

수생식물을 이용한 엔도설판(α , β) 및 페니트로치온의 제거

김종향[†] · 이방희 · 허종수 · 이근선 · 고성철*

경상남도 창원시 사림동 133-1
경상남도 보건환경연구원

*한국해양대학교 환경공학과

(2010년 5월 24일 접수 ; 2010년 9월 20일 채택)

Phytoremediation of the pesticides, endosulfan (α and β) and fenitrothion, using aquatic plants

Jong-Hyang Kim[†] · Bang-Hee Lee · Jong-Sou Hur · Geun-Seon Lee · Sung-Cheol Koh*

*Institute of Health and Environment, Gyeongnam Provincial Government
133-1 Salimdong Changwon, Gyeongsangnam-do, Republic of Korea*

**Dept. of Environmental Engineering, Korea Maritime University
1 Dongsamdong, Yeongdo-gu, Busan, Republic of Korea*

(Received May 24, 2010 ; Accepted September 20, 2010)

Abstract : A phytoremediation study has been conducted to see if some known aquatic plants can remove the pesticides, endosulfan- α , β and fenitrothion which are frequently used in the crop protection and golf course management, and are likely to exist as residual pollutants in the aquatic ecosystems. Among the five aquatic plants tested in the microcosms, water lily *Nymphaea tetragona Georgi* showed the highest degradation efficacies (85~95%) for the three pesticides as opposed to the control(13~26%). The efficacies for the other plants were in the range of 46~80% in the order of *Pistia stratiotes*, *Cyperus helferi*, *Eichhornia crassipes*, and *Iris pseudoacorus*. Fenitrothion, an organo-phosphorus pesticide, was much more vulnerable to the phytoremediation than the organo-chlorine pesticides, endosulfan- α and endosulfan- β . The kinetic rate constants (min^{-1}) for removal of the three pesticides were more than 10 times higher than the control (non-planting) in case of *Nymphaea tetragona Georgi*. This aquatic plant showed kinetic rate constants about 2 times as much as the lower kinetic rate constants shown by *Iris pseudoacorus*. The reason for the highest degradation efficacy of water lily would be that the plant can live in the sediment and possess roots and broad leaves which could absorb or accumulate and degrade more pollutants in association with microbes. These results indicate that some of the selected aquatic plants planted near the agricultural lands and wetlands could contribute to remediation of pesticides present in these places, and could be applicable to protection of the aquatic ecosystems.

Keywords : *phytoremediation, aquatic plants, endosulfan- α , endosulfan- β , fenitrothion Nymphaea tetragona Georgi, Pistia stratiotes*

[†]주저자 (E-mail : drkim320@korea.kr)

1. 서론

농약은 작물에 발생하는 병해충이나 잡초를 방제하여 생산물의 품질 향상과 보존을 위해 사용되는 필수제품으로서 농산물의 안정적인 생산과 수량 증대에 크게 공헌하였다. 그러나 병충해의 저항력 증대와 수입 농산물에 의한 해충 증대로 농약의 종류도 다양화되고 농약의 사용량은 계속 증가되어 농약의 과오용으로 인한 생태계 위협 및 식품 중의 농약 잔류가 우려되고 토양 및 수질오염에도 영향을 미치고 있는 것도 사실이다. 또한 최근 국민소득의 증가와 레저생활의 고급화에 따라 골프가 대중적인 스포츠로 자리를 잡아가고 있고 골프장의 수요 및 신설이 급증하고 있는데 골프장 잔디의 적절한 보호관리를 위해서 농약 사용은 불가피하므로 농약 사용량이 점점 증가하고 있는 현실이다.

농약은 대부분이 유기합성 화학물질이므로 유익성 못지않게 정도의 차이는 있으나 독성 등의 유해성도 아울러 지니고 있어 사용자에게 급성 또는 만성 중독을 야기하기도 하고 생물과 토양에 흡착되거나, 대기 중으로의 살포나 빗물에 의해 지하수나 하천 및 바닷물로 유입됨으로써 생태계의 동물, 식물 및 주변 환경에 영향을 미친다. 토양입자와 함께 유입된 농약성분은 침출 정도에 따라 어류 등 수생생물 및 저질생물에 악영향을 미칠 수 있으며, 농경지 주변 연안, 하천, 연못에서 강우 후 물고기가 폐사되는 현상이 나타나고 그 원인 물질이 농약성분에 의한 것으로 보고 된 바 있다[1].

우리가 흔히 사용하는 농약은 그 주성분에 따라 유기염소계, 유기인계, 카바메이트계 농약 등으로 구분된다. 이들 농약 중 유기염소계 농약은 대부분 안정하므로 잔류성이 길어서 환경 중에 오래 남기 때문에 사용이 금지되고 있으며, 유기인계 및 카바메이트계 농약은 화학적으로 불안정하므로 분해가 빨라 환경에 미치는 영향이 적기는 하지만 농약의 다량 살포시 지하수 또는 하천수 오염으로 인하여 잔류하는 농도에 대한 환경오염은 아직까지도 논란이 되고 있다.

유기오염 물질들은 그 양이 미량이라 할지라도 인체에 유해할 가능성이 매우 높기 때문에 제거할 필요성이 있으며, 이런 미량오염물질을

제거하는 방법으로는 활성탄처리[2], 막을 이용하는 방법[3] 그리고 자외선에너지를 이용하는 방법[4] 등이 있다. 그러나 활성탄 처리의 경우 활성탄 자체가 2차 오염물질이 될 수도 있고, 막을 이용하는 경우 막자체가 고가이므로 경제성이 떨어지는 문제점이 있으나, 자외선을 이용하면 처리용량의 한계는 있으나 2차 오염물질 없이 무해한 물질로 전환시켜 최근 들어 이 방법을 연구 응용하고 있다[5].

그러나 이러한 처리는 골프장 같은 집약적이고 부분적인 배수관 설치장소에서는 가능하지만 농경지에서의 살포나 과다사용으로 인한 표면배수에 의한 수질오염은 여전히 문제가 되고 있다.

최근에는 이러한 인간 활동으로 발생하는 중금속과 여러 유기화합물 등의 오염물질을 제거하기 위해 식물을 이용하는 식물정화(phytoremediation)에 대한 연구도 활발하다[6-8]. 식물정화란 식물을 이용하여 오염된 토양 및 지하수의 중금속과 유기화합물 등 오염물질을 제거하거나 식물체 내에 오염물질을 흡착 또는 흡수하여 분해하는 등의 기작으로 환경에 유해하지 않도록 하는 자연친화적인 환경복원기술을 말한다.

식물정화에 의한 처리의 경우 기존의 물리화학적 처리 기술보다 1/5 이상의 저렴한 처리비용이 들어 특히 경제적이며, 식물을 이용하므로 정화과정에서의 환경교란 및 오염 등을 최소화하며 환경친화적으로 수행 할 수 있는 이점이 있다. 최근 활발히 연구되고 있는 분야로 오염된 환경에서도 잘 견디는 내성이 강한 나무들과 토착 야초류 등을 이용한 중금속과 디젤오염 제거[9], 수생식물을 이용한 인공 연못에서의 T-N, T-P 제거 등 이미 많은 연구를 해오고 있으나[10], 해외에 비해 국내에서는 농약류의 유기오염물질에 대한 식물정화의 적용 연구는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 농경지나 골프장 잔디에 사용하는 농약으로 인한 수질오염의 식물정화에 의한 처리 방안으로서 부레옥잠(*Eichhornia crassipes*), 꽃창포(*Iris pseudoacorus*), 수련(*Nymphaea tetragona Georgi*), 물상추(*Pistia stratiotes*)와 수변식물인 시페루스(*Cyperus helferi*) 등 5 종류의 수생식물에 의한 수생태 오염유발 농약(엔도설판 α , β 및 페니트로치온) 제거 효과를 비교 검토하고자 하였

다. 이는 향후 유사농약으로 오염된 현장의 식물정화를 위한 기초자료의 확보에 기여할 것으로 판단된다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

시중 시판되고 있는 살충제 “지오릭스” 유제(엔도설판 35% 함유) 및 “스미치온” 유제(페니트로치온 50%가 함유)를 각각 대표적 유기염소계 및 유기인계농약으로 선정하여 초기농도 5ppm으로 수중에 처리하여 실험을 실시하였다. 이 실험에 사용된 두 종류의 농약에 대한 화학

구조를 Fig. 1에 나타내었다.

식물종별 수처리 효율을 알아보기 위한 투명 아크릴로 제작한 여러종류의 반응조 용기에 농약성분이 포함되어있는 수용액을 3.0~ 5.0 L 정도 주입하였다. 반응조는 유입, 유출이 없는 회분식으로 부레옥잠, 꽃창포, 수련, 물상추와 수변식물인 시페루스 등 5 종류의 수생식물을 Fig. 2에 나타내었으며, 식재된 수생식물들은 김해시 진례면에 위치한 수생식물원에서 구입하여 사용하였다.

2.2 실험방법

초기농도가 5 ppm이 되도록 시료를 조제하여 각각의 용기에 넣은 다음, 각 1개의 반응조

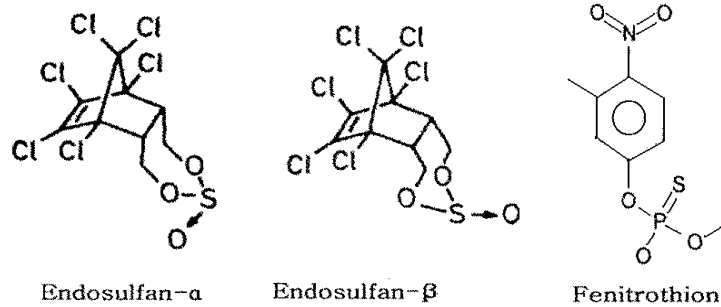


Fig. 1. Chemical structures of the pesticides used in this study.

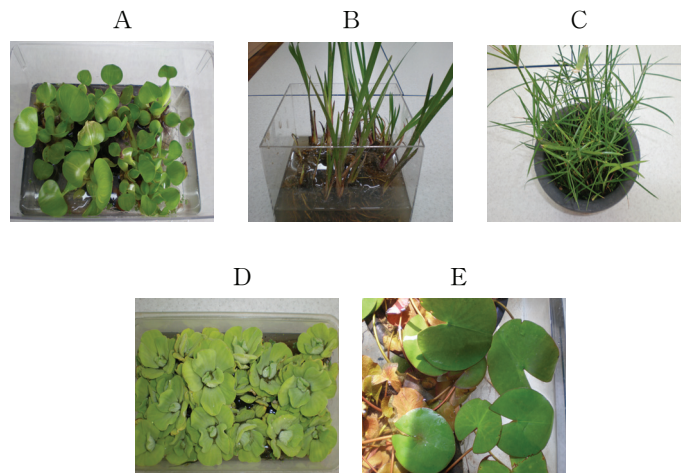


Fig. 2. The five species of aquatic plants used in this study.

A, *Eichhornia crassipes*; B, *Iris pseudoacorus*; C, *Cyperus helferi*; D, *Pistia stratiotes*; E, *Nymphaea tetragona* Georgi

는 무처리로 하고 5개의 각 반응조마다 Fig 3과 같이 5종류의 수생식물을 넣고 실내에 설치하였다.

수생식물 처리 전 초기시료 및 처리 후 3일 간격으로 시료를 채취하여 농도 변화를 GC-ECD로 분석하였다.

각 반응조에서 수생식물 처리 전 및 후 3일 간격으로 시료 2 mL를 피펫으로 채취하여 시험관으로 옮긴 다음, 2 mL의 노르말 헥산을 넣고 흔들어서 농약성분을 추출한 다음, 추출된 시료를 파스퇴르 피펫으로 1 mL를 채취하여 분석용기에 담는다. 이 시료를 전자포획검출기가 설치된 가스크로마토그래피에 주입하여 정량 분석하였으며, 이때의 분석조건의 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 5 종류의 수생식물에 의한 엔도설판- α , β 및 페니트로치온의 제거 동역학 (kinetics)

5 종류의 수생식물을 이용하여 유기염소계농약인 엔도설판- α, β 과 유기인계농약인 페니트로치온의 제거정도를 확인하는 실험을 수행하였다.

Table 2는 수생식물을 이용하여 엔도설판- α, β 및 페니트로치온을 제거시킨 경우 시간에 의한 농도변화를 유사 1차반응속도식(pseudo 1st-order reaction kinetics)에 적용한 결과를 나타내었다.

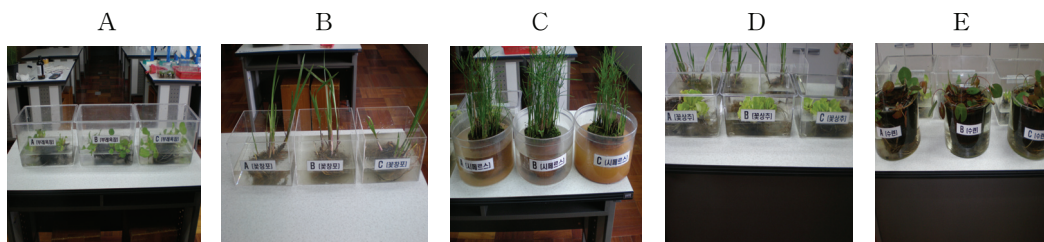


Fig. 3. Experimental set-up for phytoremediation for the pesticides using the five aquatic plants. A, *Eichhornia crassipes*; B, *Iris pseudoacorus*; C, *Cyperus helferi*; D, *Pistia stratiotes*; E, *Nymphaea tetragona Georgi*

Table 1. Operating parameters for analysis of the pesticides using GC-ECD (HP 5890, U.S.A.)

Parameters	Analytical Conditions
Column	HP-5 (30m x 0.25mm x 0.25 μ m)
Oven temperature	200 $^{\circ}$ C (2min) \rightarrow 260 $^{\circ}$ C/5min (2min)
GC Condition	Injector temp : 250 $^{\circ}$ C, Detector temp : 280 $^{\circ}$ C
Detector	ECD (Electron Capture Detector)
Carrier gas	N ₂ (99.999 %)

Table 2. Comparison of kinetic rate constant(min^{-1}) for removal of the pesticides by the five aquatic plants*

Pesticides	Plant species tested					
	Blank (no planting)	<i>Eichhornia crassipes</i>	<i>Iris pseudoacorus</i>	<i>Cyperus helferi</i>	<i>Pistia stratiotesL</i>	<i>Nymphaea tetragona Georgi</i>
Endosulfan- α	0.044	0.370	0.316	0.476	0.427	0.648
Endosulfan- β	0.043	0.350	0.314	0.426	0.366	0.588
Fenitrothion	0.071	0.419	0.489	0.557	0.548	0.877

* Pseudo first order kinetics was assumed.

제거속도상수를 고려해 볼 때 유기인계 농약인 페니트로치온의 제거속도가 유기염소계 농약보다 높게 나타났으며, 무처리보다 수생식물을 첨가한 후의 제거속도는 유기염소계 농약인 엔도설판- α 는 7.2 ~ 14.7배, 엔도설판- β 는 7.4 ~ 13.7배, 유기인계농약인 페니트로치온은 5.9 ~ 12.4배정도 높게 나타났다. 2종류의 이성체를 가지고 있는 엔도설판의 경우에는 엔도설판- α 가 엔도설판- β 보다 제거속도가 빠른 것으로 나타났다. 이런 이유로서는 엔도설판- α 는 cyclic head부의 (O₂)S=O의 산소위치가 축방향이고, 엔도설판- β 는 산소위치가 수평방향으로 되어있는 화학적 구조차이에 있는 것으로 생각된다[11].

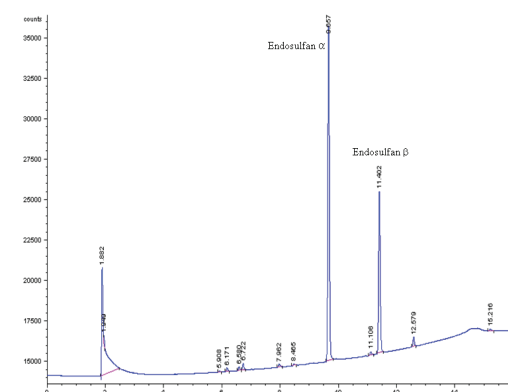
3.2. 수생식물에 의한 엔도설판- α , β 및 페니트로치온의 제거

3.2.1 식물정화 중 엔도설판- α 의 농도변화

유기염소계 농약으로서 인·축에 대한 급성독성이 강한 것으로 알려진 엔도설판과 유기인계농약으로 인·축에 대하여 급성독성이 낮은 페니트로치온은 계통 및 특성이 모두 상이하지만, 두 종류의 농약은 물에 거의 녹지 않는 공통적인 특성을 가지고 있는데, 이러한 살충제를 수생식물을 이용하여 정화가 가능한지를 실험을 통하여 구명하고자 하였다.

수생식물을 식재하지 않은 반응조와 5종류의 수생식물을 식재한 반응조에서 엔도설판의 농도변화를 알아보기 위하여 Fig. 4와 같이 가스 크로마토그래피(GC-ECD)로 정량 분석을 실시하였다. 이 경우 엔도설판- α 의 retention time

은 9.659 min 이었다. 수생식물을 식재하기 전의 농도와 5종의 식물을 식재한 후 3일 간격으로 분석한 엔도설판- α 의 제거정도를 Fig. 5에 나타내었다. 수생식물을 식재하지 않은 반응조와 5종의 수생식물을 처리한 반응조의 엔도설판- α 의 농도변화를 비교해보면 무처리의 경우 9일 후 제거율이 13 %인데 비해 수생식물 반응조에서는 수련 87%, 시페루스 78%, 물상추 76%, 부레옥잠 69%, 꽃창포 64%의 순으로 제거율이 나타났으며, 수련의 제거율이 가장 높게 나타났다.



거울이 높게 나타난 것으로 판단된다. 호수에 있어서 수생식물인 *Schoenoplectus californicus* (C.A. Meyer)에 의한 유기염소계 농약의 제거가 축적에 의한 것임이 보고 된 바가 있다[12].

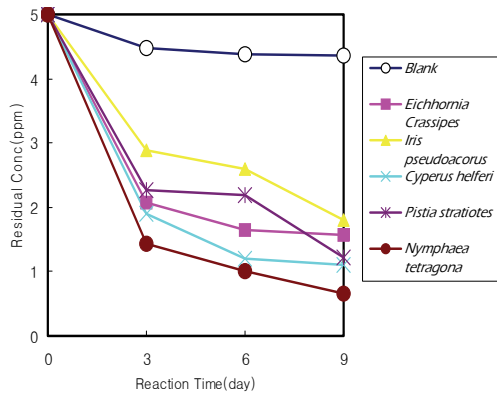


Fig. 5. Removal of endosulfan-α by the five aquatic plants.

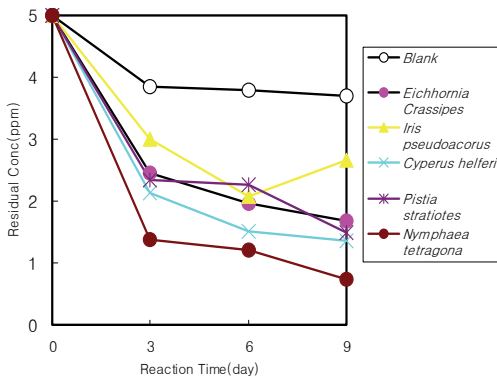


Fig. 6. Removal of endosulfan-β by the five aquatic plants.

3.2.2 엔도설파-β의 농도변화

수생식물을 식재하기 전의 농도와 5종의 수생식물을 식재한 후 3일 간격으로 분석한 엔도설파-β의 제거정도를 Fig. 6에 나타내었다. 엔도설파-β의 retention time은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 11.403 min 이다. 수생식물을 처리하지 않은 반응조와 5종의 수생식물을 처리한 반응조의 엔도설파 β의 농도변화를 비교하면 무처

리의 경우 9일 후 제거율이 26 %인데 비해 수생식물 반응조에서는 수련 85%, 시페루스 73%, 물상추 70%, 부레옥잠 66%, 꽃창포 46%의 순으로 제거율 나타났으며, 수련의 제거율이 가장 높게 나타났다. 제거율은 엔도설파 α의 제거율과 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 전반적인 제거율은 엔도설파 α의 제거율에 비해 대체로 더 낮게 나타났다.

3.2.3 페니트로치온의 농도 변화

수생식물을 처리하지 않은 실험구와 5 종류의 수생식물을 처리한 실험구에서 페니트로치온의 농도변화를 알아보기 위하여 가스크로마토그래피(GC-ECD)로 정량분석한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 이 물질의 Retention time은 6.949 min 이다.

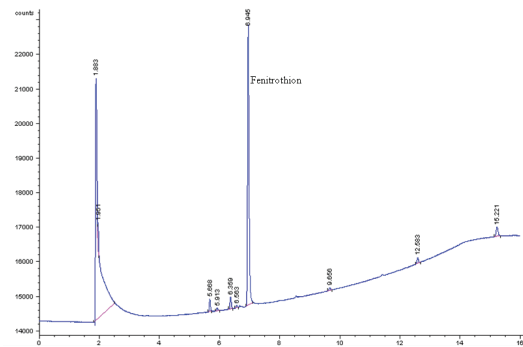


Fig. 7. GC chromatogram of fenitrothion showing their retention times.

수생식물을 식재하기 전의 농도와 5종의 수생식물을 식재한 후 3일 간격으로 분석한 페니트로치온의 농도변화를 Fig. 8에 나타냈다. 페니트로치온의 농도변화는 무처리의 경우 9일 후 제거율이 19 %인데 비해 수생식물 반응조에서는 수련 92%, 시페루스 82%, 물상추, 꽃창포는 78%, 부레옥잠 72%의 순으로 제거율이 나타났으며, 수련의 제거율이 가장 높게 타났다. 이상의 실험결과로 페니트로치온의 제거율이 엔도설파 α, β의 제거율보다 높게 나타났다.

엔도설파 α, β 및 페니트로치온의 농약류의 제거에서 수생식물의 제거율 순서에서 수생식물 중 수련이 가장 크게 제거효과를 나타낸 것으로 보아 물에 잠겨있는 큰 잎과 뿌리 및 토

양의 흡착 및 토양 속의 미생물 분해능도 작용한 것으로 판단된다. 또한 수생식물은 수중생활에 적응하기 위하여 물속에 있는 여러 가지 중금속성 이온성 물질이나 독성물질을 흡수하여 에너지원으로 이용하거나 체내에 축적하기 때문에 수중 환경을 정화하는 능력이 있는 것으로 추정된다[12-15].

본 연구의 결과로 농경지에 사용된 농약 성분이 농경지 주변의 하천이나 습지에서 바다로 유입되기 전에 수생식물을 적절히 이용한다면 물속의 농약성분 제거를 통하여 수질오염 정화 및 토양에 잔류되는 농약오염을 감소시킬 수 있을 것으로 기대된다.

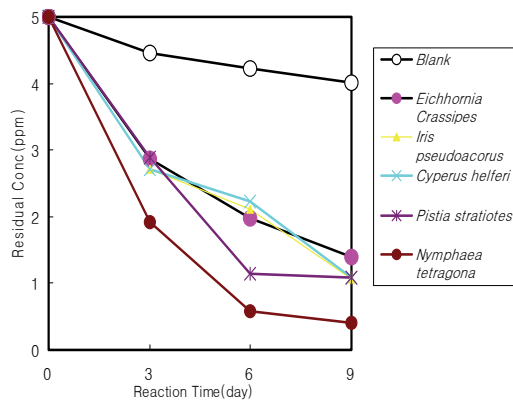


Fig. 8. Removal of fenitrothion by the five aquatic plants.

4. 결론

농경지나 골프장에서 과다 사용하는 농약으로 인한 수질오염을 정화하기 위한 방법으로 수생식물을 이용한 수생태계의 농약 제거 효과에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제거속도상수로 볼 때 유기인계농약인 페니트로치온의 제거가 유기염소계농약보다 빠르게 진행되나 동시에, 무처리보다 수생식물을 식재한 후의 제거속도는 유기염소계 농약인 엔도설판- α 는 7.2 ~ 14.7배, 엔도설판- β 는 7.4 ~ 13.7배, 유기인계농약인 페니트로치온은 5.9 ~ 12.4배정도 높게 나타났다.
2. 일정기간 내 물 속의 농약류 제거는 수생식물을 식재하지 않은 무처리는 13% ~ 26%

3. 5종의 수생식물 중 수련이 가장 큰 제거효과를 나타냈으며 그 다음이 시페루스, 물상추, 부레옥잠, 꽃창포 순이었다.
4. 수생식물 처리 시 일정기간 내 물속의 농약 제거 효과는 유기인계 농약인 페니트로치온이 유기염소계 농약인 엔도설판보다 크게 나타났다.
5. 수생식물 중 수련이 가장 크게 제거효과를 나타낸 것으로 보아 물에 잠겨있는 큰 잎과 뿌리 및 토양의 흡착 및 토양 속의 미생물 분해능도 작용한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. S. R.Lee, D. S.Han and M. G. Lee. Information resources for the Establishment of Tolerances on pesticide residues in golf courses, *Kor. J. Environ. Agric.*, **15(2)**, 262 (1996).
2. Y. D. Lee, S. G. Kim, M. J. Song and K. J. Choi. Estimation of the agrichemical behavior in the ground and adsorption capacity into the activated carbon, *J. Kor. Soc. of Water Sci and Tech.*, **14(4)**, 25 (2006).
3. N. O. Park, B. S. Kwon and J. W. Cho. Removal of Taste/odor compounds by NF membranes, Nurimedia Co. Ltd. (2005).
4. J. H. Kim, Removal and Decomposition of organochlorine compounds in water using UV irradiation, *J. Kor. Ind & Eng. Chem.*, **10(1)**, 30 (1999).
5. K. Harada, T. Hisanaga and K. Tanaka, Photocatalytic degradation of organophosphorous insecticides in aqueous semiconductor suspensions, *Water Res.*, **24(11)**, 1415 (1990).
6. R. Boopathy, Bioremediation of explosives contaminated soil, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **46**, 29 (2000).
7. U.S. EPA, Introduction of Phytoremediation, EPA/600/R-99/107 (2000).
8. J. L. Schnoor, Phytoremediation ground-

- water remediation technologies analysis center: Technology Evaluation Report, TE-98-01 (1997).
9. L. W. David and F. M. John, Bio-degradation of No. 2 Diesel Fuel in the Vadose Zone a soil column study, *Environ. Toxicol and Chem.*, **14(11)**, 1813 (1995).
 10. Y. C. Kim, H. Y. Jeong and J. W. Lee, Upgrading of the secondary effluent from WWTP by Waste Stabilization Ponds Integrated with Floating Plant Ponds, *J. of KSSE*, **25(8)**, 1022 (2003).
 11. H. S. Yang, D. H. Lee and S. C. Lee, "New Pesticides", 3rd ed., 317, HwangMoon Sa (1990).
 12. K. S. B. Miglioranza, J. E. A. de Morena and V. J. Moreno, Organochlorine pesticides sequestered in the aquatic macrophyte *Schoenoplectus californicus* (C.A. Meyer) Sojak from a shallow lake in Argentina. *Water Res.*, **38**, 1765 (2004).
 13. V. Matamoros, J. Puigagut, J. Garcı and J. M. Bayona, Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands: A preliminary screening, *Chemosphere*, **69**, 1374 (2007).
 14. B. H. Bae, Y. S. Kwon, D. I. Kim, I. S. Lee and Y. K. Choung Reduction of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine(RD X) by indigenous grasses, *Abutilon avicennae and Aeschynomene indica*, in hydroponic culture, *J. of KSSE.*, **25(9)**, 1100 (2003).
 15. M. T. Rose, F. Sanchez-Bayo, A. N. Crossan and I. R. Kennedy, Pesticide removal from cotton farm tailwater by a pilot-scale ponded wetland. *Chemosphere*, **63**,1849 (2006).