

Article

2008년도 아산만 해수 중 유기인계 농약 분포

최진영^{1*} · 양동범² · 이성규² · 방재현² · 홍기훈² · 신경훈¹

¹한양대학교 과학기술대학 해양환경과학과
(426-791) 경기도 안산시 상록구 사3동 1271

²한국해양연구원 특정해역보전관리연구센터
(425-600) 경기도 안산시 안산우체국 사서함 29

Organophosphorous Pesticide Distribution in Seawater from
Asan Bay, Korea in 2008

Jin Young Choi^{1*}, Dong Beom Yang², Sung-Gyu Lee², Jae Hyun Bang²,
Gi Hoon Hong², and Kyoung Hoon Shin¹

¹Department of Environmental Marine Science, College of Science and Technology
Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

²Concerned Marine Areas Management Center, KORDI
Ansan P.O. Box 29, Ansan 425-600, Korea

Abstract : Distribution of organophosphorous pesticides (OPs) was studied from February to September 2008 in the seawater of Asan Bay, Korea. Among the 29 types of OPs detected during the study period, IBP(S-benzyl O,O-diisopropyl phosphorothioate), ranging from <1 ng/l to 377 ng/l, was the most abundant. Other commonly observed OPs concentrations in the study area included diazinon (Diethyl 2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl phosphorothionate; <1~307 ng/l), azinphos ethyl (3,4-Dihydro-4-oxo-3-benzotriazinyl-methyl O,O-diethyl phosphorodithioate; <1~1997 ng/l), malathion (1,2-Di(ethoxycarbonyl)ethyl O,O-dimethyl phosphorodithioates; <1~3013 ng/l), demeton-O (Diethyl 2-(ethylthio)ethyl phosphorothionate; <1~2403 ng/l), and DDVP (2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate; <1~283 ng/l). Seasonal distribution of OPs in seawater is dependent on the OP application period. In August, OPs concentrations were generally decreased with the increased salinity of seawater, implying progressive dilution of pesticides in the estuarine system. OPs were deposited into Asan Bay from Asan and Sabkyo Lakes as well as surrounding tributaries. Ten OPs, including diazinon, were detected in the suspended particles of Asan Bay.

Key words : organophosphorous pesticides (OPs), Asan Bay, IBP, malathion, diazinon

1. 서 론

농약은 농작물에 해로운 벌레, 병균, 잡초 따위를 없애거나 농작물이 잘 자라게 하는 약품으로, 살균제, 살충제, 발아제, 성장 촉진제 등으로 분류된다. 국내 농약 사용량

은 1984년에 7.0 kg/ha, 2006년에 12.9 kg/ha로 최근 20년간 꾸준히 증가하고 있는 실정이다(농림부 2007). 농업 생산량 증가를 위해서 농약의 사용은 필수적이다. 반면에, 사용된 농약은 환경에 잔류하여 심각한 환경오염을 유발할 수도 있기 때문에 환경과 작물중의 잔류농약에 대한 관심이 날로 증가하고 있다.

1970년대 이전에는 주로 유기염소계 농약이 사용되었

*Corresponding author. E-mail : jychoi77@hanyang.ac.kr

는데, 이는 독성이 강하고 환경에서 지속성이 큰 특성이 밝혀져, 1970년대 초부터 우리나라를 포함한 대부분의 국가에서 사용이 금지되기 시작하였다. 현재 세계적으로 스톡홀름 협약(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants)에 의해 유기염소계 농약의 제조 및 사용이 규제되고 있다.

유기인계 농약은 유기염소계 농약의 대체용으로 사용되기 시작하였다. 유기염소계 화합물과 달리 유기인계 농약은 생물 체내에 축적 작용이 별로 없으며(서 등 2008) 뛰어난 살충 효과와 빠른 분해속도 때문에 현재 전 세계에서 널리(Zhang et al. 2002) 그리고 가장 많이 사용되는 농약이다. 현재 100가지 이상의 유기인계 농약이 세계에서 시판되고 있다(Tse et al. 2004). 유기인계 농약은 국내에서도 역시 대량 생산되며 가장 많이 사용되고 있다(Li et al. 2006). 2010년 국내 농약생산량은 11,780톤(한국작물보호협회 2010)으로 이는 유기인계뿐 만 아니라 카바마이트, 피레스노이드계 등의 농약을 모두 합친 양이며 이 중 가장 많은 부분을 유기인계 농약이 차지하고 있다. 2007년 통계청 조사에 의하면 국내의 총 농약 소비량은 연간 24,262톤으로 뉴질랜드(4,939톤)나 네덜란드(10,740톤) 보다 많은 것으로 보고되고 있다(통계청 2008).

대표적인 아세틸콜린에스테라제(Acetylcholinesterase, AChE) 저해제인 유기인계농약은 급성독성이 높고 생물과 인체의 말초 및 중추신경계에 치명적이며 대량으로 사용되기 때문에 최근 10년간 외국에서는 환경 모니터링(Pazou et al. 2006; Wilson and Foos 2006; Leong et al. 2007; Vrgzas et al. 2009) 및 생물독성(Bocquené et al. 1997; Galgani et al. 2000; Dellali et al. 2001)에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 국내에서는 소수에 의해서 몇몇 지역에서만 연구가 이루어지고 있는 실정

며, 군산앞바다(Yu et al. 2001), 당항만(Yu et al. 2001), 새만금(Li et al. 2005; Li et al. 2006) 등에서 이루어진 연구가 보고된 바 있다. 특히 국내뿐 아니라 국외에서도 본 연구와 같이 하구와 연안 해역에서의 여러 종류의 유기인계 농약의 모니터링에 관한 문헌은 아주 드문 편이다.

본 연구의 대상지역인 아산만 지역은 안성평야와 예당평야로 둘러싸여 있으며, 벼농사 및 밭농사가 많이 이루어져 주변의 하천 수로를 따라서 농사에 사용되는 농약이 아산만 연안으로 유입될 수 있는 가능성이 큰 지역이다. 앞선 연구에서는 아산만의 하계 및 소수 정점에서 유기인계 농약과 분포를 연구하였고, 이 조사에 따르면 이 지역은 국내의 다른 지역들에 비해 많은 종류의 유기인계 농약이 비교적 높은 농도로 검출되었으며(Choi et al. 2006; 최 등 2009) 지속적인 잔류농약의 모니터링이 필요하여 저야 하는 지역으로 판단되었다. 과거 연구들에서는 다수의 유기인계 농약이 하계에 집중적으로 살포되어 해양에 유입되는 것으로 나타났으나, 지금까지 하계에 집중적인 조사는 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구는 아산만에서 해양으로의 유기인계 농약의 유입을 더 자세히 연구하기 위해 필요한 정점을 추가하고, 밭과 논 농사가 이루어지는 2월부터 9월 사이, 그리고 8월에는 더 집중적으로 하계의 농약 사용의 변화에 따른 유기인계 농약의 시·공간적인 분포와 이에 영향을 주는 요인에 관해 연구하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

시료채취

시료채취는 2008년 2월부터 9월까지 이루어졌다(Fig. 1, Table 1). 정점 SL1-SL2는 삼교호의 내측, 정점 AL은 아

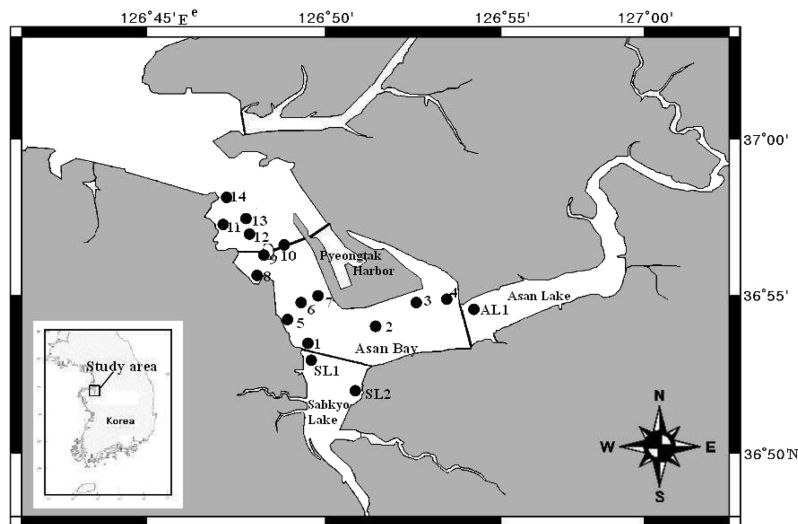


Fig. 1. Sampling stations in Asan Bay, Korea.

Table 1. Sampling time and number of samples during study period

Sampling time			Sample number	
Year	Month	Day	Surface water	Suspended particle
2008	Jan	27	6	6
	Mar	32	8	8
	May	28	7	7
	Jul	17	5	5
	Aug	4	5	5
	Aug	20	17	6
	Sep	24	8	-
	Sum		56	37

산호 내측으로 하천으로부터 담수호로의 유기인계 농약유입을 조사하기 위하여 선택하였다. 정점 1, 4, 5, 8, 11, 14는 담수호 및 지류로부터 아산만으로의 유기인계 농약유입과, 분포를 보기 위하여 정하였다. 농약 사용이 가장 많은 하계의 유기인계 농약분포를 더욱 자세히 보기 위하여 8월에는 정점 2, 3, 6, 7, 9, 10, 12, 13에서 추가로 조사를 하였다. 채수는 일관성 및 작업상 용이성을 위하여 모두 만조시간에 이루어졌다.

시료 채수는 여러 가지 요인에 의한 오차를 배제하기 위하여, 수표면(surface film)에 닿지 않게 표면 10~50 cm 아래에서 갈색 유리병을 이용하여 이루어졌고, 시료 채취 후 즉시 차광 후 냉장 보관하여 실험실까지 운반하였다. 시료는 희석된 아세트산을 첨가하여 pH를 약산성으로 처리한 후, 4°C 이하에서 냉장 보관하였다.

재료

실험에 사용된 methylene chloride(MC, 이하 MC), acetone, acetic acid 등 모든 유기용매는 모두 Merck KGaA(Darmstadt, Germany) 사에서 GC 분석용으로 99% 이상의 고순도급을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 유리초자 기구와 유리섬유 여과지(GF/F, Whatman, Inc., UK), 유리섬유, 무수황산나트륨(sodium sulfate, Sigma-Aldrich Co., St. Luis. MO USA), 유리 피펫 등은 모두 450°C에서 4시간 이상 태우고 사용하기 전에 MC으로 세척하여 사용하였다. 본 실험에서 사용된 유리초자는 빛에 의한 영향을 배제하기 위하여 차광용 유리재질로 만들어진 것을 사용하였다. 검량곡선에 사용되는 유기인계 농약의 표준물질 및 정량용 내부표준물질(surrogate) triphenylphosphat는 Accustandard Inc.(New Haven, CT USA) 사의 제품을 사용하였고, IBP는 Wako(Osaka, Japan)사의 제품을 사용하였다. 모든 제품은 모두 99% 이상의 고순도 급을 사용하였다.

추출

시료의 전처리 및 분석은 EPA Method 8141B(U.S. EPA 2007)의 방법을 따랐다. 유기인계 농약은 환경 중 분해속도가 빠르기 때문에 시료채취 후에 일어나는 분해를 최대한 배제하기 위하여 모든 시료의 전처리 및 분석은 시료 채취로부터 7일 이내에 이루어졌다. 각 시료들은 GF/F 유리섬유여과지로 여과하여, 물과 부유입자시료로 분리하였다. 여과된 표층수시료는 시료 1에 1 µg/l의 내부표준물질(Surrogate standard, triphenylphosphate)을 250 µl 첨가한 후, 60 ml의 MC을 넣고 10분 동안 흔들어서 유기인계 농약을 추출하였다. 수층과 유기층이 분리될 때까지 방치한 후 250 ml 플라스크에 유기층만 따라서 모았으며 이 과정을 2번 더 반복하였다. 추출액은 무수황산나트륨을 채운 유리갈때기에 통과시켜 수분을 제거하였다. 추출액은 회전증발기를 이용해 3-5 ml까지 농축한 후, 20 ml hexane을 첨가하여 용매를 치환하고, 99.999%의 N₂ gas를 이용하여 250 µl로 정량한 후 분석 전까지 -20°C에서 냉동보관하였다.

유리섬유 GF/F 여과지를 이용하여 분리된 부유입자시료는 50 ml Teflon test tube(Nalgene)에 넣은 후 일정량의 내부표준물질(Surrogate standard, triphenylphosphate)과 MC/Acetone (8:2, v/v) 30 ml를 첨가하고 shaker를 이용하여 1시간 동안 흔들어서 유기인계 농약을 추출하였다. 추출액을 플라스크에 옮겨 담고 이 과정을 2번 반복한 후, 표층수 시료와 같은 방법으로 처리, 보관하였다.

기기분석 및 QA/QC

분석된 각 유기인계 물질들은 각각의 표준물질의 머무를 시간차이와 크로마토그램에서 얻어진 각 피크의 면적과 성분 별 농도의 상관관계식 및 내부 표준물질을 이용해 정성 및 정량을 하였다. 분석은 Gas Chromatograph/Flame Photometric Detector(Shimadzu GC2010)를 이용해 이루어졌다. 기기의 분석조건을 Table 2에 나타내었다. 실험의 정확도를 구하기 위해서 U.S. EPA SW-846의 Quality Control(U.S. EPA 1992)에서 제시한 방법대로 이 실험에 대한 신뢰도를 평가하였다. 검출한계로 예상되는 값보다 3~5배 정도의 유기인계농약 표준물질들을 인공해수에 풀어서 본 연구에서 사용한 방법과 동일한 실험을 5~7번 반복하여 각 물질들의 평균 회수율을 구하고, 분석값들의 표준편차에 확률변수 $t_{n-1,99\%}(n=5-7)$ 를 곱하여 각각의 방법 검출한계(MDL, method detection limit)를 구하였다. 구해진 유기인계 농약의 방법 검출한계는 0.11~0.98 ng/l의 범위였으며, azinphos ethyl, DDVP, diazinon, IBP, malathion의 경우 각각 0.98, 0.65, 0.56, 0.68, 0.73 ng/l이었다. 29가지 유기인계 농약의 평균 회수율 범위는 84~102%였다. 본문 중 농도는 정수단위까지만 표기

Table 2. GC/FPD conditions used for the analysis of organophosphorous pesticide residue

Instrument	Gas Chromatograph (Shimadzu GC2010)
Feature	Split/Splitless mode
Detector	Flame Photometric Detector
Column	HP5 (Crosslinked, 5% PH ME Siloxane) 30 m×0.32 mm×0.25 μm
Carrier gases	He - 30 ml/min Air - 115 ml/min H ₂ - 34 ml/min
Injection temp.	250°C
Detector temp.	300°C
Temperature program	70°C for 3 min.; 3°C/min. to 150°C; hold 5 min.; 2°C/min to 180°C; hold 2 min.; 5°C/min to 280°C; hold 2 min.

하였으며, 검출한계 이하는 “<1”로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

표층수 중의 용존 유기인계 농약의 오염도 및 연간 분포 변화

2008년 2월부터 9월까지 연구기간 동안 채수된 표층해수 시료에서 29가지의 유기인계 농약이 검출되었으며 검출된 농약 및 검출빈도를 Fig. 2에 나타내었다. 가장 많이 검출된 유기인계 농약은 54회 검출된 IBP로 거의 모든 시료에서 검출되었다. diazinon, azinphos ethyl, malathion, demeton-O, DDVP 가 30회 이상으로 비교적 빈번하게 검출되었다. 30회 이상 검출된 유기인계 농약들의 검출결과를 Table 3에 나타내었다. 이 외에도 phosalone, fenitrothion, stirofos, sulfotepp, chlorpyrifos, fenthion 등이 검출되었다.

아산만으로의 육상기원 물질의 주요 유입은 아산호와 삼교호의 방류로 이루어진다. 삼교호와 아산호의 방류지점인 정점 SL1과 AL1 2008년의 주요 유기인계 농약의 계절적 분포변화를 Fig. 3에 나타내었다. 조사기간중의 정점 SL1과 AL1에서 유기인계 농약의 분포는 대부분 7~9월에 가장 높게 나타났으나, 몇몇 주요농약은 2~5월에 가장 높게 나타났다. DDVP나 phorate 같은 밭 작물에 쓰이는 농약종류는 2~5월에 가장 높은 분포를 보였고(Fig. 3b, 3d), IBP, diazinon 등 논벼에 주로 쓰이는 대부분의 유기인계 농약은 주로 7~9월에 높게 나타났다(Fig. 3a, 3c). 다른 여러 연구에서도 유기인계 농약은 7~8월에 가장 높게 분포하는 것으로 연구되었으며(Choi et al. 2006; Li et al. 2006), 일부 밭에 쓰이는 유기인계 농약은 5, 6월에 높게 나타났던 것으로 보고되었다(최 등 2009). 유기인계 농약은 비교적 수용성이거나 유화제를 포함하기 때문에 사용

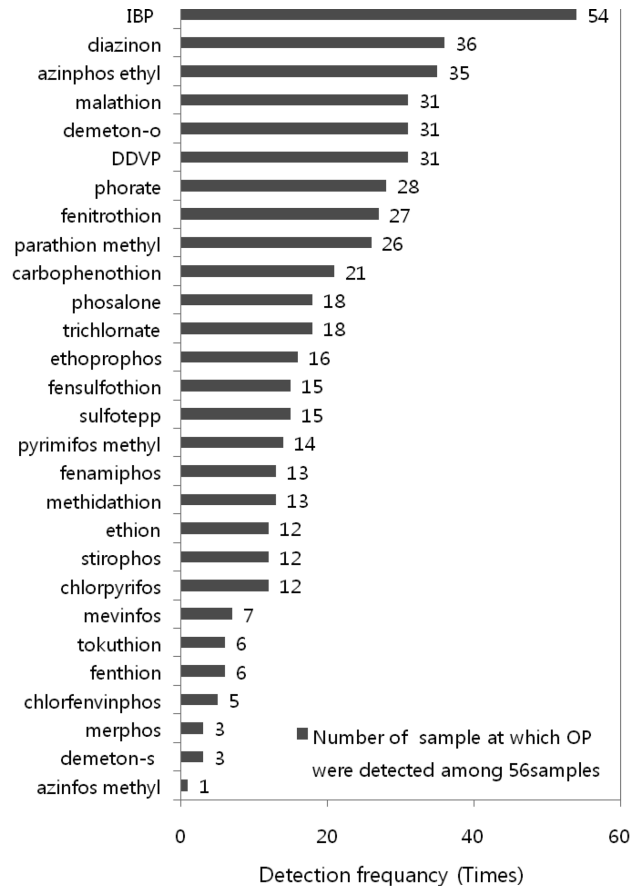


Fig. 2. Detection frequency of organophosphorous pesticides in 56 surface water samples taken from Asan Bay during the 2008 study period (February to September).

시기의 강수량과 수중의 잔류농도와 관계가 깊으며, 사용시기와 작물의 수확시기와도 밀접한 관계가 있다.

8월말 9월까지 사용되는 DDVP나 demeton-O 이 외에도, IBP, diazinon, azinphos ethyl의 일부 유기인계 농약들은 삼교호와 아산호 내에서 9월에도 꽤 높은 값으로 검출되었다. 이 농약들은 강이나 호수, 물에서의 반감기가 2주 이상인 농약들로(Howard 1991; 박 등 1998), 2008년 8월의 강수량이 평년에 비해 139 mm로 (천안관측소) 154 mm나 적어(기상청 2008) 삼교호와 아산호의 방류시기가 늦어짐으로써 7-8월에 사용되어 유입된 후 농약들이 다 분해되지 않고 9월까지 방조제 안에 잔류된 것으로 보인다. 이러한 현상은 2006년에 아산만 연구(최 등 2009)에서도 조사되었다. 연구기간 중 표층수의 유기인계 농약들의 검출농도가 아산호가 삼교호 보다 높은 것이 많았으며 (Fig. 3), 이는 아산호에 인접한 평택시에서 사용되는 농약의 양이 삼교호에 인접한 아산시에서 사용되는 농약의 양보다 많았기 때문으로 생각된다. 실제로 2008년의 아산시

Table 3. Organophosphorous pesticides in surface water at each station during the study period (Unit: ng/l)

(a) Sample concentrations on 27 February, 31 March, 28 May, 17 July, 4 August, and 24 September 2008. Unit: ng/l

Satations		1	4	5	8	11	14	AL1	SL1	SL2
Compounds	Time (mm/dd)									
IBP	2/27	-	-	11	12	9	8	111	31	-
	3/31	2	<1	2	6	2	18	9	4	-
	5/28	-	33	26	53	17	20	88	39	-
	7/17	-	32	-	307	-	-	77	187	64
	8/4	249	19	-	-	-	16	196	144	-
	9/24	54	113	55	-	<1	49	377	151	188
Diazinon	2/27	-	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-
	3/31	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-
	5/28	-	<1	<1	<1	<1	<1	105	<1	-
	7/17	-	117	-	307	-	-	170	128	60
	8/4	110	168	-	-	-	111	208	279	-
	9/24	36	88	40	-	<1	32	20	62	74
Azinphos ethyl	2/27	-	-	1997	<1	1642	59	1821	<1	-
	3/31	77	<1	99	56	<1	<1	751	348	-
	5/28	-	223	97	<1	436	<1	41	66	-
	7/17	-	1119	-	1220	-	-	1119	1077	<1
	8/4	604	864	-	-	-	1094	657	1261	-
	9/24	<1	83	251	-	<1	97	<1	34	626
Malathion	2/27	-	-	<1	<1	<1	29	<1	35	-
	3/31	18	<1	<1	<1	<1	32	<1	<1	-
	5/28	-	<1	23	33	26	<1	42	<1	-
	7/17	-	<1	-	<1	-	-	<1	<1	<1
	8/4	639	758	-	-	-	452	1334	1929	-
	9/24	87	<1	<1	-	<1	<1	<1	<1	<1
Demeton-O	2/27	-	-	<1	<1	<1	<1	<1	31	-
	3/31	<1	<1	<1	48	<1	57	<1	<1	-
	5/28	-	<1	<1	<1	590	133	<1	<1	-
	7/17	-	354	-	1687	-	-	818	1464	<1
	8/4	<1	1326	-	-	-	378	1154	131	-
	9/24	798	2173	500	-	<1	545	2403	788	1277
DDVP	2/27	-	-	<1	99	<1	95	<1	38	-
	3/31	56	283	<1	97	49	114	58	124	-
	5/28	-	13	38	75	82	<1	150	55	-
	7/17	-	<1	-	<1	-	-	2	<1	<1
	8/4	8	4	-	-	-	<1	<1	3	-
	9/24	<1	5	<1	-	<1	<1	94	3	4

(b) Organophosphorous pesticides concentrations and salinity of samples on 20 August 2008. Unit: ng/l

Stations	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	AL1	SL1	SL2
Compounds																	
IBP	251	179	228	138	230	41	26	63	80	15	74	23	17	127	270	133	162
Diazinon	76	189	236	60	195	56	36	72	140	56	72	174	229	203	232	130	138
Azinphos ethyl	<1	<1	<1	136	<1	<1	641	511	820	<1	<1	112	<1	<1	160	937	79
Malathion	335	1102	3013	84	2504	<1	85	348	442	288	486	684	2052	1036	1088	1041	2007
Demeton-0	36	<1	<1	1305	1362	376	<1	678	1160	452	<1	1586	<1	1648	1273	204	<1
DDVP	<1	<1	15	<1	1	32	<1	17	<1	<1	15	<1	<1	<1	<1	32	9
Salinity (‰)	20	18	1	16	5	25	25	22	22	26	26	23	22	22	0	0	0

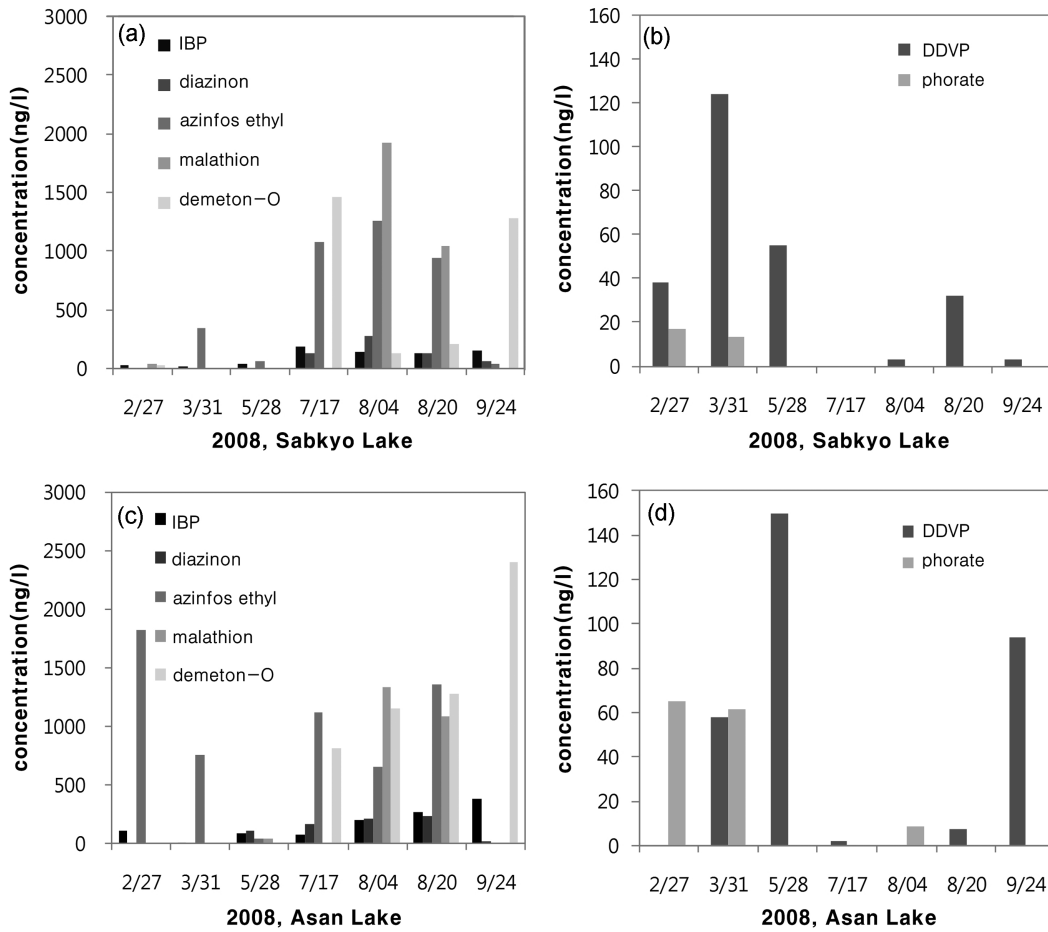


Fig. 3. Monthly variation of organophosphorous pesticides concentrations in Sabkyo Lake (SL1) and Asan Lake (AL1) during the 2008 study period (February to September).

와 평택시의 논밭 경지면적은 평택시가 20,294 ha, 아산시가 17,025 ha로 농약을 사용해야 하는 면적이 넓었다(통계청 2008).

IBP는 Kitazin-P나 iprobenfos로도 불리며, 한국이나 일본에서 주로 벼의 도열병 입점무늬마름병 및 왕우렁이의 병해방지에 사용되며, 6월 하순부터 수확 21~30일 전까지 주로 사용된다. IBP는 여러 연구에서 아산만해역 및 여러 해역주변에서 논농사에 가장 많이 사용되고, 가장 많이 검출되는 유기인계 농약으로 보고되었다(Yu et al. 2002; Li et al. 2006; Choi et al. 2006; 최 등 2009). IBP의 검출농도는 <math><1\sim 377\text{ ng/l}</math>이었으며, AL1에서 9월에 가장 높은 농도를 보였다(Table 3). IBP는 7월부터 높은 농도로 나타나기 시작해서 대부분의 정점에서 8월 4일에 63~270 ng/l의 범위로 가장 높은 농도를 보였다. IBP는 아산만에서 2005년도 8월에 <math><1\sim 2009\text{ ng/l}</math>로 높게 검출 되었으나(Choi et al. 2006) 2008년에는 다른 연구들에서 보다 비교적 낮은 농도로 검출되었다. 벼의 도열병은 습도에 영향을 많이 받기 때문에 IBP의 사용량은 강수량의 영향을 많이 받는다

(Ou 1985; 박 1991). 2008년에는 연구기간 동안 7월을 제외한 전월에 강수량의 평년차가 -8~154 mm(천안관측소)로 강수량이 적었기 때문에(기상청 2008) IBP 사용량이 적었던 것으로 보인다.

연구기간 중 diazinon은 <math><1\sim 307\text{ ng/l}</math>의 농도로 36개의 시료에서 검출되었다(Fig. 2). Diazinon은 벼와 배추에 주로 사용되는 농약으로, 5월 하순에서 8월까지 이화명충, 잎굴파리, 배추흰나비, 흰등멸구, 끝동매미충 등의 방제에 사용된다. 연구기간 중 아산만 표층수에서 diazinon은 5월부터 검출되기 시작해서 7~8월에 가장 높은 값을 보였다(Table 3). Diazinon은 어류에 대한 독성이 매우 강하며, 무지개송어의 LC₅₀은 2.6~3.2 mg/l이고(Kidd and James 1991) 수중에서 반감기가 6개월로 보고되어 있다(Howard 1991). Diazinon은 2004년 아산만에서 n.d.~209.5 ng/l로 검출되었으며(Choi et al. 2006), 1997년에 당항만에서 8.1 ng/l로 보고되었다(Yu et al. 2001).

Azinphos ethyl, malathion, demeton-O, DDVP는 연구기간 중 아산만 표층수에서 30회 이상 검출된 비교적 많

이 사용되는 농약이다. 최 등(2009)이 보고한 결과에 따르면 2006년도에는 아산만에서 IBP, DDVP, mevinfos, ethoprophos, disulfoton, diazinon 등이 주로 검출되었으나 2008년도에는 조금 다른 결과를 보였다. 아산만에서 이전의 연구발표에 따르면, 밭 작물에 사용되는 농약 중 DDVP와 disulfoton이 가장 빈번하게 높은 농도로 검출되었으나, 2008년에는 demeton-O, azinphos ethyl 등이 고농도로 함께 검출되고 있다. 이 농약들은 2월~5월 사이에 토양이나 작물에 가장 많이 살포되며 표층수에서 이 기간에 가장 높은 농도로 검출되었다(Table 3).

Azinphos ethyl은 사과나 감귤, 과채류 등에 주로 사용되며 살포기간은 2월과 6월말-8월초 사이이다. 조사기간 중 azinphos ethyl은 <1~1997 ng/l의 검출농도를 보였으며, 2월과 7-8월에 주로 높게 검출되었다(Table 3). 이는 아산만에서 2004~2005년에 n.d.~177.0 ng/l(Choi et al. 2006), 2006년에 n.d.~77.1 ng/l(최 등 2009)의 값에 비해 현저히 높은 농도를 보인 것이며, 이는 아산만 부근 충남 지역에 과채류 생산량이 증가하여(통계청 2008), 농약 사용량이 증가한 결과로 보여진다.

Malathion도 <1~3013 ng/l의 농도로 31회나 검출되었으며(Fig. 2), 주로 8-9월에 검출되었다(Table 3). Malathion은 고추, 오이 배추 등에 사용되는 유기인계 농약이다. Malathion은 쥐의 실험에 있어서는 5 mg/kg/day~25 mg/kg/day씩 2년간 투여해도 ChE 활동도에 변화를 주지 않을 만큼 독성이 낮은 것으로 알려져 있으나(Galo and Lawryk 1991), 갈색송어의 96hour-LC₅₀은 0.1 mg/l, 컷스로트송어의 96hour-LC₅₀은 0.28 mg/l로 어독성은 높음으로 보고되어(U.S. Public Health Service 1995; Johnson and Finley 1980) 수중환경 중에서는 주의가 요구되는 농약이다. Malathion은 2005년 아산만에서 n.d.~371.4 ng/l로 검출되었다(Choi et al. 2006).

DDVP는 dichlofos라고도 불리며 사과의 잎말이나방과 복숭아의 삼식나방의 방제에 주로 사용되는 유기인계농약이다. 연구기간 중 <1~283 ng/l로 31회 검출되었으며(Fig. 2, Table 3), 이는 2005년 아산만에서 n.d.~1265.4 ng/l로 검출되었던 것에 비해 현저히 낮은 농도이다(Choi et al. 2006). 통계청(2008)에 따르면, 아산만 부근 충남지역의 사과 및 복숭아 재배면적은 2005년에 2053, 1025 ha에서 2008년에 1441, 622 ha로 현저히 감소하였으며, 이로 인해 DDVP 사용량 역시 감소한 것으로 보인다. U.S. Public Health Service (1995)는 DDVP가 자외선에 의해서 수중생물에 미치는 독성이 5~150배까지 증가할 수 있다고 보고하였으며, 어류에서의 유의한 생물농축은 보고되지 않았다(Howard 1991). 조사해역에서는 이 외에도 phorate, fenitrothion, parathion methyl, carbophenothion, phosalone, ethoprophos 등이 검출되었다.

국내해역 수질기준에서는 해수 중 diazinon, malathion, parathion의 잔류 허용기준을 0.02, 0.25, 0.06 mg/l로 제시하고 있으며, 연구기간 중 이 세 종류의 농약이 아산만에서 검출된 농도는 이 기준을 넘지 않았으므로 환경에 크게 유해하다고 판단되는 농도는 아니었다. 그러나 2008년에 아산만에서 검출된 농약의 종류만 29가지로, 사용되는 농약의 양과 종류에 비해 관련 항목과 기준이 매우 부족하다. 그러므로 농약의 사용과 독성여부에 따라 더 세분화된 잔류허용기준이 정해지는 것이 바람직하다고 판단된다.

표층수 중 용존 유기인계 농약의 공간적인 분포와 염분과의 관계

유기인계 농약의 공간적인 분포를 보기 위하여, 가장 농약이 많이 검출될 것으로 예상되는 2008년 8월 20일에 정점 AL1, SL1, SL2와 정점 1~14까지 유기인계 농약의 분포를 집중적으로 조사하였다. 연안에서의 염분은 담수의 유입에 의한 지표이므로, 담수의 유입과 육상기원 유기인계 농약의 관계를 보기 위하여 주요농약인 IBP, diazinon, azinphos ethyl, malathion, DDVP, demeton-O의 해수 중 검출농도와 염분을 Table 3b에 나타내었다. Table 3b에 따르면 IBP, diazinon, malathion, DDVP, demeton-O의 정점에 따른 농도 변화가 염분과 크게 연관되어 있음을 보였다. 이는 농약이 담수와 함께 해양으로 유입된 후에 해수에 의해 희석되거나 유입 후에 분해되기 때문인 것으로 보인다. 이러한 분포양상은 국내 연안의 유기인계 농약의 다른 연구들에서도 많이 보고되었다(Li et al. 2006; Yu et al. 2002). 유기인계 농약은 환경 중으로 유입된 후에 단순 희석에 의한 농도 감소뿐 만 아니라, 미생물에 분해되기도 하며 가수분해나 광분해 등의 화학적이고 물리적인 여러 요인에 의해서 분해되기도 한다(박 등, 1998). 조사해역에서 검출된 농약들은 조사정점들 사이에서 염분의 증감에 대조되기는 하나 $R^2 \geq 0.90$ 의 좋은 상관관계를 보이지는 않는데 이는 농약의 유입이 아산호와 삼교호로부터 뿐만 아니라, 인접한 다른 지류들에 의한 농약 유입도 있는 것을 나타낸다. 지천이나 지류에 의한 농약의 유입으로 잔류 유기인계농약의 값이 큰 유입원으로 부터의 거리 즉, 상류에서 하류로 가는 순차와 상관없이 커지거나 작아지는 결과는 아산만에서의 다른 보고나(최 등 2009) 만경강 유역의 보고(Li et al. 2006)에서 찾아 볼 수 있다.

해수 중 부유입자와 유기인계 농약의 흡착

흡착이란 2개의 상(相)이 접할 때, 그 두 상의 경계면에 그 상을 구성하고 있는 성분물질들이 농축되는 현상을 말한다. 수중환경에서 오염물질이 부유입자나 퇴적물의 표

면으로 이동, 농축되는 흡착과정은 수중의 용존오염물질의 농도를 경감시키는 효과를 준다. 반면, 오염물질이 흡착된 부유입자 및 퇴적물은 물보다 연안환경에서 더 오랜 체류시간을 가지며(Schubel and Carter 1984), 패류 등 여과섭식을 하는 생물에게 오염물질의 공급원이 되기도 한다(Bergamaschi et al. 1999). 그러므로 유기인계 농약이 연안 환경에 미치는 영향은 농약이 해수 중에서 용존 상태일 때와 부유입자에 흡착된 상태일 때 다를 수 있다. 본 연구에서는 연안 환경 중 부유입자에 흡착된 유기인계 농약의 분포에 관해서도 연구하였다.

연구기간 중, 아산만 표층수의 부유입자에 흡착된 유기인계 농약은 diazinon, phorate(O,O-Diethyl ethylthiomethyl phosphorodithioate), malathion, EPN(Ethyl (p-nitrophenyl) benzenethiophosphonate), sulfotepp(Bis-O,O-diethylphosphorothionic anhydride), stirophos(2,4,5-Trichloro-alpha-(chloromethylene)benzyl alcohol, dimethyl phosphate), ethoprophos(1-bis(propylthio)phosphoryloxyethane), azinphos ethyl, chlorpyrifos(O,O-Diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate)가 검출되었으며, 검출농도범위는 각각 <1~226, <1~57, <1~1020, <1~263, <1~58, <1~56, <1~27, <1~96, <1~68 ng/g이었다. Diazinon, malathion, sulfotepp, EPN, chlorpyrifos는 7월에 가장 많이 검출되었으며, ethoprophos는 5월, stirophos, azinphos ethyl은 2~3월에 가장 많이 검출되어 용존 유기인계 농약과 유사한 계절분포를 보였다. 이는 수층의 오염물질의 농도가 높을수록 부유입자에 흡착하는 양이 많기 때문이다.

조사해역에서 유기인계 농약의 흡착정도를 보기 위하여

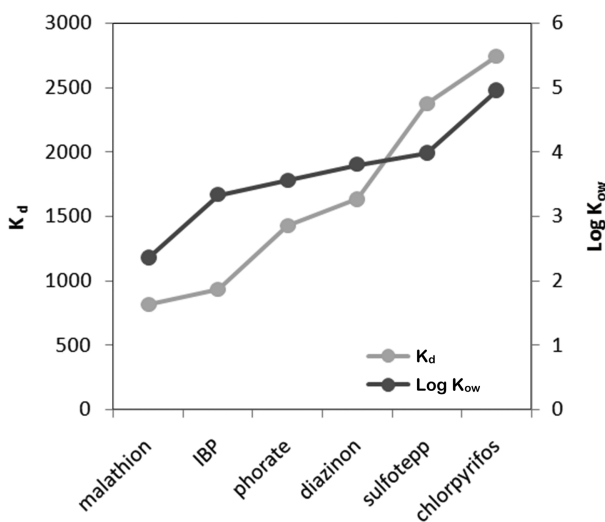


Fig. 4. Observed K_d of organophosphorous pesticides in Asan Bay in 2008 and $\log K_{ow}$ of those organophosphorous pesticides.

Freundlich 흡착 등온식(임과 이 2004; 조 등 2004; Chen et al. 2004)을 이용하여 조사해역에서 2, 3, 7, 8월 중에 검출된 유기인계 농약을 대상으로 흡착상수 K_d 값을 구하였다. 각 농약 별 물-옥탄을 분배계수($\log K_{ow}$)와 구해진 K_d 값의 평균을 Fig. 4에 정리하였다. $\log K_{ow}$ 값이 2.36인 Malathion의 경우 K_d 값이 평균 816이었으며, $\log K_{ow}$ 값이 4.96인 chlorpyrifos의 경우 K_d 값은 평균 2745로 나타났다. $\log K_{ow}$ 값과 K_d 값은 정의 상관관계 ($R^2=0.84$)를 보여 $\log K_{ow}$ 가 큰 농약일수록 K_d 값이 큰 것으로 나타났다. 일반적으로, 용해도가 높고 친수성이 큰 농약일수록 물과 수소결합을 하여 다른 물질에 흡착하기 어려우며, $\log K_{ow}$ 가 큰 물질 일수록 용해도가 낮고 토양이나 고형매질에 더 빠르게 흡착한다고 알려져 있다 (Cooke et al. 2004).

부유입자에 흡착된 농약은 여과 섭식을 하는 생물에게 섭취되어 연안이나 수권의 생태계에 영향을 줄 수 있는 요인이 되며 농약의 이동, 분배, 제거과정에 중요한 역할을 한다. 그러나 유기염소계 농약이나 그 외의 지속성 유기오염물질(POPs)에 대한 연구와는 달리, 유기인계 농약이 부유입자에 흡착하는 특성에 관한 연구는 많이 이루어져 있지 않으므로, 이에 관한 연구는 수권의 여과섭식생물에 대한 유기인계 농약의 생태독성과 환경 중 거동에 관한 연구에 기초가 될 수 있을 것이다.

4. 결 론

2008년 2-9월 중 아산만 해양환경의 표층수에서 IBP, diazinon, azinphos ethyl, malathion, demeton-O, DDVP 등이 주로 검출되었으며, 검출농도는 각각 <1~377, <1~307, <1~1997, <1~3013, <1~2403, <1~283 ng/l이었다. 이 외에도 29가지의 유기인계 농약이 검출되었다. 연구기간중의 유기인계 농약의 분포는 대부분 7~9월에 가장 높게 나타났으나, DDVP나 phorate 같은 밭 작물에 쓰이는 몇몇 주요농약은 2~5월에 가장 높은 분포를 보였다. 연구 기간 중 유기인계 농약의 계절적 분포는 사용시기의 강수량, 사용되는 작물의 종류, 그리고 작물의 수확시기 및 농약의 살포시기와 가장 큰 영향을 받았다. 8월 하계 집중조사에 검출된 유기인계 농약 중 IBP, diazinon, malathion, DDVP, demeton-O는 해수의 염분의 분포에 따라 뚜렷한 농도 변화를 보였다. 이는 농약이 담수와 함께 해양으로 유입된 후에 해수에 의해 희석되거나 유입 후에 분해되기 때문이며, 조사 결과 아산만으로의 유기인계 농약 유입은 아산호와 삼교호의 방류뿐만 아니라 만 주변의 지천과 지류들로부터의 영향도 큰 것으로 판단된다. 연구기간 중, 아산만 표층수의 부유입자에 흡착된 유기인계 농약은 diazinon, phorate, malathion, EPN, sulfotepp,

stirophos, ethoprophos, azinphos ethyl, chlorpyrifos 등이 검출되었으며, 그 농도는 해수에서 검출된 농도와 유사한 계절적인 분포를 보였다.

사 사

본 연구는 해양연구원의 “육지와 연안해역 상호작용-아산만해역의 육상기원 물질 유입 및 순환 특성 연구 (PE98103)” 사업으로 수행되었습니다. 그리고 본 논문을 세심하게 검토해 주시고 귀중한 조언을 주신 심사위원님들께 진심으로 감사를 드립니다.

참고문헌

- 기상청 (2008) 기상연보. 기상청, 11-1360000-000016-10, 304 p
- 농림부 (2007) 농림통계연보. 농림부, 31000-51023-26-01, 316 p
- 박병준, 최주현, 이병무, 임건재, 김찬섭, 박경훈 (1998) 몇 가지 수중 환경요인에 의한 iprobenfos, isoprothiolane 및 diazinon의 분해속도. 한국농약과학회지 2(2):39-44
- 박종성 (1991) 식물병리학. 향문사, 506 p
- 서용찬, 허미경, 김선영, 신재은, 박영훈, 김기동 (2008) Efficiency Evaluation of Organophosphorous pesticides Analysis by ASE pre-treatment Technique and its application to Vegetable Samples. 한국환경분석학회지 11(1):1-5
- 임은진, 이재영 (2004) 하수슬러지의 토양개량제 적용 시 유기인계농약의 흡착 능력에 관한 연구. 한국지하수토양환경학회지 9(1):95-103
- 조석호, 안대명, 이창한, 김성수, 안갑환 (2004) 폐 슬러지를 이용한 중금속 생체흡착의 흡착평형. 대한환경공학회 2004 춘계학술연구발표회 논문집, pp 1100-1103
- 최진영, 이성규, 양동범, 홍기훈, 신경훈 (2009) 2006년도 하계 유기인계 농약의 분포특성. 해양환경안전학회지 15(1):1-9
- 통계청 (2008) 농업통계조사. http://kosis.kr/nsp/abroad/abroad_01List.jsp?parentId=F. Accessed 15 May 2010
- 한국작물보호협회 (2010) 2010년 6월 농약생산출하 현황. [http://www.koreacpa.org/index3/data/up_file/data_board/June\(pro&forward\).pdf](http://www.koreacpa.org/index3/data/up_file/data_board/June(pro&forward).pdf). Accessed 16 August 2010
- Bergamaschi BA, Kuivila KM, Fram MS (1999) Pesticides Associate with Suspended Sediment in San Francisco Bay During the First Flush, December 1995, Proceedings of the Technical Meeting, Charleston, South Carolina, March, Contamination of hydrologic Systems and related ecosystems Vol. 2. pp 8-12
- Bocquené G, Roig A, Didier F (1997) Cholinesterase from the common Oyster (*Crassostrea gigas*): Evidence for the presence of a soluble acetylcholinesterase intensive to organophosphorous and carbamate inhibitors. Feder Europ Biochem Soc 407:261-266
- Chen JP, Pehkonen SO, Lau CC (2004) Phorate and Terbufos adsorption onto four tropical soils, Colloids and surfaces. A Physiochem Eng Aspects 240:55-61
- Choi JY, Yang DB, Ju HJ, Kim KT, Hong GH, Shin KH (2006) Distribution characteristics of organophosphorous pesticides in Asan Bay, Korea. J Kor Soc Mar Environ Eng 9(3):176-186
- Cooke MC, Shaw G, Collins CD (2004) Determination of solid-liquid partition coefficient (K_d) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soil. Environ Poll 132(3):541-552
- Dellali M, Gnassia-Barelli M, Roméo M, Aissa P (2001) The use of acetylcholinesterase activity in *Ruditapes decussates* and *Mytilus galloprovincialis* in the biomonitoring of Bizerta lagoon. Comp Biochem Physiol part C 130(2):227-235
- Galgani F, Bocquené G (2000) Molecular biomarkers of exposure of marine organisms to organophosphorus pesticides and carbamates. In: Lagadic L (ed.). Use of Biomarkers for Environmental Quality Assessment. Elsevier Science Publisher, pp 113-137
- Galo MA, Lawryk NJ (1991) Organic phosphorus pesticides. In: Hayes WJ Jr., Laws ER Jr. (eds) Handbook of Pesticide Toxicology. Academic Press, New York, NY, pp 5-3
- Howard PH (ed) (1991) Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. vol 3. Pesticides. Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp 5-13
- Johnson WW, Finley MT (1980) Handbook of Acute Toxicity of Chemicals to Fish and Aquatic Invertebrates. Resource Publication 137. U.S. Department of Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, DC, pp 5-17
- Kidd H, James DR (eds) (1991) The Agrochemicals Handbook, Third Edition. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, pp 5-14
- Leong KH, Tan LLB, Mustafa AM (2007) Contamination levels of selected organochlorine and organophosphate pesticides in the Selangor River, Malaysia between 2002 and 2003. Chemosphere 66:1153-1159
- Li DH, Dong M, Shim WJ, Hong SH, Oh JR, Yim UH, Jeung JH, Kanan N, Kim ES, Cho SR (2005) Seasonal and spatial distribution of nonylphenol and IBP in Seamanum Bay, Korea. Mar Poll Bull 51(8):966-974
- Li DH, Hong SH, Shim WJ, Park JK, Kim ES (2006) Spatial and Temporal Distribution of Organophosphorus

- Pesticides in Seawater from Saemangeum Area. *Ocean and Polar Res* **28**(3):331-337
- Ou SH (1985) Rice Disease. 2nd edition, Commonwealth Mycological Institute. Kew, Surrey, England, pp 109-200
- Pazou EYA, Boko M, Van Gestel CAM, Ahissou H, Laléyé P, Akpona S, Van Hattum B, Swart K, Van Straalen NM (2006) Organophochlorine and organophosphorous pesticide residues in the Ouémé River catchment in the Republic of Benin. *Environ Int* **32**:616-623
- Schubel JR, Cater HH (1984) The estuary as a filter for fine-grained suspended sediment in Kennedy, VS ed. *The estuary as a filter*, New York, NY, Academic, pp 81-105
- Tse H, Comba M, Alae M (2004) Method for the determination of organophosphate insecticides in water, sediment and biota. *Chemosphere* **54**:41-47
- U.S. EPA (1992) SW-846 Chapter One -- Quality Control. <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/chap1.pdf>. Accessed 15 May 2010
- U.S. EPA (2007) SW-846 Method 8141B. <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8141b.pdf>. Accessed 15 May 2010
- U.S. Public Health Service (1995) Hazardous Substance Data Bank. Washington, DC, pp 5-9
- Wilson PC, Foos JF (2006) Survey of carbamate and organophosphorous pesticide export from South Florida (USA) agricultural watershed: implications of sampling frequency on ecological risk estimation. *Environ Toxicol Chem*, Nov **25**(11):2847-2852
- Vrgzas Z, Vassiliou G, Alexoudis C, Papadopoulou-Mourkidou E (2009) Spatial and temporal distribution of pesticide residues in surface waters in northeastern Greece. *Wat Res* **43**:1-10
- Yu J, Li DH, Yang DB, Yang JS (2001) Distribution of Organophosphorus pesticides in some estuarine environments in Korea. *J Fish Sci Technol* **4**(4):201-207
- Yu J, Yang DB, Lee KW (2002) Distribution of Organophosphorus pesticides in Asan and Kyeonggi Bay, Korea., *J Kor Soc Mar Environ Eng* **5**(1):38-50
- Zhang Z, Hong H, Wang X, Lin J, Chen W, Xu L (2002) Determination and load of organophosphorous and organochlorine pesticides at water from Jiulong River estuary, China. *Mar Poll Bull* **45**(1):397-402

Received May 19, 2010

Revised Jul. 20, 2010

Accepted Aug. 25, 2010