

2006년도 하계 아산만의 유기인계 농약의 분포 특성

최진영* · 이성규** · 양동범** · 홍기훈** · 신경훈***

*, ** 한국해양연구원, *** 한양대학교 해양환경과학과

Distribution Characteristics of Organophosphorous Pesticides in Asan Bay, Korea in Summer 2006.

Jin-Young Choi* · Sung-Gyu Lee** · Dong-Beom Yang** · Gi-Hoon Hong** · Kyoung-Hoon Shin***

*, ** Korean Ocean Research & Development Institute(KORDI), Ansan P.O. Box 29, Gyeonggi-do 425-600, Korea

*** Department of Environmental Marine Sciences, Hanyang University, 1271 Sa-dong, Sangrok-gu Ansan, Gyeonggi-do 426-791, Korea

요 약 : 2006년 5월부터 9월까지 아산만의 유기인계 농약의 분포특성에 대해 조사하였다. 조사기간 중 표층수와 부유입자 시료에서 28개의 유기인계 농약이 검출되었다. 조사해역의 표층수에서 가장 많이 존재하는 유기인계 농약은 IBP와 DDVP로 각각 N.D.~014.4, 3.2~696.3 ng/L의 농도로 측정되었다. 유기인계 농약은 아산만에서 7월과 8월에 가장 높은 농도분포를 보였으며, 이는 농약의 사용 및 강수와 관계가 있었다. 조사해역에서 유기인계 농약은 상류에서 하류로 갈수록 농도가 뚜렷이 감소하여 육상기원 잔류농약이 연안의 해양환경내로 유입된 후 분해 희석됨을 보여주었다. 조사기간 중의 아산만 해역의 유기인계 농약의 분포는 다른 지역에서 조사된 것 보다 높은 농도를 보였다. 검출된 유기인계 농약의 농도는 우리나라 해역의 수질기준 중 유기인계 농약의 잔류 허용치를 넘지 않았다. 분석된 유기인계 농약 중 DDVP, IBP, Diazinon, Phorate, Azinphos ethyl, Chlorfenvinfos는 부유입자에 흡착하는 성질이 다른 농약보다 큰 것으로 나타났고 흡착계수 (K_d)는 $\log K_{ow}$ 와 밀접한 관계가 있었다.

핵심용어 : 유기인계 농약, 아산만, 아이비피, 디디브이피, 다이아지논

Abstract : Distribution characteristics of organophosphorous pesticides (OPs) were studied over the period from May to September, 2006 in Asan Bay, Korea. During the study period, 28 kinds of organophosphorous pesticides dissolved in surface water and adsorbed on suspended particle were measured. In the surface water, the dominant OPs were IBP and DDVP, and the concentration were in the ranges from not detected to 2014.4 ng/L for IBP and 3.2 to 696.3 ng/L for DDVP. The highest concentrations of OPs in the surface waters in Asan Bay appeared in July and August showing that seasonal distributions of OPs depend on application time and precipitation. The concentrations of OPs generally decreased with the increase of distance from the mouth of Asan Bay, implying progressive dilution of pesticides in the estuarine system. OPs residue in Asan Bay was relatively higher than in other area of Korea. The concentrations of the observed OPs concentrations did not exceed the seawater quality standard of Korea. DDVP, IBP, Diazinon, Phorate, Azinphos ethyl and Chlorfenvinfos had higher adsorption capacity onto suspended particle than the other OPs. In the study area, adsorption coefficients (K_d) of OPs were closely related to the $\log K_{ow}$ of each compound.

Key Words : Organophosphorous pesticides, Asan Bay, IBP, DDVP, Diazinon

1. 서 론

농약은 농업생산에 필수적인 영농재료로서, 과학화되고 있는 현대농업에서 그 중요성은 날로 증대되고 있다. 농약의 사용은 피할 수 없는 것이 현실이나, 반면에 사용된 농약은 환경에 잔류하여 의도하지 않은 심각한 환경오염 문제를 유발할 수도 있다. 농약에는 대표적으로 유기염소계(Organochlorine pesticides, OCPs), 유기인계(Organophosphorous pesticides, OPs) 와 카바마이트계(Carbamate, CBs)등이 포함되어있는데,

유기염소계 농약은 독성이 강하고 환경에서 지속성이 큰 특성 때문에 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. 이에, 유기인계 농약은 유기염소계 농약의 대체용으로 사용되기 시작하였으며, 중금속제제나, DDT, BHC 등 유기염소화합물과는 달리 생물 체내에 축적작용이 별로 없어 인체에 해독이 적으며(서 등, 2008), 뛰어난 살충효과와 빠른 분해속도 때문에 세계 각국에서 매우 널리 사용하고 있는 실정이다(Pehkonen and

* 대표저자 : 정희원, jychoi77@hanyang.ac.kr , 031-400-6152

Zhang, 2002). 그러나 유기인계 농약은 대표적인 아세틸콜린에스테라제(Acetylcholinesterase, AChE)억제물질로, 생물의 체내에서 아세틸콜린에스테라제의 활성을 약화시켜(Kennedy, 1991; Uner et al., 2006) 말초신경 및 중추신경계에 장애를 일으켜, 경련 및 마비를 일으킨다.(Ware, 1989). 이처럼 많은 사용량과 높은 독성 때문에, 국내외에서 유기인계 농약에 관한 환경 모니터링 뿐 아니라 biomarker를 이용한 연구(Abdel-Halim et al., 2006) 및 인간과 생물에 대한 독성연구가 활발히 이루어지고 있다.

아산만은 대규모 방조제가 건설되어 저질이 불안정하고, 인근 도시 및 공업시설로부터 오폐수 유입이 증가하여 수질이 악화되고 있어(국립수산진흥원, 1996) 이에 따른 환경변화가 생태계에 까지 영향을 미치고 있는 지역으로 보고되고 있다(이, 1991; 이와 김, 1992; 이와 황, 1995). 아산만 지역은 안정평야와 예당평야로 둘러싸여 있으며, 벼농사 및 밭농사가 많이 이루어져 주변의 하천 수로를 따라 농사에 사용되는 농약 등이 아산만 연안 해역으로 유입될 수 있는 가능성이 큰 지역이다. 이 지역은 새만금(Li et al., 2005; Li et al., 2006), 사천만(Yu et al., 2001), 광양만(Yu et al., 2001) 및 경기만(Yu et al., 2002) 등 이미 연구가 이루어진 국내의 다른 지역에 비해 많은 종류의 유기인계 농약이 비교적 높은 농도로 잔류되고 있는 지역으로(Yu et al., 2002; Choi et al., 2006) 이에 대한 지속적인 연구가 필요 수행되어야 할 지역이다.

본 연구는 아산만 해역으로의 유기인계 농약의 유입경로와 시·공간적인 분포 및 이에 영향을 주는 요인을 밝히고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취

시료채취는, 이전 연구(Choi et al., 2006)를 통해 이 지역에서 농약이 많이 사용될 것으로 예상되는 시기를 기준으로 하여 2006년 5월부터 9월까지 매달 이루어졌으며, 조사 정점은 Fig. 1과 같다. 정점 SL1~SL4는 삽교호의 내측, 정점 AL1~AL2는 아산호의 내측으로 삽교호와 아산호로부터의 유기인계 농약의 유입을 보기 위하여 선택하였다. 정점 1~14는 담수호들로부터 연안으로의 유기인계 농약의 유입과, 염분변화에 따른 유기인계 농약의 공간적 분포변화를 보기 위하여 선정하였다. 농약의 사용이 가장 많을 것으로 예상되는 8월에는 유기인계 농약의 공간적인 분포를 더욱 자세히 보기 위하여, 정점 2, 3, 7, 8, 10, 11에서 추가로 채수를 하였다.

채수는 수표면의 여러 가지 요인에 의한 오차를 배제하기 위하여, 수표면(surface film)에 닿지 않게 표면 10~50cm 아래에서 갈색 유리병을 이용하여 이루어졌고, 시료 채취 후 즉시 차

광 후 냉장 보관하여 실험실까지 운반하였다. 시료는 희석된 아세트산을 첨가하여 pH를 약산성으로 적정한 후, 4°C 이하에서 냉장 보관하였다. 분석은 시료채취 후 일주일 이내에 하는 것을 원칙으로 하였다.

2.2 재 료

검량곡선에 사용되는 유기인계 농약의 표준물질 및 내부표준물질은 Chemservice와 Accustandard 및 Waco사에서 인증된 용액을 구입하여 사용하였다.

실험에 사용된 Dichloromethane(DCM, 이하 DCM), Acetone, Acetic acid 등 모든 유기용매는 모두 Merck 사에서 GC 분석용으로 99% 이상의 고순도급을 구입하여 사용하였다.

실험에 사용된 유리초자 기구와 유리섬유 여과지(GF/F, Whatman), 유리섬유, 무수황산나트륨(Sodium sulfate), 유리피펫 등은 모두 450°C에서 4시간 이상 태우고 사용하기 전에 DCM으로 세척하여 사용하였다.

2.3 추 출

시료의 모든 분석은 7일 이내에 이루어 졌으며 EPA Method 8140(U.S.EPA)의 방법을 따랐다. 각 시료는 GF/F유리섬유여과지로 여과하여, 물과 부유입자시료로 분리하였다.

여과된 표층수시료는 시료 1L에 일정량의 내부표준물질(Surrogate standard, Triphenylphosphate)을 첨가한 후, 60ml의 DCM을 넣고 10분 동안 흔들어서 유기인계 농약을 추출하였다.

수층과 유기층이 분리될 때 까지 방치한 후 250ml 플라스크에 유기층만 따라서 모은 후, 이 과정을 2번 더 반복하였다. 추출액은 무수황산나트륨을 채운 유리깔때기에 통과시켜 수분을 제거하였다. 추출액은 회전증발기를 이용해 3~5ml까지 농축한 후, 20ml Hexane을 첨가하여 용매를 치환하고, 99.999%의 N₂ gas를 이용하여 250 μ l로 정량한 후 분석 전까지 -20°C에서 냉동보관 되었다.

유리섬유 GF/F여과지를 이용하여 분리된 부유입자시료는 50mL Teflon test tube(Nalgene)에 넣은 후 일정량의 내부표준물질(Surrogate standard, Triphenylphosphate) 과 DCM : Acetone(8:2, v/v) 30ml를 첨가하고 shaker를 이용하여 1시간동안 흔들어 유기인계 농약을 추출하였다. 추출액을 플라스크에 옮겨 담고 이 과정을 2번 반복한 후, 표층수 시료와 같은 방법으로 처리 및 보관하였다.

2.4 기기분석 및 QA/QC

유기인계 농약의 분석은 시간적인 변화를 보기 위해서 2006년 5월부터 9월까지 매 월, 공간적인 분포와 잔류패턴을 보기 위해서 여러 지점에서 채취한 표층수와 부유물질을 대상으로 하였다. 각 시료에 대해 28개의 유기인계 농약성분을 분석하였으며

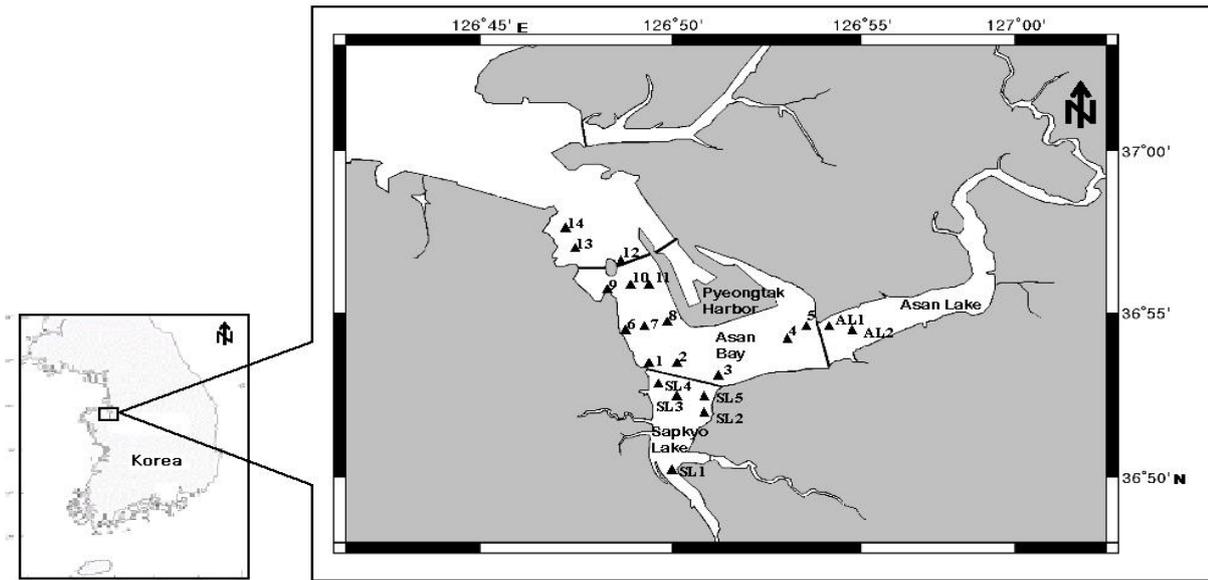


Fig. 1. Sampling stations in Asan Bay, Korea

(Table 2), 이는 세계야생동물보호기금(The World Life Fund, WWF)과 일본 환경성(Ministry of the Environment)에서 내분비계 장애물질(The endocrine disrupting chemicals, EDC)로 분류된 물질과 국내에서 사용되는 것으로 등록된 물질을 기준으로 선정하였다. 분석된 각 유기인계 물질들은 각각의 표준물질의 머무름 시간차이와 크로마토그램에서 얻어진 각 피크의 면적과 성분별 농도의 상관 관계식 및 내부 표준물질을 이용해 정성 및 정량을 하였다.

Table 1. GC/NPD condition used for the analysis of organophosphorous pesticide residue

Instrument	Hewlet-Packard HP 5890 series II Gaschromatograph
Feature	Split / Splitless mode
Detector	Nitrogen Phosphorous Detector (NPD)
Column	HP5 (Crosslinked, 5% PH ME Siloxane) 30m x 0.32mm x 0.25μm
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.
Sampler injection volume	Automatic liquid sampler (HP 6890 series injector) vol. 2 μl

분석은 GC/NPD를 이용해 이루어졌으며 기기의 분석 조건 및 세부사항은 Table 1과 같다. 실험의 정확도를 구하기 위해서 EPA Method 8140(U.S. EPA)에서 제시한 방법대로 이 실험에 대한 신뢰도를 평가하였다. MDL로 예상되는 값보다 3-5배 정도의 유기인계 농약의 표준물질들을 인공해수에 풀어서 본 연구에서 사용한 방법과 동일한 실험을 5-7번 반복하여 평균 회수율을 구하고, 분석 값들의 표준편차에 통계값 $t_{n-1,99\%}(n=5-7)$ 를 곱하여 각각의 MDL을 구하였다. 구해진 28가지 유기인계 농약의 MDL은 0.11~1.68 ng의 범위였으며, IBP는 1.68 ng, DDVP는 0.65 ng 이었다. 28가지 유기인계 농약의 평균 회수율 범위는 84~102%였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표층수에서의 유기인계 농약의 분포와 계절적 요인

2006년 5월부터 9월까지 연구기간 동안 28가지의 유기인계 농약이 검출 되었으며 검출빈도와 농도 등을 Table 2에 요약하였다. 이 중 가장 빈번하게 많은 지역에서 비교적 높은 농도를 보인 유기인계 농약은 IBP, DDVP로, 농도는 각각 N.D.~2014.4, 3.2~696.3 ng/L이었다. Disulfoton, Diazinon, Mevinphos, Ethoprophos는 빈도35% 이상으로 빈번히 검출 되었으며, 이 중 Disulfoton과 Diazinon은 최고농도가 각각 285.2, 196.7 ng/L이었다. Demeton, Merphos, Methidathion, Phorate, Chlorfenvinfos, Fenitrothion, Malathion도 20% 이상 검출되었으며, 그 외에도 Ethion, Stirofos, Fenthion, Pirimifos methyl, Dyfonate, Tokuthion, EPN, Fensulfothion, Fenamifos, Sulfotepp, Azinphos ethyl, Azinphos methyl 등이 측정되었다.

Table 2. Summary of OPs concentrations detected in the surface water samples from 56 samples of Asan Bay during May 2006 – September 2006

Organophosphorous pesticides	Number of samples at which OPs were detected among 56 samples	Maximum concentration (ng/L)
DDVP	56	696.3
IBP	53	2014.4
Disulfoton	36	285.2
Ethoprophos	33	51.3
Diazinon	30	196.7
Mevinphos	22	56
Demeton	16	1245.9
Methidathion	16	77.8
Phorate	15	21.6
Merphos	15	53.1
Fenitrothion	14	21.6
Chlorfenvinfos	14	691.2
Malathion	12	6.8
Azinphos ethyl	10	77.1
Fenthion	9	35.7
Stirofos	9	24.7
Ethion	9	35
Dyfonate	8	360
Pirimifos methyl	8	157.3
Tokuthion	7	222.8
EPN	6	34.3
Parathion	5	1.3
Fensulfothion	5	35.2
Carbofenothion	5	25.3
Sulfotepp	4	177.8
Fenamifos	4	2.8
Trichloronate	3	6.1
Azinphos methyl	1	62.3

Table 3. Precipitation data observed at Cheonan by Korean Meterological Administration, 2004~2006 (Unit: mm)

Year	May	Jun	Jul	Aug	Sep
2004	127	235	365.2	229	189
2005	48	183	313.8	202	377
2006	79	120	535	63.5	22.2

검출된 28가지 유기인계 농약 총량(ΣOPs_{28})의 계절적인 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 2006년 조사기간 중 유기인계 농약은 6월과 7월에 가장 높게 나타났다. 국내 서해안에서 이루어진 다른 조사에 따르면, 밭작물에 쓰이는 농약은 주로 5~6월에 가장 많이 사용되고, 벼에 주로 쓰이는 농약은 8월에 대량으로 사용되기 때문에 유기인계 농약은 7월과 8월에 가장 높은 것으로 연구되었다(Choi et al., 2006, Li et al 2006). 그러나 본 조사 결과에서 대부분의 지역이 6월과 7월에 유기인계 농약이 가장 높게 검출된 것은, 2006년 8월의 강수량이 평년에 비해 234.0mm나 적었기 때문에(Table 3, 기상청(천안관측소)), 살포된 농약이 빗물에 의해 수권으로 유입되는 비율도 낮았기 때문으로 보인다. 삽교호 내부에 위치한 SL4정점에서는 벼의 수확전기로 농약의 사용이 많이 제한되는 시기인데도, 유기인계 농약이 9월에 비교적 높게 측정되었다. 이는, 8~9월중의 낮은 강수량으로 인해, 삽교호의 방류시기가 늦춰짐으로써 8월 및 9월 초에 상류에서 흘러들어온 유기인계 농약이 비교적 높은 농도를 때문으로 보인다. Ethoprophos, Disulfoton처럼 밭작물에 주로 쓰이는 농약은 AL1 정점에서는 주로 5월에 높게 나타났으며, SL 4정점은 각각 6, 7월에 가장 높게 나타났는데(Table 4) 이는 지역적으로 작물의 수확시기의 차이 때문인 것으로 보인다. 아산만 주변 지역이 벼농사와 밭농사가 모두 이루어지는 지역으로, 조사기간 동안의 유기인계 농약의 분포는 농약의 적용 작물과 시기, 강수와 가장 밀접한 관계가 있다는 것을 보여준다.

조사지역에서 가장 높은 농도로 검출된 유기인계 농약은 IBP였다. IBP는 Kitazin-P나 Iprobenfos로도 불리며, 한국이나 일본에서 주로 벼의 도열병, 잎집무늬마름병 및 왕 우렁이의 병해에 사용되는 유기인계 농약으로 6월 하순부터 수확 21-30일 전까지 주로 사용된다. 아산만에서의 주요 유기인계 농약인 IBP와 DDVP의 계절적인 분포를 Table 5에 나타냈다. 조사기간 중 IBP의 농도 범위는 N.D.~2014.4 ng/L이었으며, 정점 SL4에서 2014.4 ng/L로 7월에 가장 높은 농도를 보였다(Fig. 2, Table 5). 연구기간 중 8월에는 IBP농도가 N.D.~1580 ng/L의 범위로 측정되었다(Fig. 3). 이는 아산만에서 IBP가 2005년 8월에 N.D.~2000.9 ng/L로 높게 보고되었던데 비해 현저히 낮은 농도였다(Choi et al., 2006). IBP는 벼의 도열병 방지를 위해 가장 많이 사용되는 농약이다. 도열병의 발병은 습도에 영향을 가장 많이 받기 때문에 IBP의 사용은 강수의 영향을 많이 받는다(Ou, 1985; 박, 1991). 2006년 8월의 IBP검출농도가 예년에 비해 더 낮았던 이유는, 2006년 8월의 강수량이 예년에 비해 63.5

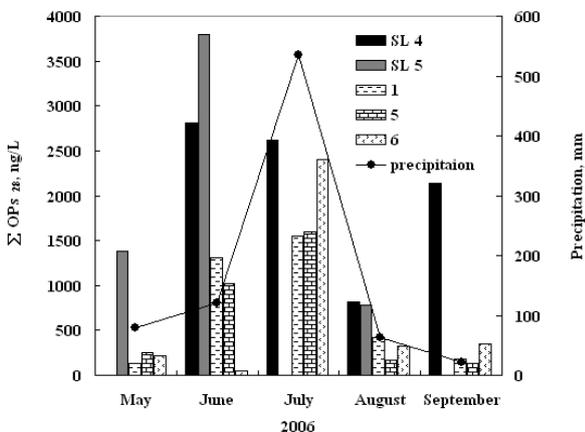


Fig. 2. Total concentrations of OPs(ΣOPs_{28}) and precipitation data in Asan Bay, 2006.

Table 4. Organophosphorous pesticides concentrations in Asan Lake and Sapkyo Lake, May~September, 2006. (ng/L)

Station	SL 4					AL 1				
	May	Jun	Jul	Aug	Sep	May	Jun	Jul	Aug	Sep
Mevinphos	2.2	49.6	N.D.	N.D.	5.4	N.D.	22.8	N.D.	N.D.	52.8
Ethoprophos	19.9	25.8	9.1	N.D.	9.3	30.7	7.1	8.6	2.4	5.7
Disulfoton	2.3	7.0	14.4	N.D.	N.D.	71.7	N.D.	37.5	10.7	N.D.
Diazinon	27.9	47.5	7.8	N.D.	24.9	10.2	14.9	N.D.	N.D.	N.D.

Table 5. IBP and DDVP concentrations in the surface waters of Asan Bay, 2006. (ng/L, "-" is not analyzed.)

Station	SL2	SL4	SL5	1	2	3	5	6	9	13	14	AL1	
IBP	May	-	789.1	686.5	16.6	-	-	217.9	n.d.	210.3	65.0	-	-
	Jun	317.8	1682.1	1240.7	-	1060.5	120.4	355.2	21.6	289.3	193.5	159.7	733.0
	Jul	186.7	2014.4	-	1205.2	-	-	1274.8	1630.3	755.7	1234.9	1134.4	n.d.
	Aug	950.5	580.9	699.4	166.9	101.5	492.3	89.1	152.0	1580.3	113.0	-	675.4
	Sep	-	1649.2	n.d.	n.d.	-	-	127.0	153.1	-	-	76.9	1344.9
DDVP	May	-	285.7	418.1	109.4	-	-	10.7	191.0	263.2	6.8	-	660.9
	Jun	46.7	308.7	658.5	-	59.2	248.3	566.7	3.9	333.2	65.6	325.2	309.5
	Jul	180.5	570.3	-	286.3	-	-	167.9	696.3	363.9	211.5	482.0	33.9
	Aug	68.8	37.7	63.4	84.0	2.3	157.0	24.7	29.7	72.8	3.2	55.1	33.1
	Sep	-	452.1	112.8	159.0	-	-	2.5	34.4	-	-	180.4	110.6

mm나 적어, 낮은 습도로 인해 IBP의 사용량이 줄어들었기 때문이라 생각된다(Table 3, 기상청(천안관측소)).

이번 아산만 지역의 연구결과는 이전에 국내 다른 지역에서 조사된 IBP검출 농도보다 높은 값을 보였다. 담수 지역을 제외한 아산만 해역의 조사결과(N.D.~1630.3 ng/L)는 2004년의 만경강(670~1140 ng/L) 및 새만금(45~1026 ng/L) 지역의 조사결과(Li et al., 2006)보다 높은 값을 보였다(Table. 6). IBP 잉어에 대한 LC50은 10.06 mg/L(양 등, 1992)이며, World Health Organization(WHO)는 IBP를 어독성 3급으로 독성이 낮은 농약으로 분류하고 있다. 그러나 어독성 반응은 제제의 형태나 생물에 따라 상이할 수 있으므로, 이처럼 다량으로 사용되는 농약에 대해서는 주의와 조절이 요구된다고 생각된다.

DDVP는 사과와 흑 진딧물이나 조팝나무 진딧물, 뽕나무, 복숭아, 플라타너스와 들깨 등의 발작물에 사용되는 유기인계 농약이다. DDVP는 주로 사과에 가장 많이 사용되는데, 사과 흑진딧물 방제를 위해서 4월에서 6월 사이에 많이 살포된다. DDVP는 조사 기간 중, 매 월 검출 되었으며 검출결과는 Table 5에 나타내었다. 조사기간 중 DDVP의 농도범위는 3.2~696.3 ng/L로, 7월에 최고농도를 보였다. 이는 다른 연구에서 조사된 군산(N.D.~26.5 ng/L), 당항만(N.D.~20.7 ng/L)(Yu et al., 2001)이나 새만금(0.2~48 ng/L)(Li et al., 2005)지역보다 높은 농도였다(Table 7). 이는 아산만의 삼교호 주변 지역에 는 뿐만 아니라 과수경작지역도 비교적 많이 분포하고 있기 때문으로 생각된다. DDVP는 물에 대한 용해도가 10,000 mg/L(Kidd et al., 1991)로 매우 수용성이고, 가수분해가 잘되고, 호수나 강에

서의 반감기는 4일 정도로 매우 짧다. DDVP는 국내에서는 고독성 농약으로 구분되며, 송사리(fathed minnow)의 LC50(96h)은 11.6 mg/L, 미국 뱀장어의 LC50(96h)은 1.8 mg/L이다(U.S. EPA, 1988). U.S. Public Health Service(1995)는 DDVP는 자외선에 의해 수 생물에 대한 독성이 5-150배까지 증가할 수 있다고 보고하였다.

Table 6. IBP concentrations in the surface waters from other coastal environment of Korea.

Study area	Study year	IBP concentraion (ng/L)	reference
Asan Bay	1999	ND-1379.8	Yu et al.(2002)
"	2004	ND-6343.7	Choi et al.(2006)
"	2005	ND-2885.3	"
Mangyeong River	2004	670-1140	Li et al.(2006)
Seamangeum	2004	45-1026	"

Table 7. DDVP concentration in the surface waters from other coastal environment of Korea.

Study area	Study year	DDVP concentraion (ng/L)	reference
Gunsan	1997	ND-26.5	Yu et al (2001)
Danghang Bay	1997	ND-20.7	"
Seamanguem	2004	0.2-48	Li et al.,(2006)

이 외에 연구기간 중 검출빈도 35% 이상으로 비교적 빈번히 검출된 유기인계 농약들은 Disulfoton, Diazinon, Mevinphos, Ethoprophos였으며(Table 2), 정점 SL4와 AL1에서의 농도를 Table 4에 나타냈다. Ethoprophos는 벼멸구나 흰 등멸구 방제에 주로 쓰이는 약제로, N.D~51.7 ng/L로 높은 농도는 아니었으나 조사기간 중에 검출빈도 60%로비교적 빈번히 검출되었다. 정점 AL1, SL4에서 Ethoprophos는 5, 6월에 각각 가장 높은 농도를 보였다. Ethoprophos는 국내에서 벼에 뿐만 아니라 여러 발작물에도 주로 쓰이는 유기인계 농약으로, 아산만에서 1999년 7월에 N.D.~12.3 ng/L, 9월에 N.D.~13.5 ng/L(Yu et al., 2002), 삼교호에서 2006년 7월에 124.4 ng/L까지 보고되었다(Choi et al., 2006). Diazinon은 국내에서는 벼의 이화명충을 비롯하여 멸구, 줄기굴파리, 잎굴파리 등의 방제에 주로 사용되는 유기인계 농약으로 본 조사기간 동안 N.D.~196.7 ng/L의 검출 범위로 검출되었으며 6월에 가장 높은 농도를 보였다. Diazinon은 매우 고독성 농약으로, 무지개송어의 LC50이 2.6~3.2 mg/L로 보고되어 있다(Kidd et al., 1991). Disulfoton은 조사 기간 중 N.D.~285.2 ng/L의 범위로 검출되었으며, Mevinphos는 N.D.~56 ng/L의 범위로 검출되었다 Demeton은 7~8월에만 측정되었으며 검출빈도는 낮으나, N.D.~1245.9 ng/L로 농도는 높은 편이었다.

환경부에서 허용하는 해수에서의 Diazinon, Malathion, Parathion의 잔류허용기준은 0.02, 0.25, 0.06 mg/L로 아산만에서 검출된 농도는 이를 훨씬 밑도는 농도로 환경에 유해하다고 생각되는 수준은 아니었다. 일본의 환경청에서 제시한 수산용수 기준에는 IBP, DDVP, Diazinon의 제시기준을 담수에서 각각 100, 30, 40 ng/L, 해수에서 8000, 400, 100 ng/L로 제시하고 있다. 삼교호 내부 정점에서 검출된 DDVP와 IBP농도는 거의 일본 수산용수 기준을 초과하였다. 따라서 국내에도 물의 사용 목적에 따른 세부적인 수질 기준이 필요하다고 생각된다.

3.2 유기인계 농약의 공간적 분포특성

유기인계 농약의 공간적 분포특성을 더욱 자세히 보기 위해서, 8월에 정점 AL2~AL3, SL2~SL4를 비롯해 정점 1~13까지 IBP와 DDVP를 중점적으로 분석하였다. IBP분포는 Fig. 3에 나타냈다. 8월 아산만에서의 IBP농도는 염분과 역 상관관계를 가지며, $R^2=0.991$ 로 염분의 증가에 따라 IBP의 농도가 뚜렷이 감소했다(Fig. 4). DDVP의 결과 역시 염분과 역 상관관계를 가지며, 염분증가에 의한 농도감소가 뚜렷한 것을 볼 수 있었다(Fig. 5). 이는 유기인계 농약이 담수에 의해 해양환경으로 유입된 후 해수에 의해 분해, 희석되기 때문인 것으로 보인다. 해수 중 농약의 잔류농도에 영향을 미치는 요인으로는 미생물이나 화학적 분해, 광분해 등에 의한 분해과정이나, 토양이나 부유입자에 흡착되어 수중의 농도가 감소하는 현상과, 희석에 의한 농도 감소 등을 들 수 있다. 유기인계 농약의 경우 비교적 수용성이며 화학적 안정성이 낮기 때문에 해양환경으로 유입

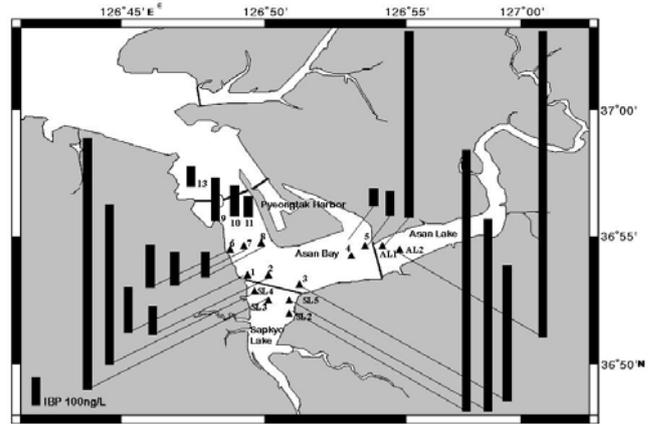


Fig. 3. Distribution of IBP in the surface water of Asan Bay in August 2006.

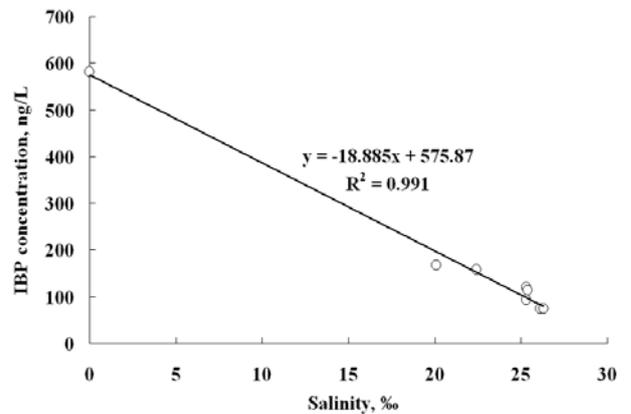


Fig. 4. Plots of IBP concentration vs. salinity in the surface water of Asan Bay, August 2006.

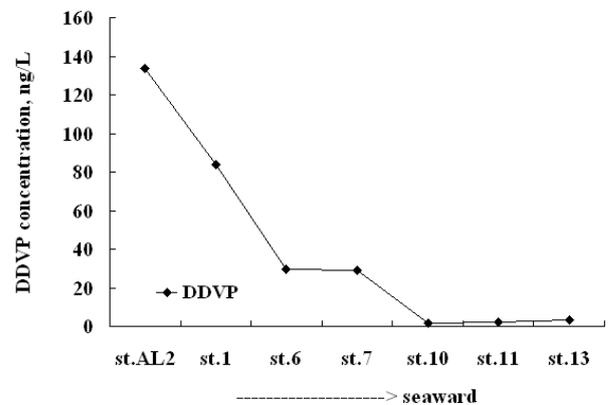


Fig. 5. Distribution of DDVP in the surface waters of Asan Bay in August 2006.

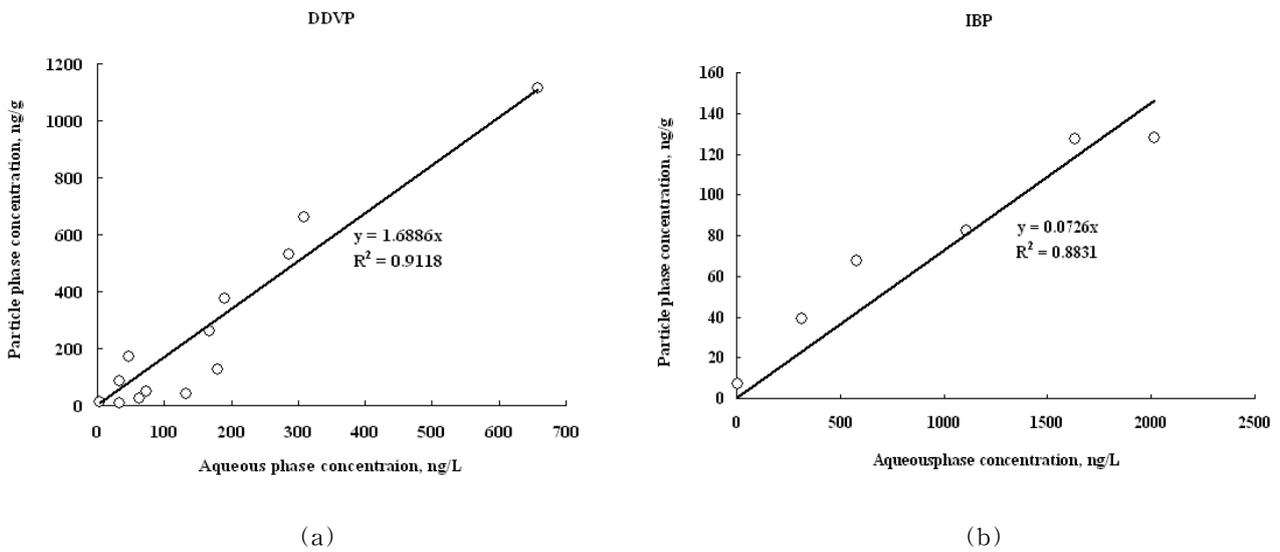


Fig. 6. Correlation of particle phase concentration with aqueous phase concentration of (a)DDVP and (b)IBP in Asan Bay, 2006

시 분해 및 회석이 비교적 잘 일어난다. 그러나 간혹 농약의 농도가 정점별로 염분과 일정한 상관관계를 보이지 않는 경우도 있는데, 이는 아산만으로 유입되는 작은 지류들에 의한 농약의 유입에 의한 것으로 보인다. 유기인계 농약의 이런 분포 특성은 국내 새만금 해역의 만경강 유역에서의 유기인계농약의 연구결과에서도 보여진 바 있다. 이들 해역에서는 IBP와 DDVP의 농도가 상류에서 하류로 갈수록 낮아지는 것을 보였으나 일부정점에서는 농도 값들이 염분과 상관없이 커지거나 작아지는 변화를 보였는데, 이러한 현상은 만경강과 인접하여 있는 지천들의 영향에 의한 것으로 보고되었다(Li et al 2006).

3.3 유기인계 농약의 부유입자에의 흡착

수중에 유입된 오염물질은 부유입자나 퇴적물 등에 흡착되면서 수중의 농도가 낮아지는 효과가 있으나 반면, 입자에 흡착된 오염물질은 잔류기간이 길어지거나, 또 다른 오염원이 될 수 있다. 부유입자는 패류 등 여과섭식을 하는 생물의 일차적인 영양공급원이기 때문에 부유입자에 흡착된 농약은 수권에 용존 상태로 존재하는 경우와 연안 환경에 미치는 영향이 다를 수 있다(Bergamaschi et al., 1999). 또한, 퇴적물은 물보다 연안환경에서 더 오랜 체류시간을 가진다(Meade, 1972; Scubel and Carter, 1984). 따라서 부유입자에 흡착되는 유기인계 농약은 연안생태계에 농약에 대한 노출기회를 늘릴 뿐 아니라 노출시간을 연장시킬 수 있다. 본 연구에서는 부유입자에 흡착된 유기인계 농약에 관해서도 조사하였다. 분석된 유기인계 농약 중 DDVP, IBP, Diazinon, Phorate, Azinphos ethyl, Chlorfenvinfos가 부유입자에 흡착하는 성질이 있는 것으로 나타났으며 검출 농도 범위는 각각 N.D.~1113.43, N.D.~347.95, N.D.~12.09, N.D.~980.7, N.D.~140.5, N.D.~1495 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ 이었다. 계절적인 분포는 물에서의 검출결과와 같이 대부분 6월, 7월이 가장 높게 검출되었다. 조사해역에서 유기인계 농약이 부유

입자에 흡착된 정도를 알아보기 위하여, Freundlich 흡착 등온식(Chen et al., 2004; 임과 이, 2004; 조 등, 2004)을 사용하여 간단하게 흡착상수 K_d 값을 계산하였다. 조사기간 중에 부유입자에서 검출빈도가 높은 유기인계 농약은 DDVP와 IBP이었다. DDVP와 IBP의 부유입자상에 흡착된 농도와 표층수에 용존되어 있는 농도와의 관계에 관해서 조사하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 수층의 용존 농도가 높을수록, 부유입자에 흡착하는 농약의 양이 많은 것으로 나타났다. 이는 환경 중에서도 용존 농도와 DDVP와 IBP의 흡착량이 $R^2=0.9118$, $R^2=0.8831$ 로 직선성을 보이므로, DDVP와 IBP가 환경 중에도 역시 부유입자에 비교적 일정한 흡착능력을 가지는 것으로 판단할 수 있다.

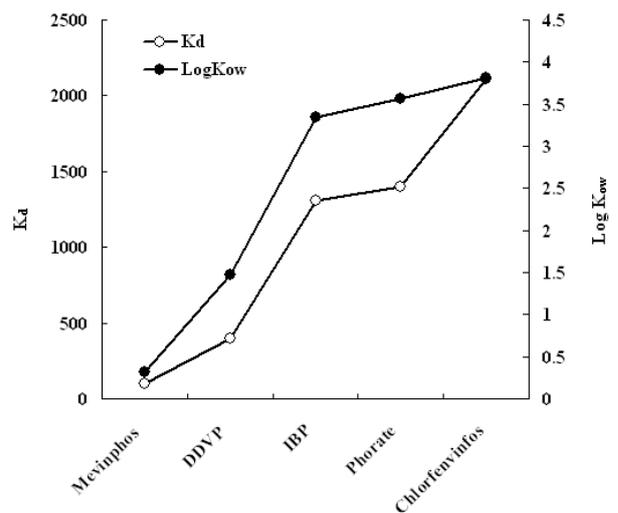


Fig. 7. Observed K_d of OP in Asan Bay in June 2006 and $\log K_{ow}$ of OP

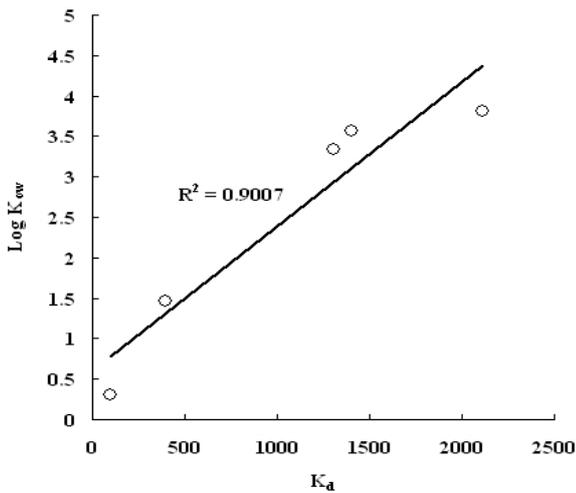


Fig. 8. Correlation between Log K_{ow} and observed K_a of OP

일반적으로 농약의 흡착능력은 물에 대한 용해도가 적을수록, 물-옥탄올 분배계수(Log K_{ow})가 클수록 높아지는 것으로 보고되어 있다(Freagley and Kim.,1995). 높은 Log K_{ow}를 가질수록 토양이나 고형매질에 더욱 빠르게 흡착한다(Cooke et al., 2004). 이는 물질의 용해도가 높고, 친수성일수록 물과 수소결합을 하여 그만큼 다른 물질에 흡착하기가 어렵기 때문이다. 본 연구에서 6월과 8월에 사이에 구해진 K_d 값을 Fig. 7에 나타내었는데, Fig. 8과 같이 대체적으로 물-옥탄올 분배계수(Log K_{ow})가 클수록 높게 나타났다(R²=0.9007).

국내·외에서 유기염소계(OCPs) 농약이나 다른 지속성유기물질에(POPs) 대해서는 토양이나 입자에 흡착에 관한 연구가 많이 이루어져 있으나, 유기인계 농약의 흡착에 관한 연구는 거의 이루어져 있지 않으며 몇몇 물질에 대한 연구만 이루어져 있는 실정이다. 그러나 오염물질의 입자에의 흡착은 연안이나 수권 생태계에 많은 영향을 줄 수 있는 요인이 되기 때문에 이들의 수권 내에서의 이동에 관한 더욱 자세한 연구가 필요하다.

4. 결론

연구기간(2006년 5월~9월) 동안 아산만에서 검출된 농약은 28종류였다. 이 중 아산만환경에서 가장 많이 존재하는 유기인계 농약은 IBP, DDVP 로 각각 N.D.~2014.4, 3.2~696.3 ng/L 으로 검출되었다. 유기인계 농약의 분포는 농약의 적용 작물 및 사용 시기와 가장 밀접한 관계가 있었으며 강수량과도 큰 관계가 있었다. 유기인계 농약의 공간적인 분포경향은 상류에서 하류지역으로 갈수록 농도가 낮아지는 경향을 확실히 볼 수 있는데, 이는 유기인계 농약이 담수에 의해 해양환경으로 유입된 후 해수에 의한 분해 및 희석에 의한 것으로 보인다. 분석된 유기인계 농약 중 DDVP, IBP, Diazinon, Phorate, Azinphos ethyl, Chlorfenvinfos는 부유입자에 흡착하는 성질이 큰 것

으로 나타났다. 환경 중에서 유기인계 농약은 Log K_{ow}가 클수록 부유입자에 흡착이 잘 되는 것으로 나타났다. 오염물질의 입자에의 흡착은 연안이나 수권 생태계에 많은 영향을 줄 수 있는 요인이 되기 때문에 이에 대한 더욱 자세한 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 한국해양연구원의 “육지와 연안 해역 상호작용 - 아산만해역의 육상기원 물질 유입 및 순환특성 연구(PE98103)” 사업으로 수행되었습니다. 그리고 본 논문을 세심하게 검토해 주신 심사위원님들께 감사의 말씀을 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 국립수산진흥원(1996), 한국 연안 어장 환경오염 조사결과 보고서(1989~1994), pp. 255.
- [2] 기상청 <http://www.kma.go.kr>
- [3] 박종성(1991), 식물병리학, 향문사, pp. 506.
- [4] 서용찬, 허미경, 김선영, 신재은, 박영훈, 김기동(2008), Efficiency Evaluation of Organophosphorous pesticides Analysis by ASE pre-treatment Technique and its application to Vegetable Samples, J. of the Kor. Soci. for Environ. anal., Vol.11, pp. 1-5.
- [5] 양광록, 심재한, 서용택(1992), 농약 상호간의 협력작용에 의한 잉어의 독성과 해독효소 활성의 비교, 한국농화학회지, 제35권, pp. 367-374.
- [6] 이태원(1991), 아산만 저어류. I 적정 채집방법. 한국수산학회지, 제24권, pp. 248-254.
- [7] 이태원, 김광천(1992), 아산만 저어류 II. 종 조성의 주야 및 계절변동, 한국수산학회지, 제25권, pp.103-114.
- [8] 이태원, 황선완(1995), 아산만 저어류 IV. 종 조성의 최근 3년간(1990~1993) 변화, 한국수산학회지, 제28권, pp. 67-79.
- [9] 임은진, 이재영(2004), 하수슬러지의 토양개량제 적용 시 유기인계 농약의 흡착 능력에 관한 연구, 한국지하수토양환경학회, 제9권, 제1호, pp. 95-103.
- [10] 조석호, 안대명, 이창한, 김성수, 안갑환(2004), 폐 슬러지를 이용한 중금속 생체흡착의 흡착평형, 대한환경공학회 2004 춘계학술연구발표회 논문집, pp. 1100-1103.
- [11] Abdel-Halim, K.Y., Salama, A.K., El-khateeb, E.N. and Bakry, N.M.(2006), Organophosphorus pollutants(OPP) in aquatic environment at Damietta Governorate, Egypt: Implications for monitoring and biomarker responses”, Chemosphere, Vol. 63, No. 9, pp. 1491-1498.
- [12] Bergamaschi, B.A., Kuivila, K.M. and Fram, M.S. (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
- [13] Chen, J.P., Pehkonen, S.O. and Lau, C.C.(2004), Phorate and Terbufos adsorption onto four tropical soils, Colloids and surfaces A, Physiochem. Eng. Aspects., Vol. 240, pp. 55-61.
- [14] Choi, J.Y., Yang, D.B., Ju, H.J. Kim, K.T., Hong, G.H. and Shin, K.H.(2006), Distribution characteristics of organophosphorous pesticides in Asan Bay, Korea, J. Kor. Soc. Mar. Environ. Eng., Vol. 9, No. 3, pp. 176-186.
- [15] Cooke, M.C., Shaw, G. and Collins, C.D.(2004), Determination of solid-liquid partition coefficient(K_d) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soil., Environ. Poll., Vol. 132, pp. 541-552.
- [16] Feagley, S. E. and Kim, J. H.(1995), Adsorption and Leaching of cis and tras-Permethrin in the soil, J. of the Kor. Environ. Sci. Soci., Vol. 4, pp. 379-386.
- [17] Kennedy, S.W.(1991). The mechanism of organophosphate inhibition of cholinesterase-proposal for a new approach to measuring inhibition. In: Mineau, P. (Ed.), Cholinesterase-Inhibiting Insecticides: Their Impact on Wildlife and the Environment. Elsevier, New York, pp. 73-87.
- [18] Kidd, H., James, D.R. and Eds.(1991) (as updated), The Agrochemicals Handbook (3rd ed.), Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, pp. 5-14.
- [19] Li, D.H., Dong, M., Shim, W.J., Hong, S.H., Oh, J.R., Yim, U.H., Jeung, J.H., Kanan, N., Kim, E.S. and Cho, S.R.(2005) Seasonal and spatial distribution of nonylphenol and IBP in Seamangum Bay, Korea., Mar. Pollut. Bull., Vol. 51, pp. 966-974.
- [20] Li, D.H., Hong, S.H., Shim, W.J., Park, J.K. and Kim, E.S.(2006), Spatial and Temporal Distribution of Organophosphorus Pesticides in Seawater from Saemangeum Area, Ocean and Polar Research, Vol. 28, No. 3, pp. 331-337.
- [21] Meade, R.H.(1972), Transport and deposition of sediments in estuaries, Geologi. Socie. of Ame., Vol. 133, pp. 91-120.
- [22] OU, S. H.(1985), Rice Disease. 2nd edition, Commonwealth Mycological Institute, Kew, Surrey, England., pp. 109-200.
- [23] Pehkonen, S.O. and Q. Zhang(2002), The degradation of organophosphorus pesticides in Natural waters: A critical review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., Vol. 32, pp. 17-72.
- [24] Schubel, J.R. and Cater, H.H.(1984), The estuary as a filter for fine-grained suspended sediment in Kennedy, V.S., ed., The estuary as a filter, New York, N.Y., Academic., pp. 81-105.
- [25] Uner, N., Oruc, E.O., Sevgiler, Y., Sahin, N., Durmaz, H. and Usata, D.(2006), Effects of daizinin on acetylcholinesterase activity and lipid peroxidation in the brain of Oreochromis niloticus. Environ. toxicol. and pharmacol., Vol.21, pp. 241-245.
- [26] U.S. Environmental Protection Agency. (U.S.EPA) <http://www.epa.gov>
- [27] U.S. Environmental Protection Agency.(1988) Dichlorvos: Initiation of special review. Fed. Regist., 53: 5542-49, 1988. pp. 5-11.
- [28] U.S. Public Health Service(1995), Hazardous Substance Data Bank. Washington, DC, 1995, pp. 5-9.
- [29] Ware, G.(1989), The Pesticide Book. Thomson, Fresno, CA, pp. 336.
- [30] World Health organization (WHO) <http://www.who.int/en/>
- [31] Yu, J., D.H. Li, K.T. Kim, D.B. Yang and J.S. Yang (2001). Distribution of Organophosphorus pesticides in some estuarine environments in Korea. J. Fish. Sci. Technol., Vol. 4, pp. 201-207.
- [32] Yu, J., D.B. Yang, K.T. Kim and K.W. Lee(2002), Distribution of Organophosphorus pesticides in Asan and Kyeonggi Bay, Korea, J. Kor. Soc. Mar. Environ. Eng., Vol. 5, pp. 38-50.

원고접수일 : 2008년 12월 10일

원고수정일 : 2009년 02월 11일

게재확정일 : 2008년 03월 24일