

## 오존수를 이용한 프로시미돈의 제거

최 성 우 · 박 신 영  
동아대학교 환경공학과

(2007년 8월 6일 접수; 2007년 11월 12일 채택)

## Removal of Procymidone by Ozonated Water

Seong-Woo Choi and Shin-Young Park

Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Manuscript received 6 August, 2007; accepted 12 November, 2007)

This study was conducted to investigate the effect of ozonated water and ozonated water + hydrogen peroxide treatment of residual procymidone in perilla leaf containing 20 mg/L procymidone. Samples was treated with ozonated water containing 1.0, 2.0 and 3.0 mg O<sub>3</sub>/L ozone and hydrogen peroxide water containing 1.0, 2.0 and 3.0 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L hydrogen peroxide in pH 5, 7 and 9, respectively, at 15°C. Procymidone removal rate was 26.5% in 7 days at 15°C and optimum condition of procymidone removal was the case of treating with ozonated water containing 2.0 mg O<sub>3</sub>/L and pH 9. As the result procymidone removal rate was about 96.5%. In this case of adding hydrogen peroxide, optimum condition of procymidone removal was 1 : 0.5~1(O<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). However, procymidone was nearly removed with the treatment of hydrogen peroxide water only.

Key Words : Pesticide procymidone, Ozonated water, Hydrogen peroxide water, Perilla leaf

### 1. 서 론

최근들어 식량공급의 증가와 건강과 복지증진, 숲의 보존, 유희를 위해 농약사용이 경이적인 증가를 이루었다. 이러한 농약은 병충해를 방제하여 농산물 수확량을 증가시키는 긍정적인 효과가 있는 반면 국민소득 향상으로 농산물의 질적 향상을 추구하게 되면서 농산물의 안정성, 특히 생으로 먹는 업체에 잔류하는 잔류농약 위해성에 대하여 우려를 하고 있다<sup>1)</sup>.

따라서 농산물 중에 존재하는 잔류농약을 제거하기 위해 Shim 등<sup>2)</sup>은 깻잎 중에 존재하는 클로로피리포스와 페니트로치온을 제거했는데 중성세제로 세척했을 때 클로로피리포스 81.5%이고 페니트로치온은 76.6%로 완전한 제거는 이루어지지 않았다고 보고된다. Ong 등<sup>3)</sup>은 염소와 오존수 세척을 통하여 미량의 잔류농약을 제거한 보고도 있다. 또한 Park 등<sup>4)</sup>은 감광제/광촉매 등을 이용한 연구에서 작물중

의 프로시미돈을 무처리구에 비해 약 3 배정도 산화분해 효과가 나타났고, 이외에도 진탕 방법에 대한 연구가 있었으나 대부분 오랜 시간절축을 통한 세척과 기계적 진탕으로 실제 활용하기에는 많은 시간이 요구되며 생으로 먹는 채소류에 존재하는 영양소가 파괴될 우려가 있다<sup>5)</sup>. 또한 박 등<sup>6)</sup>은 포도, 배추, 깻잎, 신선초 등에 존재하는 유기인계 농약 5종과 프로시미돈을 포함한 유기염소계 농약 4종에 대한 연구에서 가열처리 할 경우 깻잎은 높은 제거 효율을 보인다고 했다. 그러나 생으로 먹는 깻잎의 처리에는 부적당하므로 효율이 높고 변성이 일어나지 않는 처리 기술의 개발이 필요하다. 프로시미돈은 내분비계 장애를 일으키는 것으로 알려져 있는데 Andrea 등<sup>7)</sup>은 쥐의 간, 신장, 폐에서 환경호르몬 작용에 의한 위해성에 대해 보고하였다. 2004년 부산보건환경연구원에서 발표한 부산지역 잔류 농약 특성을 살펴보면 검사대상 총 120개 품목 746건의 작물 중 농약이 검출된 경우는 21개 품목 45건으로 6.0%의 검출율을 나타내었고 그 중 기준을 초과한 경우는 9개 품목 10건으로 초과율은 1.3%이었다. 조사대상 농산물 중에 존재하는 잔류농약의 품

Corresponding Author : Seong-Woo Choi, Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea  
Phone: +82-51-200-5571  
E-mail: blue7931@hanmail.net

특별 검출 빈도는 총 45 건 중 깻잎이 8 건으로 17.8%로 가장 높았다. 검사대상 농산물에서 검출된 농약은 총 15 종류로 프로시미돈이 20 회로 가장 높았고 엔도설판이 9 회이었으며 클로르피리포스가 5 회 순이었다<sup>8)</sup>. 그러므로 프로시미돈은 잔류성이 강한 농약인 것을 알 수 있다. 이와 같이 수세나 가열에 의한 방법으로는 프로시미돈의 농도를 섭취 기준치 이하로 낮추지 못할 뿐 만 아니라 변형을 가져온다.

따라서 본 연구에서는 프로시미돈을 제거할 목적으로 생으로 먹는 엽채인 깻잎을 연구대상으로 선정하여 깻잎에 함유된 프로시미돈의 경시변화, pH 변화에 따른 프로시미돈 농도변화, 오존수 처리 후 부산물, 과산화수소수가 프로시미돈 분해에 미치는 영향 등을 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험장치 및 방법

실험재료에 남아있는 프로시미돈을 제거하기 위한 실험 장치는 Fig. 1과 같이 구성하였다.

Fig. 1을 보면 실험 장치는 오존수 발생장치와 반응조, 오존 측정부, 농축부 그리고 반응 전후의 농약 성분분석 장치로 구성했다. 수조는 길이 900 mm에 내경 500 mm으로 여기서 pH, 첨가제등을 조절하며 펌프를 이용하여 일정 압력으로 원수를 오존 발생장치에 공급하였다. 오존 발생장치(Ozone Generator, OA-030, Jeil Stapack)는 전해질법을 이용한 기기로 0.0~4.0 mg/L 농도의 오존수 생성이 가능하다.

시료로 사용된 농약은 깻잎에서 잔류성이 강한 프로시미돈을 사용하였다. 프로시미돈의 자연 상태에서의 잔류특성을 파악하기 위해 깻잎에 20 mg/L의 농도로 향은·향습을 유지하며 7 일간 방치한 후 실험하였다. 시료에 함유된 프로시미돈을 제거하기 위해 오존수, 과산화수소수를 시료와 접촉시키고 pH 변화에 따른 제거 실험을 하였다.

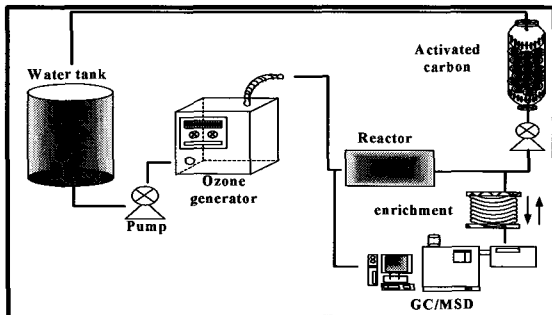


Fig. 1. Schematic diagram of the reactor.

### 2.2. 시료

시료로 사용된 깻잎은 2006 년 2 월부터 9 월까지 부산광역시 강서구에서 재배된 것을 사용하였고 채취한 깻잎은 냉장 보관 후 20 mg/L 농도의 프로시미돈(Procymidone, Dr. Ehrensfer GmbH, 98%, Germany)을 인위적으로 살포하였다. 시료는 온도 15°C, 습도 60%에서 사용되었다.

오존수는 전해질법을 이용하여 발생시켰고 농도는 1.0, 2.0, 3.0 mg/L인 것을 사용하였고, 첨가제로 과산화수소수 1.0, 5.0, 10.0 mg/L를 사용하였다. 반응기내 pH 조절을 위해서 0.1 N NaOH와 0.1 N CH<sub>3</sub>COOH을 사용하였다.

### 2.3. 분석

시료의 잔류 농약을 분석하기 위해서는 Fig. 2와 같이 전처리 공정을 거쳐야한다<sup>9)</sup>.

시료의 성분을 분석하는데 있어 여러 부산물 및 저농도 측정이 가능한 장치가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 미량의 농약성분 검출을 위해 농축 장치(Rotary Evaporator, Eyela Japan)를 사용하였다. 시료 농축장치는 40°C에서 100 rpm으로 운전 하였고 깻잎에서 추출된 프로시미돈은 저농도 정성분석을 위해 가스 크로마토그래피(GC, Hewlett Packard 5890 series II, USA)와 질량 분석 장치(MSD, Hewlett Packard 5927, USA)를 사용한 GC/MSD (Gas Chromatography/Mass Selective Detector)로 분석하였다. GC/MSD의 검출기의 운전 조건은

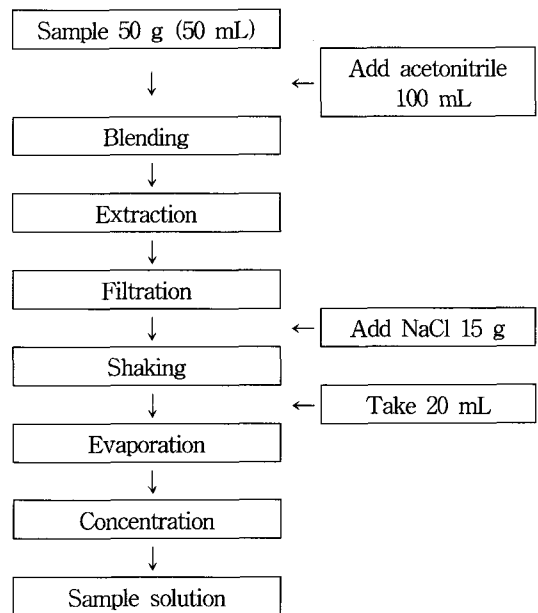


Fig. 2. Flow diagram of sample preparation for analysis of procymidone.

Table 1에 나타내었다. 오존수의 농도는 실시간으로 모니터링을 통하여 농도가 일정하게 유지되도록 하였으며, 오존농도는 Indigo Method를 사용하여 측정하였다<sup>10)</sup>.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 시간경과에 따른 프로시미돈 농도변화

15°C 항온조건에서 프로시미돈 20.0 mg/L를 함유하고 있는 깻잎을 7 일간 방치한 후 시간경과에 따른 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3을 보면 프로시미돈의 초기 농도가 20.0 mg/L이었으나 시간이 경과함에 따라 서서히 감소하여 7 일 후 잔류농도는 14.7 mg/L였다. 따라서 7 일 경과 후 잔류율은 73.5%이므로 26.5%는 권 등<sup>8)</sup>의 연구에서 처럼 미생물이나 빛, 가수분해 등에 의해 분해된 것으로 생각된다. 이 등<sup>11)</sup>은 저장기간 중 복숭아에 함유된 프로시미돈의 잔류량 변화를 관찰한 결과 상온에서는 잔류율이 표준 상태에서 5.4%이며 4°C로 냉장 보관할 경우 잔류율은 98.1%라고 보고하였다. 즉, 저온에서 프로시미돈의 소실속도가 매우 느림을 알 수 있다. 따라서 깻잎은 일반적으로 냉장 보관하는 식품이므로 4°C에서 보관한다고 가정할 경우 프로시미돈의 제거과정이 필요할 것으로

판단된다.

#### 3.2. 오존수 농도에 따른 프로시미돈 농도변화

오존수 농도에 따른 시료중의 프로시미돈을 제거하기 위해 pH 7 조건에서 오존수 농도를 1.0, 2.0, 3.0 mg/L으로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4를 보면 프로시미돈 초기농도 20.0 mg/L는 1 분 경과 후 오존주입량에 상관없이 10% 미만의 제거율을 보였다. 그러나 반응시간 3 분 경과 후 프로시미돈의 잔류농도는 오존주입량이 증가함에 따라 각각 12.0, 11.5, 9.9 mg/L로 나타났으며, 반응시간 10 분 경과 후에는 오존주입량에 따라 각각 4.1, 2.6, 0.6 mg/L로 나타났다.

이 결과들을 보면 오존의 농도가 높을수록 프로시미돈의 분해는 잘 일어났으며 반응시간에 따라 최초 1 분간은 분해율이 높지 않으나 반응시간이 1 분이 지난 후부터 반응이 급격히 일어남을 알 수 있다. Park 등<sup>4)</sup>의 감광제/광촉매를 이용한 프로시미돈의 제거가 4시간 정도 노출 후 제거효율이 높았던 것에 비교하면 오존수의 사용이 상당히 빠른 시간에 제거효과가 나타남을 알 수 있다. 그러나 오존수 농도 3.0 mg/L에서 프로시미돈의 제거율이 97%로 매우 높았지만, 시료인 깻잎의 표면에 손상이 있었으므로 오존수 3.0 mg/L 이상의 농도는 사용에 부적합하였다.

#### 3.3. pH에 따른 프로시미돈 농도변화

pH 변화에 따른 시료중의 프로시미돈을 제거할 목적으로 가장 효과가 좋았던 3.0 mg/L의 오존수 농도에서 pH를 5, 7, 9로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5를 보면 오존수 농도 3.0 mg/L에서 1분 접촉 후 프로시미돈의 농도는 pH 5에서는 18.9 mg/L,

Table 1. GC/MSD operating conditions

Model	HP 5890 series II/HP 5927 MSD
Column	HP-1 (30 m×0.25 mm×25 μm)
Carrier gas	He
Init. Temp. & time	260°C/3 min
Ramp rate	10°C/min
Final temp. & time	280°C/5 min
Injector temp.	60°C
MSD detector	ECD

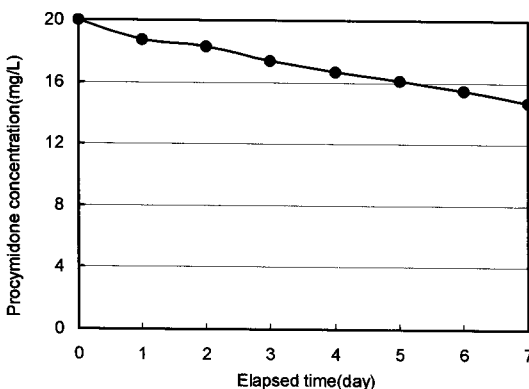


Fig. 3. The degradation of procymidone in fresh water at 15°C.

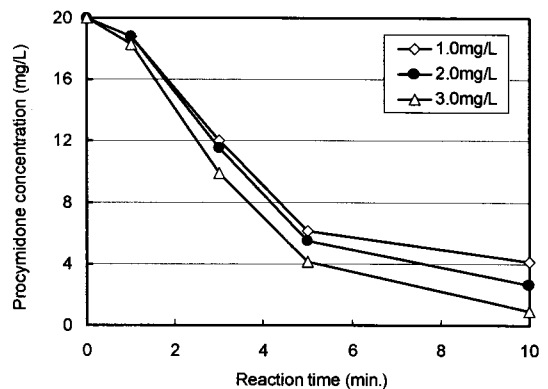


Fig. 4. The degradation of procymidone in dosage of ozonated water at pH 7.

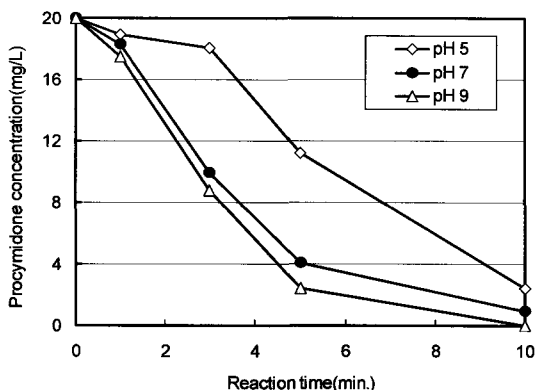


Fig. 5. The degradation of procymidone in 3.0 mg/L ozonated water and pH changes.

pH 7에서는 18.3 mg/L, pH 9에서는 17.5 mg/L로 프로시미돈의 제거율은 pH에 상관없이 10% 미만으로 나타났으나, 3 분 경과 후 pH가 변함에 따라 프로시미돈의 잔류농도가 pH 5에서는 18.1 mg/L, pH 7에서 9.9 mg/L, pH 9에서 8.8 mg/L로 나타났다. 10 분 접촉 후에는 pH 5에서는 2.4 mg/L, pH 7에서 0.9 mg/L, pH 9에서 0.0 mg/L로 나타났다. 이러한 결과는 pH가 높을수록 프로시미돈의 분해가 잘 일어나는 것을 알 수 있다. Staehelin<sup>12)</sup> 등은 산성 조건에서는 오존이 반응물과의 직접반응 경로만 존재하나, 알칼리 조건에서는 오존과 OH<sup>-</sup>의 개시반응에 의해 생성되는 OH radical과의 반응경로에 의해서도 제거될 수 있다고 하였다. 따라서 본 연구에서 pH가 증가할수록 오존과 생성된 OH radical이 프로시미돈의 분해를 촉진한 것으로 생각된다<sup>13)</sup>. pH 9와 오존수 농도 3.0 mg/L에서 10 분 반응 후 프로시미돈의 농도가 0.0 mg/L이었다. 그러나 깻잎표면에 손상이 일어났으며, 오존수 농도 2.0 mg/L에서는 깻잎표면의 손상이 일어나지 않았으므로 본 실험의 최적 조건이라 판단된다.

### 3.4. 오존수와 과산화수소수에 의한 프로시미돈 농도변화

오존의 활성화 및 프로시미돈의 분해율을 높이기 위해 과산화수소수를 1 : 1의 부피비로 첨가하였다. 2.0 mg/L의 오존수 농도에 과산화수소수 농도를 1.0, 2.0, 3.0 mg/L로 변화하여 pH 9 상태에서 20.0 mg/L 프로시미돈을 제거한 실험결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6을 보면 2.0 mg/L의 오존수에 과산화수소수를 첨가 시 최초 5 분간은 오존 단독 반응에 비해 빠른 속도로 프로시미돈이 분해되었으며 5 분 이후에는 오존 단독 공정과 비슷한 속도로 프로시미돈

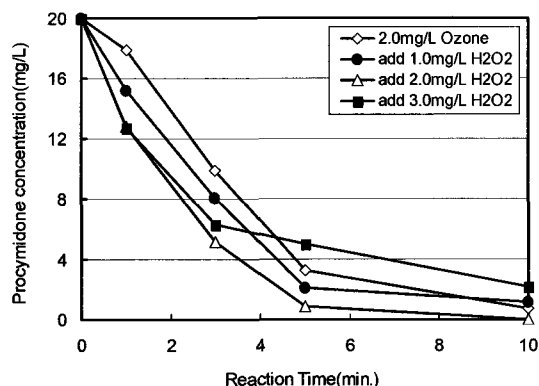


Fig. 6. The degradation of procymidone in 2.0 mg/L ozonated water + dosage of hydrogen peroxide water at pH 9.

이 분해되었다. 또한 2.0 mg/L의 과산화수소수를 첨가한 오존수와 과산화수소수의 농도비가 1 : 1일 때 가장 제거효율이 높게 나타났으며 1.0 mg/L를 첨가한 1 : 0.5의 경우도 제거효율이 높게 나타났다. 3.0 mg/L의 과산화수소수를 첨가하였을 경우 제거효율이 가장 낮았다. 과산화수소수는 첨가제로서 오존과 공존시 오존과 OH<sup>-</sup>의 반응, 오존과 과산화수소 짝염기(HO<sub>2</sub><sup>-</sup>)와 반응 등을 통해 프로시미돈의 분해율을 높인 것으로 판단된다<sup>12)</sup>. 그러나 Hoigne 등<sup>14)</sup>에 의하면 과산화수소수가 오존주입량에 비해 많은 양이 들어갈 경우 오히려 과산화수소수가 OH radical의 담체 역할을 하여 프로시미돈의 분해에 역효과를 나타낸다고 하였다. 따라서 오존수와 과산화수소의 비가 1 : 0.5~1을 넘지 않는 비가 최적조건이라 판단된다.

### 3.5. 과산화수소수와 pH 변화에 따른 프로시미돈의 농도변화

과산화수소수를 이용하여 시료 중 프로시미돈 20.0 mg/L를 제거하기 위하여 pH 9 조건에서 과산화수소수 농도를 각각 1.0, 5.0, 10.0 mg/L로 변화시켜 실험하고, 또한 pH를 변화시켜 실험한 결과를 각각 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 7과 Fig. 8을 보면 과산화수소수 단독으로 프로시미돈을 제거할 경우 pH와 반응시간이 처리에 영향을 주지 못했다. 이는 과산화수소는 스스로 분해반응이 강하지 않다는 것으로 생각된다. 이 결과를 종합해 볼 때 과산화수소수만으로는 프로시미돈 제거가 어려움을 알 수 있었다. 그러므로 Huang 등<sup>15)</sup>은 이러한 문제점을 해결하기 위해 과산화수소수에 UV와 같은 에너지를 조사하여 과산화수소수의 분해반응을 일으킨 연구도 있다.

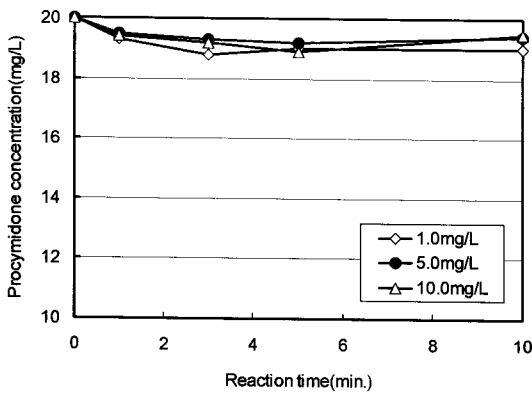


Fig. 7. The degradation of procymidone in dosage of hydrogen peroxide water at pH 9.

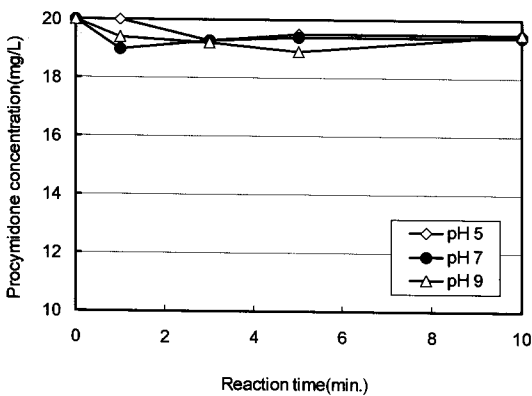


Fig. 8. The degradation of procymidone in 10.0 mg/L hydrogen peroxide water and pH changes.

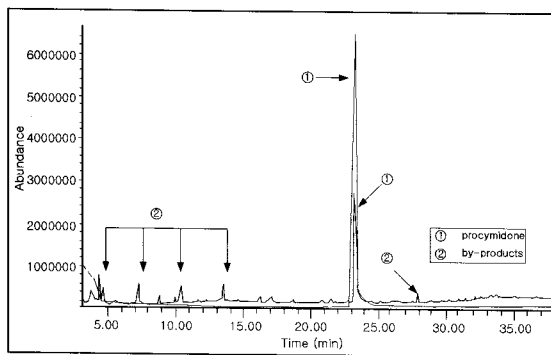


Fig. 9. By-product of procymidone in ozonated water.

### 3.6. 오존수 처리에 의한 부산물

오존수를 이용하여 시료를 처리한 후 생성된 부산물을 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9를 보면 프로시미돈은 23~25 분 사이에 나타났으며 오존수에 의해 분해된 저분자량의 부산물

들이 발생하였다. 부산물의 양이 많지 않아 더 많은 양의 부산물을 얻고자 연속적으로 산화시킨 결과 오존수에 의한 부산물의 계속적인 분해로 인해 더 이상 수득율이 높아지기 않았다. 핵자기공명장치 (NMR : nuclear magnetic resonance)를 이용하여 분자구조를 검토하여 했으나 이것은 차후에 더욱 연구되어야 할 것이다.

### 4. 결 론

본 연구는 프로시미돈을 제거할 목적으로 연구재료로 깻잎을 선정하여 오존수 및 과산화수소수 그리고 혼합수의 농도, 접촉시간, pH를 조절하여 프로시미돈 분해에 미치는 영향을 실험적으로 검토하였다. 본 연구에서는 프로시미돈을 효과적으로 제거하기 위하여 오존수 1.0, 2.0, 3.0 mg/L를 사용하고 과산화수소수 1.0, 2.0, 3.0 mg/L를 첨가하였다. 반응시간은 0, 1, 3, 5, 10 분으로 하였으며 pH는 5, 7, 9로 조절하여 실험하였다. 실험결과 오존수의 농도가 높을수록 프로시미돈의 분해가 잘 일어났으며 오존수 2 mg/L와 pH 9에서 좋은 결과가 나타났다. 또한 과산화수소수를 첨가할 경우 오존수와 과산화수소수의 비가 1 : 0.5~1일때 가장 제거율이 좋았다. 그러나 과산화수소수를 단독으로 사용할 경우 프로시미돈의 제거율은 좋지 않았다. 앞으로 다른 연구대상에 대한 프로시미돈의 제거가 계속되어야 할 것이며, 프로시미돈을 오존수로 처리할 경우 부산물이 생성되므로 부산물 처리 및 정량분석에 대한 연구가 더 진행되어야겠다.

### 참 고 문 헌

- 1) Edward C. A., 1970, Critical reviews in environmental control, Pub. Chem, Rubber Co., U.S.A, 603-612.
- 2) Shim A. R., Choi E. H., Lee S. R., 1984, Removal of malathion residues from fruits and vegetables by washing processes, Food sci. technol, 16(4), 418-422.
- 3) Ong K. C., Cash J. N., Zabik M. J., Siddiq M., Jones A. L., 1996, Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce, Food Chemistry, 55(2), 153-160.
- 4) Park J. H., Ahn K. C., Lee J. K., 2000, Removal of air pollutants using photosensitizers/photocatalysts, Korean J. of EA, 19(4), 284-293.
- 5) 송병훈, 임양빈, 임건재, 김진배, 성경원, 1992, 생식 가채류 중 잔류농약 경감기술개발, 농약

- 연구소 보령제약, 시험연구보고서, 343pp.
- 6) 박주성, 강희곤, 오준세, 이규희, 성장근, 김성애, 오만진, 2000, 처리방법별 농산물중의 잔류 농약 제거에 관한 연구, 충남대학교 환경연구소보, 18, 55-69.
  - 7) Andrea S., Alessandra A., Donatella C., Massimiliano B., Silvia T., Laura P., Gian L. B., Giorgio C. F., Moreno P., 2003, Induction and suppression of cytochrome P450 isoenzymes and generation of oxygen radicals by procymidone in liver, kidney and lung of CD1 mice, *Mutation Research Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 527(1-2), 67-80.
  - 8) 권혁동, 이주현, 2004, 부산지역 유통 농산물의 잔류농약 실태연구, 부산광역시 보건환경연구원보, 13, 97-117.
  - 9) 류홍일, 이해근, 전성환, 1991, 농약잔류분석방법, 동화기술, 135-137pp.
  - 10) Bader H., Hoigne J., 1981, Determination of ozone in water by the indigo method, *Water Res.*, 15, 449-456.
  - 11) Lee Y. J., Go G. Y., Won D. J., Gil G. H., Lee G. S., 2003, Residue patterns of procymidone, chlorpyrifos and cypermethrin in peaches during cultivation and storage period, *Korean J. of EA*, 22(3), 220-226.
  - 12) Staehelin J., Hoigne J., 1982, Decomposition of ozone in water : Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 676-681.
  - 13) Park H. S., Hwang T. M., Oh H. J., Kang J. W., 2001, Characterization of raw water for the ozone application measuring ozone consumption rate-I, *J. of KSEE*, 23(7), 1125-1132.
  - 14) Hoigne J., Bader H., 1976, The role of hydroxyl Radical Reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Wat. Res.*, 377(10).
  - 15) Huang C. R., Shu H. Y., 1995, The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formation of phenol in ozonation, UV/O<sub>3</sub> processes, *Journal of Hazardous Materials*, 41, 47-64.