해 florisil 크로마토그래피 컬럼을 사용하였다. 컬럼에 hexane을 채우고 5 % deactivated Florisil을 10 g 을 습식 충전한 후 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 1~2 cm 층이 되도록 하였다. 컬럼에 시료를 넣은 후 200 ml hexane:ethyl ether (1:1, v/v %)로 용출시켜 플라스크에 모았고 용출액은 rotary evaporator를 사용하여 2 ml 로 농축한 후 고순도 질소흐름으로 1 ml 까지 농축하였다. 준비된 시료는 분석 전까지 -30℃ 에서 보관하였다.

하수 슬러지 중 OPPs를 분석하였으며 GC/NPD를 이용하여 얻은 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에는 정량하고자 하는 9종의 OPPs가 모두 검출되었다. 하수 슬러지는 하·폐수가 처리공정을 거친 후 발생하는 고형물로서 수많은 화합물이 포함되어 있다. 위 크로마토그램에서 확인할 수 있

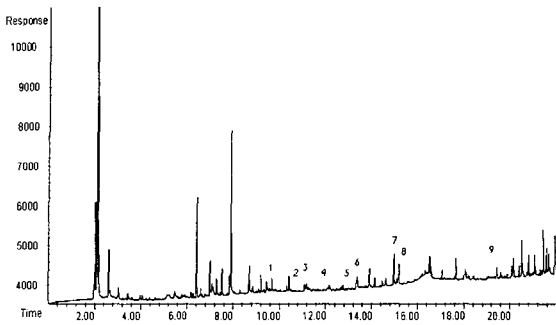


Fig. 2. GC/NPD chromatogram corresponding to the analysis of sewage sludge sample. (Peak: 1=sulfotep, 2=phorate, 3=dimethoate, 4=diazinon, 5=disulfoton, 6=methyl parathion, 7=malathion, 8=parathion, 9=EPN).

듯이 검출하고자 하는 9종의 OPPs 이외도 많은 피크가 확인되었다. 따라서 앞으로 하수 슬러지의 화학적 조성 및 환경 독성 물질의 확인을 위해 다른 피크에 대하여 GC/MS를 이용한 화학종의 확인과 정량이 필요하다.

하수 슬러지에 함유된 OPPs 정량은 외부 표준물질법 (External Standard Method)으로 하였고 정량하기 위한 검량곡선은 20~2000 ng/ml 농도의 표준용액을 사용하여 작성하였다. 표준용액에 대한 각 화합물별 머무름 시간 (tR, retention time), 상대표준편차 (% RSD, relative standard deviation), 최소검출한계 (MDL, minimum detection limited), 그리고 검정계수 ( $r^2$ , calibration coefficient)에 대한 데이터는 Table 3에 나타내었다. 각각의 물질에 대한 % RSD는 0.66~2.19 % 로 나타났고 MDL은 0.05 ~ 0.41  $\mu\text{g}/\text{kg}$  로 나타났다. 또한 각 화합물별 검량곡선의 검정계수는 0.9978~0.9997로 나타났다 (Table 3).

#### 2.4. 기기분석

Gas Chromatograph (GC)는 Agilent사의 model

6890N을 사용하였고 검출기는 Nitrogen-Phosphorus Detector (NPD)를 사용하였다. 시료주입의 오차를 막기 위해 Agilent사의 7683 series Autosampler를 사용하였다. 컬럼은 DB-5MS (5 % phenyl methylpolsiloxane, 30 m $\times$ 0.25 mm i.d., 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness)를 사용하였고, 이동가스로는 순도 99.999 %의 헬륨을 사용하였고 검출부 가스로는 압축공기와 순도 99.999 %의 수소를 사용하였다. 주입구 온도는 250 $^{\circ}\text{C}$  이고 검출부 온도는 300 $^{\circ}\text{C}$  였다. 오븐온도는 100 $^{\circ}\text{C}$  에서 2분간 유지한 후 190 $^{\circ}\text{C}$  까지 분당 15 $^{\circ}\text{C}$  씩 승온 시키고 190 $^{\circ}\text{C}$  에서 3분간 유지시켰다. 다시 300 $^{\circ}\text{C}$  까지 분당 10 $^{\circ}\text{C}$  씩 승온시켜 300 $^{\circ}\text{C}$  에서 8분간 유지시켰다. 시료의 주입은 splitless mode로 1  $\mu\text{l}$ 의 시료가 GC/NPD로 주입되었다.

#### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 전국 28개의 하수 및 폐수처리 슬러지 중 9종의 유기인계 살충제 (diazinon, dimethoate, disulfoton, EPN, malathion, parathion, methyl parathion, phorate 그리고 sulfotep)를 각각 정량 분석하였다. 하수 슬러지를 우리나라의 관례적인 분류에 따라 하수 처리장에서 발생한 S1~S16은 하수처리 슬러지로 폐수 처리장에서 발생한 I1~I14는 폐수처리 슬러지로 구분하였으며 본 연구의 목적은 일차적으로 슬러지의 특성 규명이므로 하수와 폐수 처리시설의 설명은 여기에 기재하지 않았다. 각 처리 시설에서 생산되는 하수 슬러지 중 9종의 OPPs 농도는 Table 4와 5에 나타내었다.

하수처리 슬러지 중  $\Sigma$ 9 OPPs 농도범위는 1017.4~4471.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry wt. 로 검출되었고 평균농도는 2226.3 $\pm$ 1212.8 (median 1732.9)  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry wt. 였다. 폐수처리 슬러지 중  $\Sigma$ 9 OPPs의 농도는 495.3~15552.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry wt. 였고 평균 3586.3 $\pm$ 1608.0 (median 2425.2)  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry wt. 이다.

Table 3. Retention time, relative standard deviation, minimum detection limit and calibration coefficient of OPPs

Target compound	Retention time (min)	RSD (%)	MDL ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	calibration coefficient ( $r^2$ )
sulfotep	10.96	1.63	0.17	1.0000
phorate	11.37	2.14	0.12	1.0000
dimethoate	11.86	1.01	0.07	1.0000
diazinon	12.63	1.28	0.15	0.9990
disulfoton	13.02	1.89	0.13	0.9999
methyl parathion	14.13	1.57	0.12	1.0000
malathion	14.92	1.01	0.17	0.9992
parathion	15.32	0.66	0.11	1.0000
EPN	20.04	1.25	0.14	1.0000

우리나라 하수 및 폐수 처리 슬러지의 유기인계 살충제의 함량

Table 4. Concentrations of OPPs determined in sewage sludge derived from municipal sewage treatment plant ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry wt.)

Plant	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Treatment Method	A <sup>*)</sup>	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B <sup>**)</sup>	C <sup>***)</sup>
OPP	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
diazinon	260.6	186.6	232.6	321.1	179.0	193.2	212.8	413.3	225.2	266.3	277.9	159.3	255.8	160.9
dimethoate	91.5	86.9	111.1	653.5	573.7	113.7	159.9	232.9	n.d.	93.6	40.8	58.7	103.1	42.2
disulfoton	346.2	155.7	258.8	1922.0	396.5	97.4	204.7	451.7	271.0	265.9	274.6	177.0	270.6	143.8
EPN	138.0	131.2	148.9	443.2	2049.1	86.4	112.9	173.0	66.1	115.9	104.6	88.3	n.d.	174.2
malathion	333.2	270.6	321.1	310.6	350.2	205.8	2465.5	305.3	317.4	244.1	248.9	190.0	359.4	568.2
methyl parathion	59.7	414.3	275.5	198.5	318.5	62.8	165.7	230.5	105.3	112.3	807.2	127.5	101.8	193.6
parathion	58.3	41.5	272.4	48.5	61.7	44.8	129.3	81.8	67.9	58.4	28.8	62.9	46.3	370.7
phorate	220.2	165.8	95.2	441.9	262.5	556.9	284.4	1006.1	99.3	132.3	104.5	131.3	154.7	52.0
sulfotep	31.0	254.3	43.3	131.8	198.0	103.4	178.1	266.2	44.3	252.8	42.4	22.5	n.d.	82.7
$\Sigma$ OPPs	1538.6	1706.9	1758.9	4471.1	4389.2	1464.4	3913.3	3160.9	1196.5	1541.7	1929.5	1017.4	1291.6	1788.3

A<sup>\*)</sup> activated sludge process

B<sup>\*\*)</sup> extended aeration process

C<sup>\*\*\*)</sup> advanced nutrients treatment process

n.d.= 'not detected'

Table 5. Concentrations of OPPs determined in sewage sludge derived from industrial wastewater treatment plant ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry wt.)

Plant	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9	I10	I11	I12	I13	I14
Wastewater	food	food	food	food	food	dyeing	dyeing	leather	leather	textile	composite	composite	paper	styrofoam
OPP	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9	I10	I11	I12	I13	I14
diazinon	188.1	485.3	357.6	1616.1	439.1	133.2	217.8	206.2	189.9	215.2	235.7	227.3	184.7	267.7
dimethoate	66.2	n.d.	2752.5	81.4	267.0	126.2	101.8	48.9	159.2	102.6	1218.5	25.5	91.4	n.d.
disulfoton	140.6	453.4	446.3	1885.8	2347.7	116.9	128.3	244.6	106.9	265.2	184.4	272.8	225.5	284.1
EPN	42.1	167.9	318.2	159.5	n.d.	214.4	423.1	n.d.	n.d.	1082.6	227.8	n.d.	118.6	171.6
malathion	n.d.	n.d.	372.3	n.d.	290.9	192.2	602.9	251.4	1292.4	523.9	999.5	293.7	238.6	219.2
methyl parathion	n.d.	n.d.	102.3	636.3	963.6	67.4	147.3	186.9	254.1	281.1	287.0	201.9	141.8	104.0
parathion	n.d.	n.d.	245.7	10818.1	223.2	1487.1	59.9	28.7	n.d.	27.3	467.9	58.3	86.6	69.9
phorate	29.1	168.6	603.1	265.7	147.8	337.4	41.5	865.0	160.9	92.0	130.9	107.5	1652.1	n.d.
sulfotep	29.1	242.0	1049.4	89.2	209.4	464.0	28.5	252.7	55.1	41.9	721.2	n.d.	45.2	122.7
$\Sigma$ OPPs	495.3	1517.2	6247.2	15552.1	4888.7	3138.7	1751.0	2084.3	2218.6	2631.8	4472.9	1186.9	2784.5	1239.2

n.d.= 'not detected'

하수 슬러지에 함유된 OPP 성분별 함량 분포를 Fig. 3에 나타내었다. 하수처리 슬러지와 폐수처리 슬러지 중 OPP 성분별 함량은 크게 다르지 않았으며, 모두 malathion이 가장 높은 농도로 포함되어 있다. 현재 malathion은 세계생태보전기금 및 일본 후생성 내분비계 장애 물질목록에 포함되어 있고 우리나라에서는 폐수 배출시 규제하고 있는 물질 중 하나이다. 우리나라에서 malathion은 1950년대 50% 및 70% 유제로 생산되기 시작하였고 방제약제로 등록되어 있으며 주로 3~10월 살포된다<sup>23)</sup>. Fig. 3의 결과 하수 및 폐수슬러지 중 malathion은

다른 OPP 성분에 비해 넓은 농도범위를 갖고 비교적 높은 농도로 검출되었다. 이러한 결과가 방역목적으로 사용되는 모기약의 사용 여부에 따른 것인지는 본격적인 조사가 필요하다. 성분별로 그 기원을 밝히는 것은 본 연구의 범위를 넘어서는 일이나 하수 슬러지 관리를 위해서는 필요한 일일 것이다.

또한 각 처리장 별 슬러지에 대한  $\Sigma$ 9 OPPs 함량의 빈도분포는 Fig. 4에 나타내었다. 하수처리 슬러지는  $\Sigma$ 9 OPPs 농도가 모두 5000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry wt. 이하였고 폐수처리 슬러지의 경우 1개의 처리장에서 생산된 슬러지를 제외하고  $\Sigma$ 9 OPPs 농도는

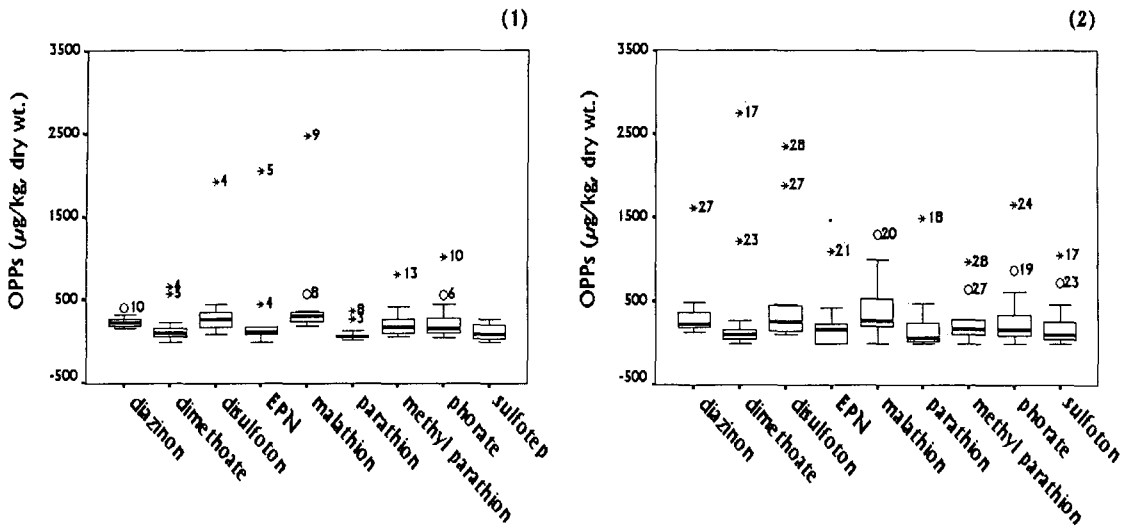


Fig. 3. Concentrations of OPPs in sewage sludge derived from municipal sewage (1) and industrial wastewater treatment plants (2).

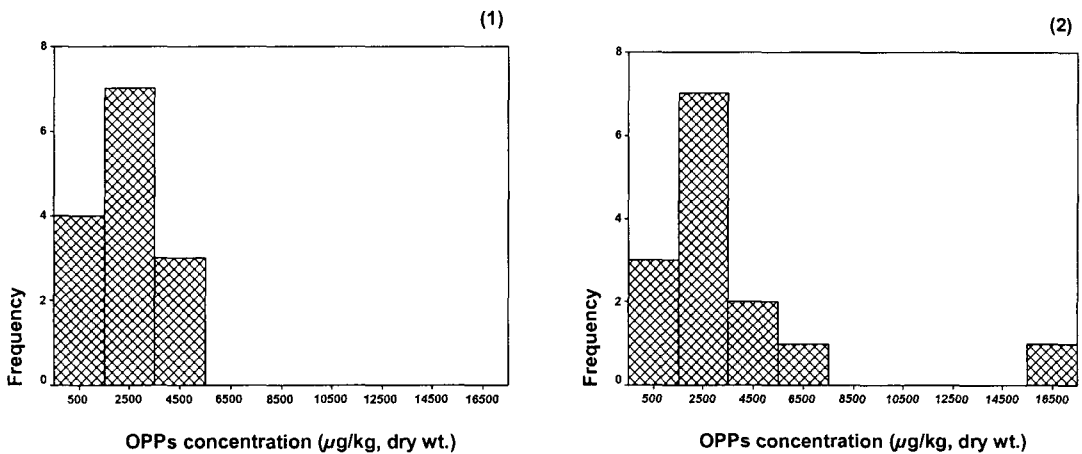


Fig. 4. Frequency distribution of  $\Sigma$ 9 OPPs concentrations in sewage sludge derived from municipal sewage (1) and industrial wastewater treatment plants (2).

7000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dry wt. 이하였다. 하수 및 폐수처리 슬러지의 OPPs 농도분포 특성은 비슷한 것으로 판단된다. 물론 하수 슬러지의 유기인계 화합물에 대해 정확한 특성규명과 환경으로 배출되는 오염물질의 양을 정량적으로 파악하기 위해서는 더 많은 시료에 대한 조사가 필요하고 정량한 9종 외 다른 화합물에 대하여서도 정성 및 정량 분석이 필요하다.

일반적으로 유기인계 화합물은 하수처리과정을 통해 대체로 파괴되는 것으로 알려져 있다. 하수 슬러지 중 유기인계 화합물은 각 처리 반응조 내의 물의 특성, 온도, pH 등의 수질조건과 가수분해, 산화, 환원 등의 화학적 특성 그리고 미생물의 특성에 따

라 다르다. 하수 슬러지 중 유기인계 살충제의 함량 자료는 현재로서는 거의 찾아볼 수 없었다. 또한 문헌 자료의 회소성으로 인하여 우리나라에서 발생하는 하수 슬러지 중 유기인계 살충제의 함량을 다른 나라의 자료와 비교할 수 없었다.

한편, 우리나라에서의 유기인 화합물의 규제사항은 다음과 같다. 먹물 중의 유기인계 농약 성분 규제기준은 parathion이 0.06 mg/L 이하, malathion 0.25 mg/L 이하 그리고 diazinon이 0.025 mg/L 이하이다. 수질환경보전법에는 EPN, parathion, diazinon 등 유기인계 농약 검출량의 합이 공공수역 방류수 기준으로 청정지역은 0.2 mg/L 이하이고 기타

지역은 1 mg/L 이하이다. 토양환경보전법에서도 농경지에서는 10 mg/kg 이하이고 공장/산업지역에서는 30 mg/kg 이하이다<sup>27)</sup>. 또한 폐기물관리법에서는 슬러지 중 폐기물공정시험방법에 의한 용출시험결과 용출액 중 1 mg/L 이상의 유기인 화합물을 함유한 경우에 지정폐기물로 분류하고 있다. 본 연구에서는 9종의 유기인계 살충제를 함량 분석한 것으로 폐기물관리기준과 직접 비교할 수 없다. 그러나 슬러지의 평균 함수율을 80 %로 가정하고 건중량을 습중량으로 환산하면 본 연구대상의 하수 슬러지의 경우 평균 0.44 mg/kg wet wt.이고 폐수 슬러지는 평균 0.72 mg/kg wet wt.로서 폐기물관리법상 지정폐기물에 속하지 않는 것으로 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

하수 슬러지의 특성 규명 작업의 일환으로 우리나라 하수 및 폐수 처리장 28개소에서 발생하는 슬러지에 대해 9종의 유기인계 살충제; dimethoate, disulfoton, parathion, methyl parathion, phorate, sulfotep, EPN, malathion, diazinon의 함량을 조사하였다. 하수처리 슬러지에서 diazinon은 159~413 µg/kg, dry wt., dimethoate는 n.d.~573 µg/kg, dry wt., disulfoton은 97~451 µg/kg, dry wt., EPN은 n.d.~443 µg/kg, dry wt., malathion은 190~2465 µg/kg, dry wt., parathion은 28~370 µg/kg, dry wt., methyl parathion은 59~807 µg/kg, dry wt., phorate는 52~1006 µg/kg, dry wt., sulfotep은 n.d.~3160 µg/kg, dry wt.로 검출되었다. 반면 폐수처리 슬러지에는 diazinon이 188~1616 µg/kg, dry wt., dimethoate는 n.d.~2752 µg/kg, dry wt., disulfoton은 116~2347 µg/kg, dry wt., EPN은 n.d.~1082 µg/kg, dry wt., malathion은 n.d.~1292 µg/kg, dry wt., parathion은 n.d.~10818 µg/kg, dry wt., methyl parathion은 n.d.~936 µg/kg, dry wt., phorate는 n.d.~1652 µg/kg, dry wt., sulfotep은 n.d.~1049 µg/kg, dry wt.이 포함되어 있었다. 상기 9종의 유기인 살충제의 함량은 하수처리 슬러지나 폐수처리 슬러지에서 서로 비슷한 양상을 보였다. 또한 하수 슬러지에는 방역 목적으로도 많이 사용되는 malathion이 가장 높은 농도로 포함되어 있었다.

#### 감사의 글

논문을 검토하여 주시고 환경 잔류 농약에 대하여 자문을 하여 주신 한국해양연구원의 양 동범 박사님께 감사드립니다. 본 연구는 한국해양연구원에서 수행한 연구개발사업 (SCPM 200-00-1585-4)으로 지원되었음을 밝힙니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 전순표, 1992, 우리나라 쥐 및 위생해충 방제에 대한 문제점과 개선방향, 대한위생학회지, 7, 129-140.
- 2) 안용준, 2003, 방역용 의약외품의 규격연구, 식품의약품안전청 기술보고서, 231pp.
- 3) 농림부, <http://www.maf.go.kr>.
- 4) 농약공업협회, <http://www.koreacpa.org>.
- 5) UNEP, 2003, Master list of actions on the reduction and/or elimination of the releases of persistent organic pollutants, United Nations Environmental Programs.
- 6) Sol, M., C. Porte, D. Barcelo and J. Albaiges, 2000, Bivalves Residue Analysis for the Assessment of Coastal Pollution in the Ebro Delta (NW Mediterranean), Mar. Pollut. Bull., 40, 746-753.
- 7) Bavcon, M., P. Trebse and L. Zupancic-Kralj, 2003, Investigations of the determination and transformations of diazinon and malathion under environmental conditions using gas chromatography coupled with a flame ionisation detector, Chemosphere, 50, 595-601.
- 8) Steen, R. J. C. A., J. Vaart, M. Hiep, B. Hattum, W. P. Cofino and U. A. Th. Brinkman, 2001, Gross fluxes and estuarine behavior of pesticides in the Scheldt Estuary(1995-1997), Environ. Pollut., 115, 65-79.
- 9) Asman, W., A. Jorgensen, R. Bossi, K. V. Vejrup, B. B. Mogensen and M. Glasius, 2005, Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: measurements and contributions from regional sources, Chemosphere (in press).
- 10) 윤숙자, 1990, 과실채소중 잔류농약(유기인제)에 관한 연구, 대한위생학회지, 5, 83-92.
- 11) Jones, F. W. and D. J. Westmoreland, 1999, Removal of wool wax, nonylphenol ethoxylates and pesticide residues from wool scour effluent, Wat. Res., 33, 1775-1780.
- 12) Gotz, R., H. Bauer and F. K. Roch, 1998, Organic trace compounds in the water of the river Elbe near Hamburg Part II, Chemosphere, 36, 2103-2118.
- 13) Sapozhnikova, Y., O. Bawardi and D. Schlenk, 2004, Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea, California, USA,

- Chemosphere, 55, 797-809.
- 14) Zapf, A., R. Heyer and H. J. Stan, 1995, Rapid micro liquid-liquid extraction method for trace analysis of organic contaminants in drinking water, *J. Chromatogra. A*, 694, 453-461.
  - 15) 김정호, 오윤근, 김정배, 2002, 제주도 연안 해양 환경 중에서 유기인계 농약의 잔류, *한국환경독성학회*, 17, 341-346.
  - 16) Rogers, H. R., 1996, Sources, behavior and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges, *Sci. Tot. Environ.*, 185, 3-26.
  - 17) Forget, J., J. F. Pavillon, M. R. Menasria and G. Bocquene, 1998, Mortality and LC50 values for several stages of the marine copepod *Tigripus brevicornis* (Muller) exposed to the metals arsenic and cadmium and the pesticides atrazine, carbofuran, dichlorovos, and malathion, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 40, 239-244.
  - 18) Pesando, D., P. Huitorel, V. Dolcini, C. Angelini, P. Guidetti and C. Falugi, 2003, Biological targets of neurotoxic pesticides analysed by alteration of developmental events in the Mediterranean sea urchin, *Paracentrotus lividus*, *Mar. Environ. Res.*, 55, 39-57.
  - 19) PAN pesticides database, <http://www.pesticidesinfo.org>.
  - 20) Guise, S., J. Maratea and C. Perkins, 2004, Malathion immunotoxicity in the American lobster (*Homarus americanus*) upon experimental exposure, *Aquatic Toxicology*, 66, 419-425.
  - 21) 환경부, 1995, 수질오염·폐기물공정시험방법, 동화기술.
  - 22) 해양수산부, 2002, 해양환경공정시험법, 해양수산부.
  - 23) 오세종, 이충수, 이만호, 이인숙, 1999, 먹는물 중의 법정 농약류 분석 전처리 방법 개선방안 연구, 99 수도권기술연구집.
  - 24) 환경부, 2000, 내분비계장애물질 규제 및 사용현황, <http://www.me.go.kr>.
  - 25) U.S. EPA (Environmental Protect Agency) Method 3620B, 1996, Florisil cleanup, USA.
  - 26) Okumura, T. and Y. Nishikawa, 1995, Determination of organophosphorus pesticides in environmental samples by capillary gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogra.*, 709, 319-331.
  - 27) 윤정기, 2001, 잔류농약 (유기인 등) 측정방법, 국립환경연구원.
  - 28) 안용준, 2002, 방역용 살충제 성분의 독성 평가를 위한 기초 조사, 국립독성연구원 기술보고서, 233pp.
  - 29) Hernandez, F., R. Serrano, E. Pitarch and F. J. Lpez, 1998, Automated sample clean-up procedure for organophosphorus pesticides in several aquatic organisms using normal phase liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 374, 215-229.
  - 30) Santos, F. J. and M. T. Galceran, 2002, The application of gas chromatography to environmental analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21, 672-685.
  - 31) Magdic, S., A. Boyd-Boland, K. Jinno and J. B. Pawliszyn, 1996, Analysis of organophosphorus insecticides from environmental samples using solid-phase microextraction, *J. Chromatogra. A*, 736, 219-228.