

국내 농약제조용 chlorothalonil 원제 중 hexachlorobenzene 함량 조사

김정구* · 신옥철 · 이흥근¹ · 박승순 · 오경석 · 주진복 · 오병렬

농업과학기술원 농약안전성과, ¹농업과학기술원 식물영양과

요약 : 농약제조에 사용되는 chlorothalonil 원제 중 유해 부성분으로 규제하고 있는 hexachlorobenzene (HCB)의 함량을 조사하였다. 1996년부터 2000년까지 5년간에 걸쳐 3개 원제공급선으로부터 시료 32점을 발취하여 전자포획검출기(GLC/ECD)를 이용한 gas chromatography법으로 분석한 결과 HCB 함량은 최저 0.0036%부터 최고 0.0330%까지의 분포를 보였으며, 평균치는 0.0219%이었다. 발취시료 중에서 규제기준인 0.05%를 초과한 시료는 없었다. 또한 국내에서 1995년부터 1999년까지 5년간 chlorothalonil의 사용량을 기준하여 HCB의 농업환경 중에 투입된 양을 산출한 결과 연평균 약 77 kg이었다.(2000년 10월 23일 접수, 2000년 11월 27일 수리)

Key words : Pesticide, Chlorothalonil, Hexachlorobenzene, Hazardous impurity.

서론

Hexachlorobenzene(HCB)은 백색의 결정성 고체로서 1945년에 살균제로 개발되어 사용되었으나(정 등, 2000) 유해성 문제로 인하여 미국에서 1965년, 영국에서 1975년에 사용 중지되었다(USEPA, 1998; PSD, 1998; Worthing, 1997). 또한 과거에는 화약류 제조, 인조고무 제조에 쓰이기도 하였다(USEPA, 1998). 이 화합물은 유기염소화합물 제조시 부산물로 생성되거나 폐기물 소각시에 생성될 수도 있으며, 수중 침전물에서 발견되기도 한다(USEPA, 1998).

HCB는 농약제조용으로 사용되는 chlorothalonil(2,4,5,6-tetrachloro-1,3-benzenedicarbonitrile)의 합성과정중에서 생성되며, 이 chlorothalonil은 두 가지 방법으로 합성할 수 있다. 첫째 방법으로는 적당한 유기용매에 녹인 tetrachloroisophthalic acid chloride에 암모니아를 가하여 amide로 전환시킨 다음 탈수제와 반응시켜 얻는 방법(그림 1)과 두 번째 방법으로는 isophthalonitrile(IPN)을 출발물질로 하여 가열, 용융시킨 다음 촉매 존재하에 질소 및 염소 기체를 불어 넣어 염소화시키는 방법(그림 2)이 알려져 있다. 최근 산업적으로 chlorothalonil을 합성하는 공정은 두 번째 방법이 일반적인 것으로 알려져 있는데, HCB는 반응조건에 따라 nitrile기가 염소원자로 치환되어 생성된다.

HCB는 급성경구 및 경피 독성이 10,000 mg/kg 이상으로 강하지 않으나, 뼈, 신장, 혈구세포 및 면역체계를 손상시키며 유아사망률을 높일 수 있다. 또한 이 물질은 기형을 유발하고 간, 내분비계 및 신경계에 손상을 주며 발암가능성도 있는 것으로 알려져 있다. 이 물질의 인체내 유입경로는 유아는 모유, 태아는 모체의 혈액을 통하여 유입될 수 있고, 오염된 식품 및 공기를 섭취하거나 흡입함으로써 유입될 수도 있다(USEPA, 1998). 미국 EPA에서는 난분해성으로 생체내 축적되는 성질 및 독성이 강한 오염물질(persistent, bioaccumulative, toxic pollutant; PBT)을

보고하고 있는데, 이 PBT는 인체와 환경에 악영향을 끼치고, 특히 어린이와 태아에게 노출이 되었을 때에 유독하다고 알려져 있으며, 신경계, 생식 및 발생, 유전독성 등에 문제를 일으키는 발암성 물질이라고 말하고 있다.

이에 속하는 물질로는 수은, 다이옥신류(dioxins) 및 다

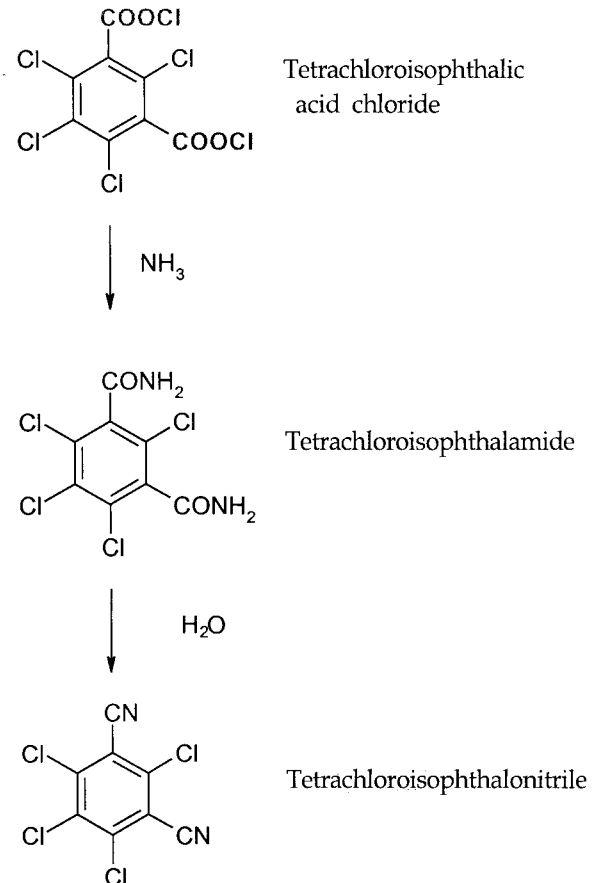


Fig. 1. Synthetic process of the fungicide chlorothalonil.

*연락처자

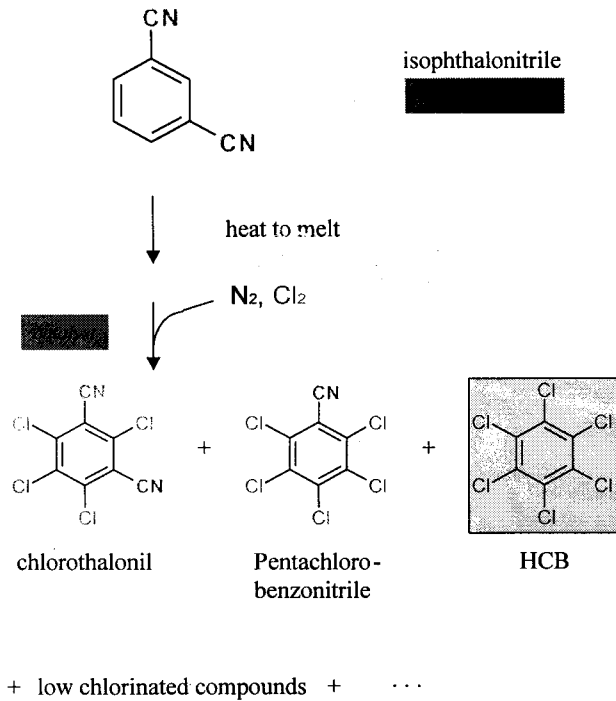


Fig. 2. Synthetic process of the fungicide chlorothalonil and a generation of HCB.

염소치환비페닐류(polychlorinated biphenyls; PCBs) 등이 알려져 있다. PBT의 일종인 HCB는 미국 EPA (1998)에서 규제 2 순위에 등재하였으며, EPA에서 분류한 PBT 규제 우선순위는 다음과 같다. ①Aldrin/dieldrin, ② HCB, ③ Octachlorostyrene, ④Benzo(a)pyrene, ⑤Alkyl-lead, ⑥ PCBs, ⑦Chlordane, ⑧Mercury 및 관련 화합물, ⑨ Dioxins 및 Furans, ⑩DDT, ⑪Mirex, ⑫Toxaphene. USEPA가 pentachloronitrobenzene (PCNB) 원제중 HCB

함량을 0.1% 이하로 규제함에 따라 국내에서도 국립자재검사소고시 제 92-5호로써 chlorothalonil 원제중 HCB 함량을 0.05% 이하로 규제하기 시작하였다(윤과 주, 1996).

한편 현재 국내에서 농약제조용으로 사용되는 있는 원제중 유해 부성분으로 분류되어 규제되는 것은 표 1에서 보는 바와 같이 HCB를 포함하여 6종이 있다(윤과 주, 1996). 따라서 본 조사에서는 농약제조에 사용되는 chlorothalonil 원제를 발취·분석하여 이 농약원제 내에 함유되어 있는 유해 부성분인 HCB의 함량이 국내 규제기준에 적합여부를 확인하기 위하여 실시하였다.

재료 및 방법

시료발취

농약제조에 사용하는 chlorothalonil 원제시료는 농약제 품을 제제하는 기업에서 발취하였다. 시료 발취수는 1996년 4점, 1997년 6점, 1998년 7점, 1999년 7점, 2000년 8점으로 총 32점이었으며, chlorothalonil 원제제조사별 발취수는 A사 4점, B사 25점, C사 3점이었다.

시료분석

HCB 분석은 chlorothalonil 원제를 0.02 g 내외로 정확히 칭량하여 50 ml 용 삼각플라스크에 넣고 acetone (잔류분석용, Merck, Germany) 25 ml를 부가하여 chlorothalonil을 완전히 녹인 후 여과하여 GC로 분석하였으며, HCB는 외표법(External standard method)으로 정량하였다.

이 때 사용된 GC는 HP 5890 series II를 사용하였으며, column은 HP-1 (내경 0.320 mm, film 두께 50 μm, 길이 30 m), 검출기는 전자포획검출기 (ECD)를 사용하였다. 분석조건은 주입구 온도 260℃, column 온도는 160℃에서 2℃/분씩 180℃까지 승온, 검출기 온도는 260℃이었으며, split ratio를 1:50, 질소 유속 1.0 ml/분이었다.

Table 1. Hazardous impurities and their regulations in technicals under Korean pesticide management law.

Hazardous impurity	Pesticide technical	Regulation level
Ethylene thiourea (ETU)	Mancozeb	≤0.5%
DDT and its analogues	Dicofol	≤0.1%
Hexachlorobenzene (HCB)	Chlorothalonil	≤0.05%
Perchloroethylene	Oxyfluorfen	≤200 ppm
Hydrazine	Maleic hydrazide	≤15 ppm
n-Nitroso-di-n-propylamine	Trifluralin	≤0.5 ppm

Table 2. Contents of hexachlorobenzene in chlorothalonil technicals collected from manufacturers in 1996 to 2000

Year	No. of samples	Contents (%) of hexachlorobenzene		
		Maximum	Minimum	Mean
1996	4	0.0284	0.0249	0.0259
1997	6	0.0300	0.0261	0.0288
1998	7	0.0330	0.0230	0.0279
1999	7	0.0243	0.0161	0.0219
2000	8	0.0260	0.0036	0.0090

결과 및 고찰

HCB의 분석 chromatogram

HCB의 표준품 및 시료를 분석한 결과 각 성분의 분리능은 양호하였으며, 머무름 시간은 5.4분이었다.

발취시료 조사분석

표 2에서 보는 바와 같이 1996년부터 2000년까지의 5년간 발취하여 분석한 시료 수는 32점이었으며, 발취된 chlorothalonil 중 HCB 함량은 평균, 최소 및 최대값이 각각 0.0219%, 0.0036% 및 0.0330%이었다. 따라서 모든 시료 중에서 HCB 함량은 국내 규제기준치인 0.05% 미만이었다.

Chlorothalonil 원재 공급선별 HCB 함량 조사

Chlorothalonil 원재공급선별로 HCB의 함량을 조사한 결과 표 3에서 보는 바와 같이 A사 (시료수 4점)는 시료 중 HCB 함량이 최소 0.0036%에서 최대 0.0161%, B사 (시료수 25점)는 최소 0.0089%에서 최대 0.0330%, C사 (시료수 3점)는 최소 0.0197%에서 최대 0.0216%가 검출되었다. B사의 경우 발취된 시료수는 비교적 많았으나, HCB 함량을 A사 및 C사와 단순 비교분석할 경우 이들의 시료수가 적어 통계적 의미있는 비교는 곤란하였으며, 평균치만으로 단순하게 비교하면 B사>C사>A사의 순으로 HCB 함량이 많았다.

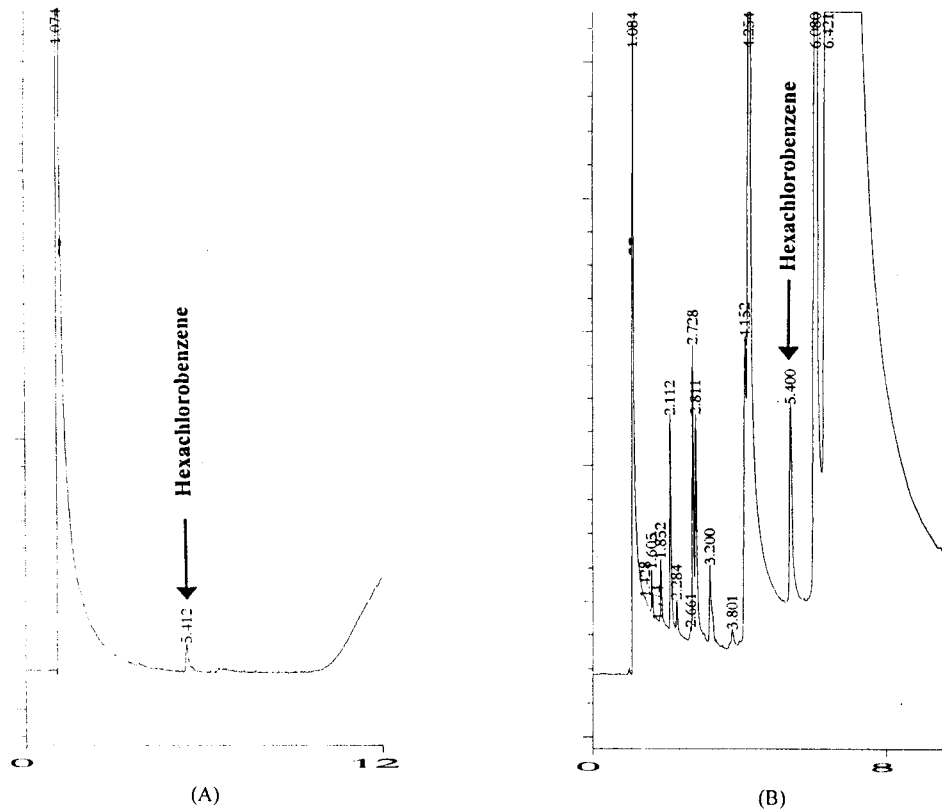


Fig. 3. Gas chromatograms of hexachlorobenzene standard (A) and hexachlorobenzene in chlorothalonil (B).

Table 3. Comparison of hexachlorobenzene contents in different sources of chlorothalonil technicals collected from 1996 to 2000

Year	Contents (%) of hexachlorobenzene											
	Source A			Source B			Source C					
	No. ^{a)}	Min.	Max.	Mean	No.	Min.	Max.	Mean	No.	Min.	Max.	Mean
1996	-	-	-	-	4	0.0249	0.0284	0.0259	-	-	-	-
1997	-	-	-	-	6	0.0190	0.0300	0.0259	-	-	-	-
1998	-	-	-	-	7	0.0230	0.0330	0.0278	-	-	-	-
1999	1	0.0161	0.0161	0.0161	3	0.0220	0.0243	0.0229	3	0.0150	0.0216	0.0188
2000	3	0.0036	0.0087	0.0058	5	0.0089	0.0188	0.0130	-	-	-	-

^{a)}Samples were collected from manufacturers.

Chlorothalonil 사용에 의한 HCB 부하량

표 2의 국내에서 사용된 chlorothalonil 원제량으로부터 HCB의 농업환경 중 부하량을 산출하면 다음과 같다. 국내에서 chlorothalonil 사용량을 연간 351 M/T, HCB 함량은 발취된 시료 분석값평균인 0.0219%라고 가정하여 계산할 경우 연간 국내 농업환경에 투하되는 HCB의 양은 약 77 kg으로 추산된다. 또한 chlorothalonil의 적용작물 (농약공업협회, 2000)의 1999년 재배면적은 약 302,000 ha이었으며, 이를 기준으로 1 ha (농약공업협회, 2000)에 투입되는 HCB의 양을 산출한 결과 약 0.26 g에 불과하였다.

한편 FAO에서는 1997년에 chlorothalonil 중 HCB 함량 규제기준을 종전 0.05%에서 0.03%로 강화하였으며 (FAO, 1997), 미국 EPA(1999)는 chlorothalonil 중 HCB 함량 규제기준을 2003년 1월 1일부터 40 ppm으로 강화 적용하기로 결정한 바 있다. 따라서 FAO 및 미국 EPA의 새로운 규제기준을 본 조사결과에 적용하면 시료 32점 중 1점이 강화된 FAO의 새로운 강화기준에 적합하지 않았으며, 새로이 신설될 미국 EPA 기준으로 볼 때는 현재 국내에서 사용되는 chlorothalonil의 합성공정의 개선이 불가피할 것으로 보인다. 그러므로 HCB 함량의 국내 기준 강화 여부는 chlorothalonil 사용량, 소비자의 섭취량 등을 고려하여야 하며, 또한 HCB의 안전성에 대한 재검토가 빠른 시일 내에 이루어져야 할 것으로 생각된다.

인용문헌

Agency for Toxic Substances and Disease Registry

(ATSDR) (1989) Toxicological Profile for Hexachlorobenzene, US Public Health service, US Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

FAO (1997) FAO Specifications for Plant Protection Products CHLOROTHALONIL (AGP:CP/354), p. 10.

Pesticide safety Directorate (PSD) (1998) The Registration Handbook, Appedix C1: Revoked and Severely Restricted Pesticides in the UK.

Sittig Marshall (1977) pp.111~112, Pesticides Process Encyclopedia, Noyes Data Corporation: Park Ridge.

Tomlin, C. D. S. (1997) The Pesticide Manual, 11th ed., British Crop Protection Council, pp.227~229, 672~674.

USEPA (1998) A Multimedia Strategy for Priority Persistent, Bioaccumulative, and Toxic (PBT) Pollutants : In Persistent, Bioaccumulative and Toxic Pollutants (PBT) Plenary Group and The USEPA Office Directors Multimedia and Pollution Prevention Forum.

USEPA (1999) R.E.D. FACTS: In Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7508C).

농약공업협회 (2000) 농약사용지침서, p. 184.

농약공업협회 (2000) 농약연보, pp.563~564.

윤채혁, 주진복 (1996) 농약의 품질관리와 분석, 분석과학 9(4):110A-124A.

정영호, 김장억, 김정환, 이영득, 임치환, 허장현 (2000) 최신농약학, p. 17, 시그마프레스.

Monitoring of hexachlorobenzene (HCB) contents as an impurity in different sources of chlorothalonil technical

Jeong-gu Kim*, Wook-Cheol Shin, Hong-Goun Lee, Seung-Soon Park, Kyeong-Seok Oh, Jin-Bok Joo, and Byung-Youl Oh (National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, 441-707, Korea)

Abstract : The contents of hexachlorobenzene (HCB), a hazardous impurity, in chlorothalonil were monitored through 1996 to 2000. The number of samples were 32 from three different sources. The contents determined by GLC/ECD were ranged from 0.0036% to 0.0330% with average content of 0.0219%. All the samples were recorded below 0.05%, which is the regulation standard of HCB in the technical. The total input of HCB in Korean agriculture was calculated to be approximately 77 kg a year.

*Corresponding author (FAX : +82-31-290-0521, E-mail : jgkim@rda.go.kr)