

## 신구저수지의 유기인계 농약 분포와 특성

홍성진 · 최진영<sup>1</sup> · 양동범<sup>1</sup> · 신경훈\*

(한양대학교 해양환경과학과, <sup>1</sup>한국해양연구원)

Distribution and Characteristics of Organophosphorous pesticides in Shingu Reservoir, Korea. Hong, Seong Jin, Jin Young Choi<sup>1</sup>, Dong Beom Yang<sup>1</sup> and Kyung Hoon Shin\* (Department of Environmental Marine Sciences, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea; <sup>1</sup>Korea Ocean Research & Development Institute, Ansan 425-600, Korea)

Characteristics of organophosphorus pesticides (OPs) distribution were investigated in Shingu Reservoir, as a shallow eutrophic agriculture reservoir in Korea. In August 2006, IBP, DDVP and dyfonate were detected in the water column of Singu Reservoir, ranging from 1340.7 to 16030.1 ng L<sup>-1</sup>, 58.7 to 127.6 ng L<sup>-1</sup> and N.D. to 20.3 ng L<sup>-1</sup>, respectively. However, in September 2006, mevinfos, ethoprosfos, phorate, chlorfenvinfos, and methidathion were also found in addition to IBP (202.5 ~ 213.2 ng L<sup>-1</sup>), DDVP (100.7 ~ 340.5 ng L<sup>-1</sup>) and dyfonate (N.D. ~ 25.0 ng L<sup>-1</sup>). Maximum concentrations of OPs were observed at the middle depth in August, which might be related with photo-oxidation. On the other hand, IBP and DDVP among the OPs were detected in suspended particles, suggesting the relatively active adsorption reactivity. The composition of OPs varied temporally on account of the influence of inflow water from its surrounding areas. In the present study, the observed OPs concentrations seem to be not acute toxic levels to aquatic organisms in Shingu Reservoir, considering the standard monitoring levels of U.S. Environmental Protection Agency and Japan Ministry of Environment.

**Key words :** organophosphorous pesticides, IBP, DDVP, Shingu Reservoir

### 서 론

농약은 농작물, 산림 등에 살균이나 살충의 목적으로 사용되고 그 중 일부는 바람과 강물에 의해 저수지, 강, 호수, 바다로 유출되어진다 (Ferrando *et al.*, 1992). 농약은 크게 유기인계 농약 (organophosphorus pesticides, OPs)과 유기염소계 농약 (organochlorine pesticides, OCs)으로 나누어지는데, 유기염소계 농약은 심각한 잔류성과 생체축적의 특성 때문에 우리나라를 포함한 여러 나라에서 사용을 금하고 있다. 반면에 유기인계 농약은

낮은 안정성으로 인해 빛이나 미생물에 의한 분해가 빨라 환경 내에 잔류시간이 짧고, 생물축적을 또한 낮다 (Manhan, 1979; Drapper and Crosby, 1984). 때문에 유기염소계 농약의 대안으로 간주되어 국내 뿐 아니라, 여러 나라에서 점차 사용량이 증가하는 추세이다 (Tse *et al.*, 2004).

하지만 과도한 유기인계 농약의 사용으로 인한 수생태계로의 유입은 서식 생물에 아세틸콜린 (acetylcholine)을 분해하는 콜린에스테라아제 (cholinesterase, ChE)와 결합하여 그 작용을 저해하므로 아세틸콜린 (AChE)의 축적을 가져와 신경장애를 가져오는 등의 급성독성을 나타

\* Corresponding author: Tel: 031) 400-5536, Fax: 031) 416-6173, E-mail: shinkh@hanyang.ac.kr

낼 수 있으며 (Key and Fulton, 1993; Davi and Davis, 1998), 유기인계농약의 만성적인 노출은 인간의 생식 염색체 (Human sperm chromatin structure)의 변형을 초래하여 디엔에이 (DNA)의 붕괴를 일으키며 지각능력의 감소 및 기형, 발육부진을 유발한다고 한다 (Sanchez-Pena *et al.*, 2004). 또한 유기인계 농약의 광분해와 미생물 분해로 인한 중간 산물은 원래의 화합물 보다 더 독성을 나타내는 경우가 있으므로 (Evgenidou *et al.*, 2006), 유기인계 농약이 낮게 검출되었다고 하더라도 서식 생물에 영향을 미칠 가능성이 있다.

유기인계 농약에 대한 국내의 연구는 일부 연안 해역에서 농도 분포와 생물에 미치는 독성에 대해 진행되어 왔다. Jeon and Yang (1990)이 순천만에서, Park (1995)이 광양만에서, Yu *et al.* (2001)이 군산, 사천, 당항에서, 최동 (2006)이 아산만에서 그리고 Li *et al.* (2005)이 새만금 지역에서 유기인계 농약의 잔류 농도 분포에 대해서 연구한 바 있다. 하지만 농업용저수지의 잔류 유기인계 농약과 저수지에 서식하는 생물에 대한 영향에 대해서는 아직 많은 연구 보고가 되어있지 않은 실정이다.

본 연구는 농업용 관개 용수로 이용되는 우리나라의 전형적인 얕은 부영양 저수지인 신구저수지에서 저수지와 유입수로에서의 유기인계 농약의 분포 특성을 파악해 보고 수질 환경 기준과 비교해 봄으로서 유기인계 농약이 저수지에 서식하는 생물과 수질 환경에 어떤 영향을

미칠 수 있는지에 대해 알아보았다.

## 재료 및 방법

### 1. 조사 지역

신구저수지는 충청남도 보령시 주안면에 위치하는 소규모(수표면적 0.1 km<sup>2</sup>, 최대 수심 7.0 m, 유역 면적 2.55 km<sup>2</sup>)농업용 저수지로 국내의 전형적인 얕은 부영양 저수지이다 (농업기반공사, 2001; 김과 황, 2004). 시료 채취 정점은 Fig. 1과 같고, 2006년 8월 7일과 9월 14일에 저수지 내와 유입수로에서 시료를 채집하였다.

### 2. 분석 방법

유기인계 농약 분석을 위한 시료는 무인세제로 세척된 4 L의 갈색 유리병을 사용하였으며 채집 후 바로 냉장 보관하여 일주일 내에 모두 분석하였다. 유기인계 농약 분석 방법은 Tolosa *et al.* (1996)의 방법을 응용하여 사용하였다.

채집한 시료를 GF/F 여과지 (Glass micro fiber, Whatman)로 여과하여 용존 태와 입자에 흡착한 유기인계 농약을 따로 분리하여 실험하였으며, 용존태는 1 L의 샘플을 분액깔때기에 담고 내부 표준물질로 250 ng의 triph-

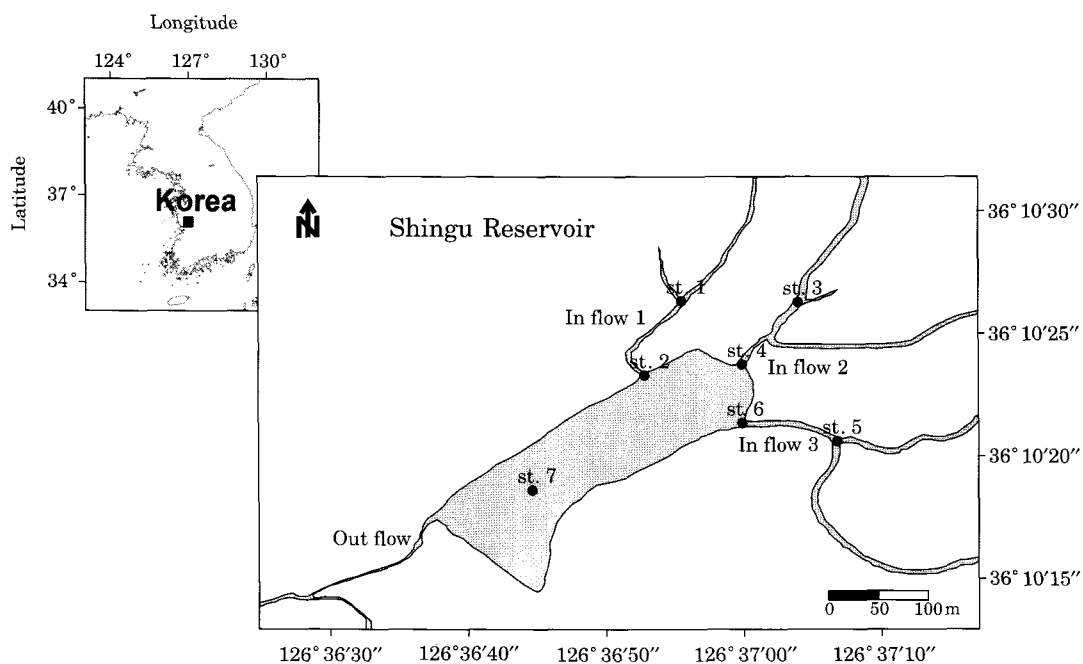
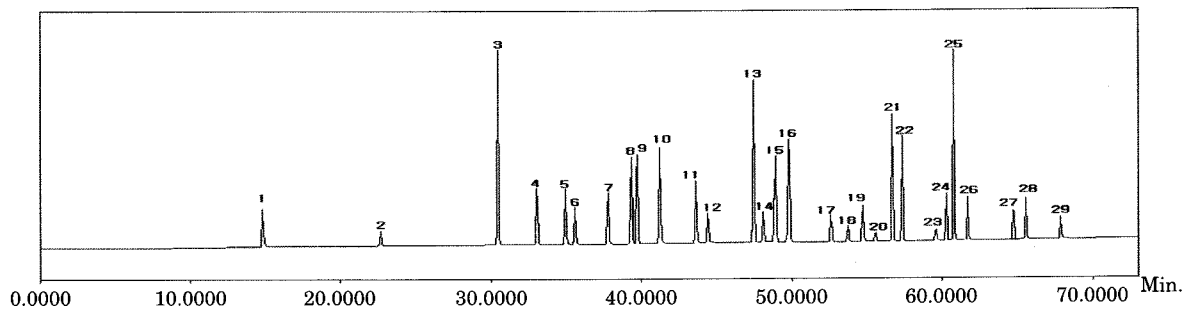


Fig. 1. Sampling site in Shingu Reservoir, Korea.

**Table 1.** GC-NPD operating conditions for OPs.

Hewlett-Packard HP 5890 Series II Instrument Gaschromatograph, Nitrogen Phosphorus Detector	
Column	HP-5 (Crosslinked, 5% PH ME Siloxane, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm film)
Carrier gases	He (30 mL min. <sup>-1</sup> ), Air (115 mL min. <sup>-1</sup> ), H <sub>2</sub> (34 mL min. <sup>-1</sup> )
Injection	Automatic Liquid Sampler (HP 6890 Series Injector), volumes 2 μL
Injection mode	Splitless
Injection port temp.	250°C
Detector temp.	300°C
Temperature program	70°C (3 min.); 150°C (3°C min. <sup>-1</sup> ); hold 5 min.; 180°C (2°C min. <sup>-1</sup> ); hold 2 min., 280°C (5°C min. <sup>-1</sup> ); hold 2 min.



**Fig. 2.** Chromatogram of OPs standard. 1. DDVP, 2. Mevinphos, 3. Ethoprophos, 4. Phorate, 5. Demeton, 6. Sulfotep, 7. Dyfonate, 8. Disulfoton, 9. Diazinon, 10. IBP, 11. Parathion-methyl, 12. Fenitrothion, 13. Pirimiphos-methyl, 14. Malathion, 15. Parathion, 16. Trichloronate, 17. Fenthion, 18. Chlorfenvinphos, 19. Methidathion, 20. Tokuthion, 21. Merphos, 22. Fenamiphos, 23. Stirofos, 24. Ethion, 25. Fensulfothion, 26. Carbofenthion, 27. EPN, 28. Azynphos-methyl, 29. Azynphos-ethyl.

enylphosphate를 넣은 뒤 60 mL의 dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Merck, Germany)으로 추출하여 유기층만 따로 분리하였다. 두 번 더 추출과정을 거쳐 분리된 시료를 anhydrous sodium sulphate가 1~2 cm로 채워진 컬럼을 통과시켜 수분을 제거한 뒤 회전식 증발기 (rotary evaporator)로 3~5 mL까지 농축하여 hexane으로 치환하였다. 최종적으로 질소 가스로 250 μL로 농축하여 GC-NPD (Gas Chromatography-Nitrogen Phosphorus Detector, Hewlett-Packard 5890 Series II plus)로 정량하였다.

입자에 흡착한 유기인계 농약은 50 mL 테플론 튜브에 여과지와 내부 표준물질로 250 ng의 triphenylphosphate를 넣은 뒤 30 mL의 dichloromethane으로 추출하였다. 20분간 초음파 세척기 (sonicator, Powersonic 420, Hwashin)에서 추출을 하고 10분 이상 흔들어 추출하였으며 이 과정을 두 번 더 반복하였다. 그 다음에 5 mg의 Florisil® (60~100 mesh, Ridel Co.)과 anhydrous sodium sulphate, 그리고 GF/F 여과지가 채워진 컬럼을 통과시켜 잔류 수분과 입자를 제거시킨 후 최종적으로 질소 가스

로 250 μL로 농축하여 GC-NPD로 정량하였다.

GC-NPD의 분석조건은 Table 1에 나타내었고, 표준물질의 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다. 분석 방법의 신뢰성을 검증하기 위해서 16종의 유기인계 농약의 표준물질 (OPP-8140JM, ChemService)을 인공 해수에 첨가하여 회수율을 구하였다. 5회의 반복실험 결과 구한 회수율은 DDVP가 88.68%, mevinphos는 78.36%, diazinon이 98.36%, parathion-methyl이 104.77%, 그리고 azinphos-methyl은 86.31%였고, 검출한계는 IBP가 1.8 ng L<sup>-1</sup>, DDVP가 0.58 ng L<sup>-1</sup> 그리고 chlorpyrifos가 1.06 ng L<sup>-1</sup>였다.

## 결과 및 고찰

신구저수지는 강우량에 따라 수심의 변동이 큰 지역이다. 2006년 8월 7일의 저수지 수심은 약 5 m였으며, 9월 14일의 저수지 수심은 약 2.5 m였다. 또한 Fig. 3에서 불

수 있는 것처럼 8월 7일은 표층과 저층간에 수온의 차이가 10°C 가량 차이가 나는 강한 성층을 이루는 환경이었다. pH도 표층에서 2m까지는 8.7~8.8로 거의 일정하였으나 그 아래층에서는 급격히 감소하였다. 9월 14일은 수심이 2.5m로 얕아 표층과 저층의 수온 차이가 거의 없는 혼합이 잘 되는 환경이었다.

신규 저수지 내와 유입 수로에서의 잔류 유기인계 농약 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 8월에는 DDVP (IUPAC: 2, 2-dichlorovinyl-dimethyl-phosphate)와 IBP (IUPAC: S-benzyl-O, O-di-isopropyl-phosphorothioate)가 주로 나타났고, 약간의 dyfonate (IUPAC: O-Ethyl-S-

phenyl ethylphosphorothioate)와 parathion-methyl (IUPAC: O, O-dimethyl-O-(4-nitrophenyl) phosphorothioate)이 검출되었다.

9월에는 DDVP, dyfonate, 그리고 IBP 뿐만 아니라 mevinfos (IUPAC: 2-methoxycarbonyl-1-methylvinyl dimethyl phosphate), ethoprophos (IUPAC: O-ethyl S,S-dipropyl phosphorodithioate), phorate (IUPAC: O,O-diethyl S-ethylthiomethyl phosphorodithioate), chlorfenvinfos (IUPAC: 2, 4-dichloro-1-(2-chloro-1-diethoxyphosphoryloxy-eyhenyl)-benzene), 그리고 methidathion

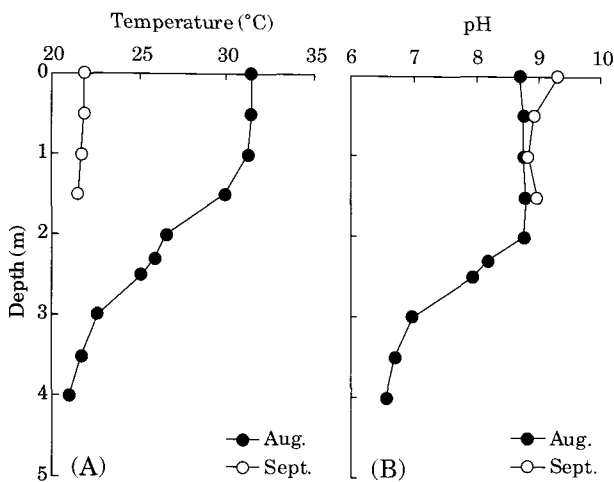


Fig. 3. Vertical profiles of (A) Temperature and (B) pH in Shingu Reservoir.

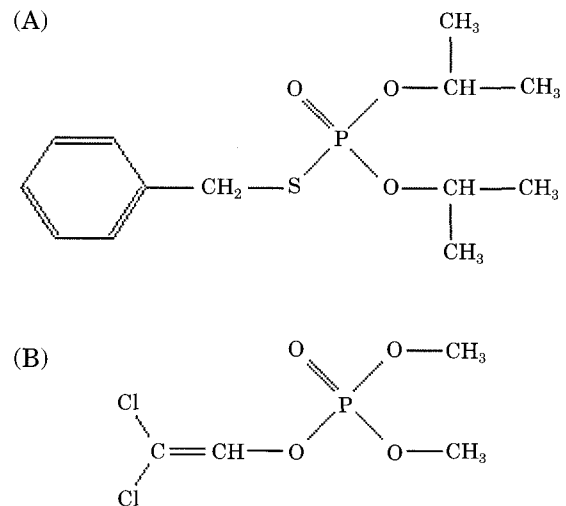


Fig. 4. Chemical structures of (A) IBP and (B) DDVP of organophosphorous pesticides.

Table 2. Concentration of dissolved OPs in Shingu Reservoir (ng L<sup>-1</sup>).

Pesticides (August, 2006)	st. 1	st. 2	st. 3	st. 7		
	Inflow1_upper	Inflow1_lower	Inflow2_upper	Shingu_0 m	Shingu_2 m	Shingu_4 m
DDVP	207.6	118.3	72.6	58.7	127.6	81.0
Dyfonate	N.D.	10.8	N.D.	N.D.	20.3	N.D.
IBP	48691.4	45638.5	12002.9	6989.9	16030.1	1340.7
Parathion-methyl	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	41.9	22.2
Pesticides (September, 2006)	st. 3	st. 4	st. 5	st. 6	st. 7	
	Inflow2_upper	Inflow2_lower	Inflow3_upper	Inflow3_lower	Shingu_0 m	Shingu_2 m
DDVP	13.4	181.3	3.5	26.4	100.7	340.5
Mevinphos	29.0	15.4	16.7	22.3	20.0	N.D.
Ethoprophos	N.D.	16.3	N.D.	N.D.	N.D.	1.6
Phorate	N.D.	N.D.	3.3	27.4	N.D.	N.D.
Dyfonate	21.1	31.0	N.D.	N.D.	25.0	N.D.
IBP	788.7	369.5	541.5	373.6	202.5	213.2
Chlorfenvinfos	91.1	30.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Methidathion	N.D.	16.9	392.7	199.3	18.9	17.9

N.D.: Not detected

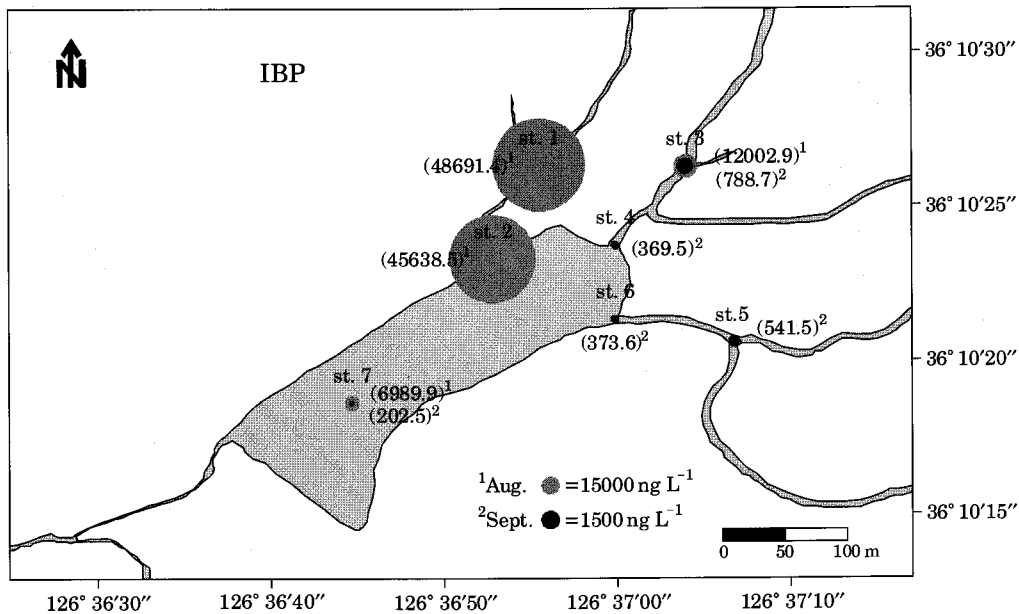


Fig. 5. Spatial distribution of dissolved IBP in Shingu Reservoir.

(IUPAC: S-2, 3-dihydro-5-methoxy-2-oxo-1, 3, 4-thiadiazol-3-ylmethyl O, O-dimethyl phosphorodithioate)도 검출되었다.

1. IBP

IBP는 Kitazin P, Iprobenfos라고도 하며 구조식은 Fig. 4의 (A)와 같다. IBP는 국내에서 많이 사용하는 농약으로 살균제의 한 종류이고 벼의 잎이 말라 죽는 도열병의 예방과 치료제로 많이 쓰이며, 장마 이후 세균의 번식을 막기 위해 많이 사용한다. 신구 저수지와 유입수로에서의 IBP분석결과 2006년 8월에는 유입수로 1과 유입수로 2에서 12002.9~48691.4 ng L<sup>-1</sup>의 농도 범위를 나타내었으며, 저수지 내에서는 0, 2, 4m에서 각각 6989.9 ng L<sup>-1</sup>, 16030.1 ng L<sup>-1</sup>, 1340.7 ng L<sup>-1</sup>의 농도를 나타내었다.

9월에는 유입수로 2와 유입수로 3에서 369.5~788.7 ng L<sup>-1</sup>의 농도를 나타내었고, 저수지 내에서는 0, 2m에서 각각 202.5 ng L<sup>-1</sup>, 213.2 ng L<sup>-1</sup>의 농도를 나타내었으며, 8월에 비해 훨씬 낮은 농도를 나타내었다(Fig. 5). 8월과 9월의 유입수로 내 농도의 차이는 계절에 따른 사용량의 차이로 8월에는 도열병 방제를 위해 IBP를 집중적으로 사용하기 때문이라고 보인다. 또한 유입수로에서의 높은 농도는 저수지 내로 유입되면서 물리적인 희석 효과와 화학적, 생물학적인 분해에 의해 낮아지는 것으로 사료된다. 입자에 흡착한 IBP는 저수지 내의 0, 2, 4m에서 각각 95.4 ng L<sup>-1</sup>, 337.9 ng L<sup>-1</sup>, 23.8 ng L<sup>-1</sup>의 농도를

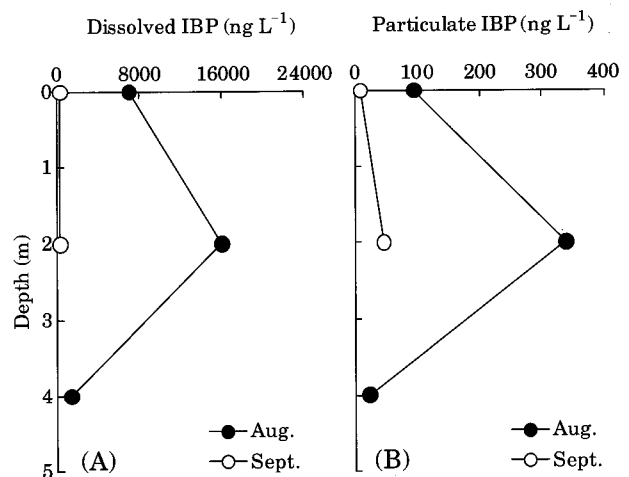


Fig. 6. Vertical profiles of (A) dissolved IBP and (B) particulate IBP in Shingu Reservoir.

나타내었다(Table 3).

8월의 저수지 내 용존 형태의 IBP의 수직 분포(Fig. 6 (A))와 입자에 흡착한 IBP의 수직 분포(Fig. 6(B))를 보면 중층에서 최대 값을 나타내는 유사한 분포 경향을 보이는데, 이는 표층에서 광분해에 의해 유기인계 농약이 활발하게 분해되기 때문으로 보인다. 또한 강한 성층의 효과에 의해 저층으로의 혼합이 잘 이루어지지 않기 때문에 중층에서 높은 농도를 나타내는 것으로 사료된다. 반면에 혼합이 잘되는 환경이었던 9월에는 수직적으로

큰 차이가 없었다.

박 등(1998)에 의하면, IBP의 반감기는 4.0~5.7일 이며, 고온 일수록(35°C) 가수분해가 활발히 일어나고, pH가 낮을수록(4 이하) 광분해가 촉진된다고 하였다. pH와 수온의 변화와 IBP 농도 분포를 비교하면, 신구저수지의 IBP의 분해는 주로 광분해와 미생물의 분해에 의한 것으로 보인다. IBP는 잉어에 대한 LC<sub>50</sub>은 5.1 mg L<sup>-1</sup>로 알려져 있고(Worthing, 1979), 물벼룩에 대한 LC<sub>50</sub>은 2.3 mg L<sup>-1</sup>라고 보고되었다(한국작물보호협회, 2000). 또한 IBP는 생물체에 대한 독성이 높지 않은 저독성 살균제로 본 연구에서 검출된 농도는 서식 생물에 급성독성을 가져올 만한 수치는 아닌 것으로 볼 수 있다.

이번 실험의 결과를 일본 환경청(www.env.go.jp)에서 지정한 수질환경기준 감시필요항목(IBP: 8000 ng L<sup>-1</sup>)과

비교하였을때, IBP 농도는 8월에 중층(16030.1 ng L<sup>-1</sup>)에서 기준치를 약 2배 초과하는 높은 농도를 나타내었고, 9월(202.5~213.2 ng L<sup>-1</sup>)에는 기준치에 미치지 못하였다. 우리나라는 아직 수 환경 내 유기인계 농약의 각각의 화합물에 대한 수질환경기준이 따로 지정되어있지 않은 실정이며, 다만 환경부(www.me.go.kr)에서 지정한 수질 및 수 생태계 환경기준에서 사람의 건강보호기준으로 유기인 화합물 항목에 대해 검출되어서는 안됨(검출한계 0.0005 ng L<sup>-1</sup>)으로 되어있다.

2. DDVP

DDVP는 dichlorvos라고도 하며 구조식은 Fig. 4의(B)와 같다. DDVP는 잔류성이 짧아(반감기 4일) 방역용으로 쓰이고 적용범위가 넓으며 파리, 야도충, 진디 따위를

Table 3. Concentration of OPs adsorbed onto particles in Shingu Reservoir (ng L<sup>-1</sup>).

Pesticides (August, 2006)	st. 1	st. 2	st. 3		st. 7	
	Inflow1_upper	Inflow1_lower	Inflow2_upper	Shingu_0 m	Shingu_2 m	Shingu_4 m
DDVP	12.9	20.7	7.5	9.9	69.3	37.0
IBP	N.D.	1021.9	9.3	95.4	337.9	23.8
Pesticides (September, 2006)	st. 3	st. 4	st. 5	st. 6	st. 7	
	Inflow2_upper	Inflow2_lower	Inflow3_upper	Inflow3_lower	Shingu_0 m	Shingu_2 m
DDVP	3.0	N.D.	N.D.	3.6	8.1	40.9
IBP	N.D.	N.D.	N.D.	5.6	9.4	47.2

N.D.: Not detected

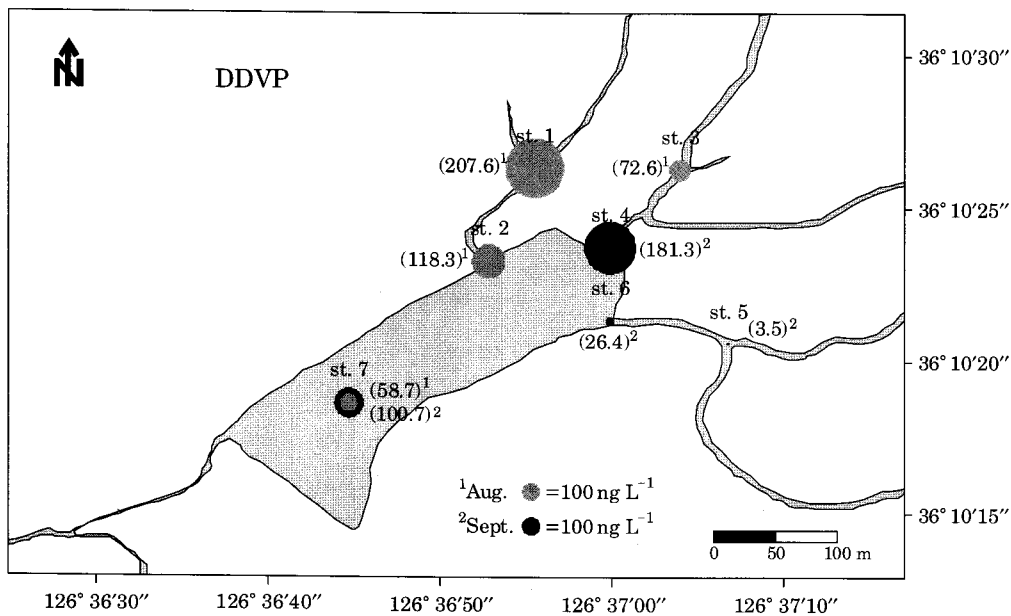


Fig. 7. Spatial distribution of dissolved DDVP in Shingu Reservoir.

죽이는데 특히 효과가 있는 살충제이다(Wauchope *et al.*, 1993).

DDVP 분석결과 2006년 8월에는 유입수로 1과 유입수로 2에서 72.6~207.6 ng L<sup>-1</sup>의 농도 범위를 나타내었으며, 저수지 내에서는 0, 2, 4m에서 각각 58.7 ng L<sup>-1</sup>, 127.6 ng L<sup>-1</sup>, 81.0 ng L<sup>-1</sup>의 농도를 나타내었다. 9월에는 유입수로 2와 유입수로 3에서 3.5~181.3 ng L<sup>-1</sup>의 농도 범위를 나타내었고, 저수지 내에서는 0, 2m에서 각각 100.7 ng L<sup>-1</sup>, 340.5 ng L<sup>-1</sup>의 농도로 8월과 비교하였을 때 비슷하거나 약간 높은 경향을 보였다(Fig. 7). 이는 DDVP가 발작물에 주로 사용되어 9월에도 사용량이 크게 달라지지 않기 때문으로 보인다. DDVP의 분포 또한 IBP와 마찬가지로 유입수로를 통해 저수지 내로 유입되는 것으로 나타나고 있으며, 희석과 분해에 의해 유입되면서 농도가 감소하는 것으로 보인다. 용존성 DDVP와 입자성 DDVP의 수직 분포는 중층에서 최대를 나타내었으며 IBP와 비슷한 경향을 보였다. 이는 IBP와 마찬가지로 표층에서의 활발한 광분해와 성층에 의해 혼합이 잘되지 않기 때문으로 볼 수 있다(Fig. 8).

DDVP의 blood clam (*Anadara granosa*)에 대한 DDVP의 96시간 LC<sub>50</sub> 값은 1.79 mg L<sup>-1</sup>로 알려져 있고(Bharathi, 1994), bluegill은 0.9 mg L<sup>-1</sup>, sand shrimp는 0.004 mg L<sup>-1</sup>이며, 어류체내의 생물 농축은 나타나지 않는 것으로 보고되고 있다(Howard, 1991). DDVP는 EPA (U.S. Environmental Protection Agency)에서 지정한 I급의 고독성에 해당하는 농약이지만 이번 연구에서 나온 수치는 저수지 내 생물에 급성독성을 일으킬 만한 농도는 아닌 것으로 나타났다.

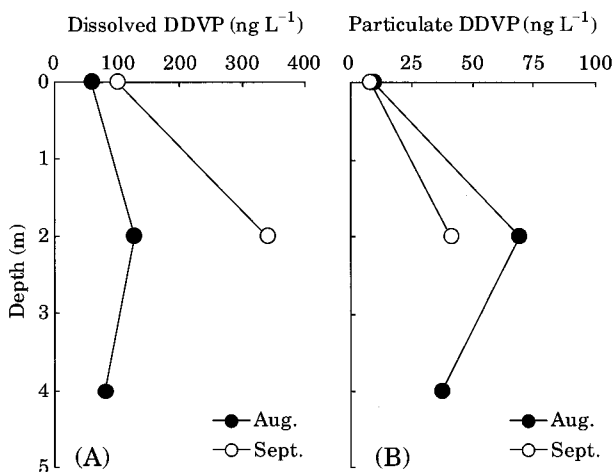


Fig. 8. Vertical profiles of (A) dissolved DDVP and (B) particulate DDVP in Shingu Reservoir.

이번 실험의 결과를 일본 환경청(www.env.go.jp)에서 지정한 수질환경기준 감시필요항목(DDVP: 8000 ng L<sup>-1</sup>)과 비교하였을 때, DDVP 농도는 8월(58.7~127.6 ng L<sup>-1</sup>)과 9월(100.7~340.5 ng L<sup>-1</sup>)에 모두 기준치보다 낮은 농도를 나타내었다.

### 3. 기타 유기인계농약

IBP와 DDVP 이외에도 EPA에서 지정한 I급의 강한 독성을 가진 살충제로 쓰이는 dyfonate는 유입수로와 저수지 내에서 8월과 9월에 각각 N.D.~20.3 ng L<sup>-1</sup>, N.D.~31.0 ng L<sup>-1</sup>의 농도가 검출되었다. 역시 독성 등급 I급의 parathion-methyl은 8월에 저수지 내에서 N.D.~41.9 ng L<sup>-1</sup>의 농도로 검출되었고, 9월에는 검출되지 않았다. 그 외의 mevinfos, ethoprophos, phorate, chlorfenvinfos, methidathion은 유입수로와 저수지에서 8월에는 검출되지 않았지만 9월에 다양하게 검출되었다(Table 2). 특히 mevinfos (N.D.~29.0 ng L<sup>-1</sup>), ethoprophos (N.D.~16.3 ng L<sup>-1</sup>), methidation (N.D.~392.7 ng L<sup>-1</sup>)은 9월에 유입수로와 저수지 내에서 일부 검출되었고, chlorfenvinfos (N.D.~91.1 ng L<sup>-1</sup>)와 phorate (N.D.~27.4 ng L<sup>-1</sup>)는 유입수로에서 검출되었지만 저수지 내에서는 검출되지 않았다. 8월과 9월에 검출된 유기인계 농약의 종류와 농도의 차이는 월별 사용량의 차이로 사료된다. Dyfonate, mevinfos, phorate 그리고 methidathion의 bluegill에 대한 96시간 LC<sub>50</sub>은 각각 0.028~44 mg L<sup>-1</sup>, 0.022 mg L<sup>-1</sup>, 2~13 µg L<sup>-1</sup>, 그리고 2~9 µg L<sup>-1</sup>으로 알려져 있다. 그리고 rainbow trout에 대한 96시간 LC<sub>50</sub>은 각각 0.05~44 mg L<sup>-1</sup>, 0.012 mg L<sup>-1</sup>, 2~13 µg L<sup>-1</sup>, 10~14 µg L<sup>-1</sup>로 보고된 바 있다(Johnson and Finley, 1980; Mayer and Ellersieck, 1986; Kidd and James, 1991). 따라서 이번 연구에서 검출된 Dyfonate, mevinfos, phorate 그리고 methidathion은 기존 연구결과와 비교하였을 때 수중생물에 급성독성을 줄만한 수치는 아닌 것으로 볼 수 있다.

### 4. 유기인계 농약의 거동

유기인계 농약이 수 환경 내로 유입되면 먼저 물리적 희석과정을 거치게 되고 여러 경로를 통해 분해 또는 수층으로부터 제거된다. 주요과정으로 수화작용(hydrolysis), 광산화(photo-oxidation), 입자에 흡착(adsorption), 그리고 미생물에 의한 분해(microbial degradation) 등이 있다(Zamy *et al.*, 2004; Baldwin *et al.*, 2005; Heath, 2005).

위와 같은 경로를 통해 유기인계 농약은 여러 중간 생

성분의 단계를 거쳐 최종적으로 인산염, 황산염, 질산염 등의 무기 형태로 된다. Evgenidou *et al.* (2006)은 DDVP가 TiO<sub>2</sub> 광촉매 조건하에서 분해될 때 본래의 화합물보다 중간 생성물이 더 독성이 있는 경우도 있다고 강조하였고, 여러 가지의 농약들이 동시에 생물에 작용한다면 그 시너지 효과가 있을 수도 있다고 하였다.

이번 연구에서 검출된 여러 가지의 유기인계 농약은 기존 연구 결과들과 비교해 보았을 때 서식생물에 급성 독성을 일으킬만한 높은 농도는 아니었지만 여러 분해 경로에 의해 분해가 진행 중일 가능성이 있다. 따라서 본래의 유기인계 농약 화합물이 낮게 검출되었다고 해서 서식생물에 영향을 주지 않는다고 단정하기에는 무리가 있으며, 중간생성물과 독성 그리고 시너지 효과에 대한 상세한 연구가 필요하다고 본다. 그리고 유기인계 농약이 완전히 분해되어서 생물에 더 이상 독성을 나타내지 않는다고 하여도 그 최종 산물로 인산염이나 질산염의 영양염류가 생성되며, 그러한 유기인계 농약 기원의 영양염류가 저수지 내로 많은 양이 유입된다면, 부영양화에 기여할 가능성이 있다.

적 요

농업용 관개용수로 이용되는 우리나라의 전형적인 얇은 부영양 저수지인 신구 저수지에서 잔류 유기인계 농약의 분포 특성에 대해 연구하였다. 29종의 유기인계 농약에 대해 분석한 결과 저수지 내 잔류 농약은 8월에 IBP (1340.7~16030.1 ng L<sup>-1</sup>), DDVP (58.7~127.6 ng L<sup>-1</sup>), dyfonate (N.D.~20.3 ng L<sup>-1</sup>) 그리고 parathion-methyl (N.D.~41.9 ng L<sup>-1</sup>)이 주로 검출되었고, 9월에는 IBP (202.5~213.2 ng L<sup>-1</sup>), DDVP (100.7~340.5 ng L<sup>-1</sup>), dyfonate (N.D.~25.0 ng L<sup>-1</sup>) 뿐만 아니라 mevinfos, ethoprofos, phorate, chlorfenvinfos 그리고 methidathion이 검출되었다. 저수지 내 유기인계 농약의 수직 분포는 중층에서 최대를 보이는 것으로 나타났으며 이는 표층의 활발한 광분해와 성층에 의한 것으로 보인다. 입자에 흡착하여 존재하는 농약으로는 IBP와 DDVP가 있었으며 저수지 내 수직 분포는 표층보다 저층에 높은 값을 나타내었다. 그 이유는 유입된 농약이 입자에 흡착하여 침강하였기 때문으로 볼 수 있다. 8월과 9월의 잔류 유기인계 농약의 종류와 농도의 차이는 월별 사용량의 차이로 사료되며 검출된 농도는 기존 연구 결과에 비추어 보았을 때 수중 생물에 급성독성을 주는 수준은 아니었지만 일본의 수질환경기준 감시 필요항목을 일부 초과하는 값을

보여 수중 생물에 영향을 미칠 가능성이 있으므로 향후 보다 많은 연구가 필요하다고 본다. 또한 이번 연구에서 나타난 유기인계 농약에는 소량이지만 EPA에서 지정한 I급의 강한 독성을 가진 살충제 (dyfonate, parathion-methyl, mevinfos, phorate, chlorfenvinfos, methidathion)가 검출되었고, 유기인계 농약의 특징인 불안정성에 의해 광분해 및 미생물 분해를 통해 이미 분해가 진행 중이어서 본래의 유기인 화합물이 검출되지 않았을 가능성이 있다. 그리고 유기인계 농약이 완전히 분해되어 생성된 유기인계 농약 기원의 영양염류가 저수지 내로 많은 양이 유입된다면, 부영양화에 기여할 가능성이 있다. 따라서 농업용 저수지에서 유기인계 농약의 농도 분포는 물론이고 중간 생성물과 그 독성, 광분해 및 미생물 분해의 메커니즘, 그리고 최종 산물에 대한 연구가 필요하다.

사 사

이 논문은 농림부의 핵심전략과제인 “생물조절(먹이연쇄)을 통한 농업용저수지 수질관리 기법개발(3060093)”과 한양대학교 과학기술분야 특별 교비장학생 지원으로 수행되었습니다.

인 용 문 헌

김호섭, 황순진. 2004. 얇은 부영양 저수지의 육수학적 특성-계절에 따른 수질 변화. *육수지* 37(2): 180-192.  
 농업기반공사. 2001. 농업용수 수질측정망 조사 보고서.  
 박병준, 최주현, 이병무, 임진재, 김찬섭, 박경훈. 1998. 몇 가지 수중 환경요인에 의한 iprobenfos, isoprothiolane 및 diazinon의 분해속도. *한국농약과학회지* 2(2): 39-44.  
 일본 환경청. 수질환경기준. <www.env.go.jp>  
 최진영, 양동범, 주효정, 김경태, 홍기훈, 신경훈. 2006. 아산만 해역의 유기인계 농약 분포 특성. *한국해양환경공학회지* 9(3): 176-186.  
 한국작물보호협회. 2000. 농약정보센터 (Crop Protection Information Center). <www.koreacpa.org>  
 환경부. 수질 및 수 생태계 환경기준. <www.me.go.kr>  
 Baldwin, D.S., J.A. Howitt and J.K. Beattie. 2005. Abiotic degradation of organic phosphorus compounds in the environment. CAB International 2005. *Organic Phosphorus in the Environment* 75-88.  
 Bharathi, C.H. 1994. Toxicity of insecticides and effects on the behavior of the blood clam *Anadara granosa*. *Water,*



- Air and Soil Pollution*, **75**: 87-91.
- Davi, P.R. and S.W. Davis. 1998. Role of beta-naphthoflavone in the acute toxicity of chlorpyrifos in channel catfish. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **60**: 335-339.
- Drapper, W.H. and D.G. Crosby. 1984. Solar Photo-oxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide. *J. Agric. Food Chem.* **32**: 231-237.
- Edward, G.P., A.H. Molof and R.W. Schneeman. 1965. Determination of orthophosphate in fresh and saline water. *J. Amer. Water Works Assoc.* **57**: 917.
- Evgenidou, E., I. Konstantinou, K. Fytianos and T. Albanis. 2006. Study of the removal of dichlorvos and dimethoate in a titanium dioxide mediated photocatalytic process through the examination of intermediates and the reaction mechanism. *J. Haz. Mat.* **137**: 1056-1064.
- Ferrando, M.D., A. Aiarcon, A. Fernandez-Casalderrey, M. Gamon and E. Andreu-Moliner. 1992. Persistence of some pesticides in the aquatic environment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **48**: 747-755.
- Heath, R.T. 2005. Microbial turnover of organic phosphorus in aquatic systems. CAB International 2005. *Organic Phosphorus in the Environment* 185-203.
- Howard, P.H. 1991. Ed. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. 3: Pesticides. Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1991. 5-13.
- Jeon, D.S. and J.S. Yang. 1990. Determination of organophosphorous pesticides in Suncheon Bay. *J. Oceanol. Soc. Korea* **25**: 21-25.
- Johnson, W.W. and M.T. Finley. 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, 5-17.
- Key, P.B. and M.H. Fulton. 1993. Lethal and sublethal effect of clorpyrifos exposure on adult and larval stages of the grass shrimp, *Palaemonetes Pugio*. *J. Environ. Sci. Health B*, **28**(5): 621-640.
- Kidd, H. and D.R. James. 1991. The Agrochemicals Handbook, Third Edition. Royal Society of Chemistry Information Services. Cambridge. UK, 5-14.
- Li, D.H., M. Dong, W.J. Shim, S.H. Hong, J.R. Oh, U.H. Yim, J.H. Jeung, N. Kanan, E.S. Kim and S.R. Cho. 2005. Seasonal and spatial distribution of nonylphenol and IBP in Saemangeum Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, **51**: 966-974.
- Manhan, S.E. 1979. Environmental chemistry (3th edition), Willard Grant Press., Boston, 168pp.
- Mayer, F.L. and M.R. Ellersieck. 1986. Manual of Acute Toxicity: Interpretation and Data Base for 410 Chemicals and 66 Species of Freshwater Animals. Resource Publication 160. U.S. Department of Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, DC, 5-73.
- Park, J.S. 1995. Organophosphorous pesticides residue in Kwangyang Bay. M.S. Thesis. National Fisheries University of Pusan, Korea, 50.
- Sanchez-Pena, L.C., B.E. Reyes, L. Lopez-Carrillo, R. Recio, J. Moran-Martinez, M.E. Cebrian and B. Quintanilla-Vega. 2004. Organophosphorous pesticide exposure alters sperm chromatin structure in Mexican agricultural workers. *Toxicology and Applied Pharmacology* **196**: 105-113.
- Tolosa, I., J.W. Readman and L.D. Mee. 1996. Comparison of the performance of solid-phase extraction techniques in recovering organophosphorous and organochlorine compounds from water. *J. Chromatography*. **725**: 93-106.
- Tse, H., M. Comba and M. Alae. 2004. Method for the determination of organophosphate insecticides in water, sediment and biota. *Chemosphere* **54**: 41-47.
- Wauchope, R.D., T.M. Buttler, A.G. Hornsby, P.W.M. Augustijn-Beckers and J.P. Burt. 1993. SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decisionmaking. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **123**: 1-157.
- Worthing, C.R. 1979. the pesticides Manual- A World Compendium, 6th ed. The British Crop. Protec.
- Yu, J., D.H. Li, K.T. Kim, D.B. Yang and J.S. Yang. 2001. Distribution of organophosphorous pesticides in some estuarine environments in Korea. *Journal of Fisheries Science and Technology* **4**: 201-207.
- Zamy, C., P. Mazellier. and B. Legube. 2004. Phototransformation of selected organophosphorous pesticides in dilute aqueous solutions. *Water Research* **38**: 2305-2314.

(Manuscript received 15 May 2007,  
Revision accepted 3 June 2007)