

碩士學位論文

# 農藥의 分解 特性

- Fenitrothion과 EPN을 중심으로 -

指導教授 李 容 斗

110,998



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

姜 祥 玉

2001.

# 農藥의 分解 特性

-Fenitrothion과 EPN을 중심으로-

指導教授 李 容 斗

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2001년 6월 일

濟州大學校 産業大學院



環境工學專攻

姜 祥 玉

姜祥玉 의 工學 碩士學位 論文을 認准함.

2001년 6월

委員長 姜 上 圭 (인)

委 員 이 기 호 (인)

委 員 이 용 두 (인)

# 목 차

## Summary

I. 서론 .....	1
II. 이론적 고찰 .....	3
1. 연구동향 .....	3
2. 농약의 성질 .....	6
III. 재료 및 방법 .....	12
1. 재료 .....	12
2. 실험방법 .....	13
IV. 결과 및 고찰 .....	14
1. 수온의 영향 .....	14
2. pH에 따른 반응 .....	19
3. 광분해 반응 .....	22
4. 분해속도상수 .....	26
V. 결 론 .....	28
VI. 참고문헌 .....	29
<부록> .....	32

## 표 목 차

<Table 1>Gas Chromatographic Operation conditions of organophosphorus insecticides .....	12
<Table 2>Hydrolysis rate of Fenitrothion and EPN during 10 days .....	15
<Table 3> Photolysis rate of Fenitrothion and EPN during 10 days .....	22
<Table 4> Rate constants for Fenitrothion and EPN under various conditions .....	27

## 그림 목 차

<Fig 1> Oxidative Metabolism of Organophosphorus Compounds .....	8
<Fig 2> Chemical structure of Fenitrothion .....	9
<Fig 3> A route of Fenitrothion degradation .....	10
<Fig 4> Chemical structure of EPN .....	11
<Fig 5> Degradation rate of Fenitrothion during 10 days .....	15
<Fig 6> Daily variation of Fenitrothion residual rate in the dark condition .....	16
<Fig 7> Degradation rate of EPN during 10 days .....	17
<Fig 8> Daily variation of EPN residual rate in the dark condition .....	18
<Fig 9> Residual rate of Fenitrothion according to pH .....	20
<Fig 10> Residual rate EPN according to pH .....	21
<Fig 11> The effect of sunlight on the daily concentration of Fenitrothion .....	24
<Fig 12> The effect of sunlight on the daily concentration of EPN .....	25

# Degradation Characteristics of Pesticides :

For Fenitrothion and EPN

Sang-Ok Kang

*Department of Construction and Environmental Engineering*

*Graduate School of Industry*

*Supervised by Professor Yong-Doo Lee*



## Summary

In order to evaluate the degradation of pesticides in the water environment, the effects of water temperature, photolysis, pH condition and deactivation of Fenitrothion and EPN were investigated in the laboratory experiment.

The pesticides were eluted with n-hexan and analysed by FPD-GC.

Results showed that the degradation rate increased with water temperature and that Fenitrothion and EPN were the most readily decomposable by photolysis.

Degradation rate of Fenitrothion and EPN by hydrolysis at 30°C in the buffer solution of pH 3, pH 5, pH 7, pH 9 and pH 11 was 50, 53, 57, 62, 76% and 70, 74, 79, 91, 97%, respectively, demonstration instability in alkaline solution. Fenitrothion was degraded 1.4~1.8 times faster and EPN was degraded 1.8~2.41 times faster at

30°C than at 10°C. Degradation rate of Fenitrothion were 62% under the dark condition and 74% under sunlight at pH 11. Degradation rate of EPN were 95% under the dark condition and 99% under sunlight at pH 11.

Fenitrothion and EPN were rapidly degraded with an increase Temperature and decomposed faster in the alkaline solution of pH 11 than in the acidic solution of pH 3

# I. 서론

근대 산업 사회가 시작된 이래 급속한 인구 팽창에 따른 식량 증산을 위하여 화학비료와 농약의 대량 사용이 불가피해졌고, 이로 인한 여러 가지 문제가 발생하고 있다. 이 중 농약은 작물에 살포하거나 토양에 시용된 후 일정량이 작물에 흡수되거나 휘산 또는 분해되며, 그 잔류분은 강우나 관개에 의해 유입되는 토양수를 따라 지하수면에도달한 후 지표수로 유출되어 환경에 피해를 주거나 인간에게 직접 피해를 주기도 한다(金澤, 1991; 김 등 1998; 伏脇 등, 1993; 김 등, 1998). 대부분의 농약은 소수성을 띠고 있으므로 토양에서의 이동은 비교적 적은 것으로 알려져 있으나 유동성 콜로이드에 의한 가속이동이나 불포화대의 물-공기 계면의 유동성 등의 다양한 요인에 의한 오염 가능성이 있다(공 등, 2001; 김 등, 1998). 이와같은 오염가능성을 좌우하는 중요한 인자로는 농약의 물리화학적 특성, 기상요인, 살포방법 등이 있는데, 물리화학적 특성 중 대표적인 것으로 수용성, 가수분해성, 광분해, 증기압, 옥탄올/물 분배계수 등을 들 수 있으며, 이러한 특성들은 농약의 환경 중 운명을 예측할 수 있는 필수 자료로서 빼놓을 수 없는 항목이다.

수용성은 농약의 환경내 이동과 생체내로의 침투에 중요한 인자로서 일정한 온도와 압력하에서 농약이 포화 수용액에 녹아있는 평형상태에서의 농도로 정의되고 또한 수중에서 진행되는 가수분해, 광분해, 산화, 환원, 생분해 등은 그 화합물의 수용성에 의하여 영향을 받는다.

수용성과 연관되어 가수분해는 그 물질의 안정성 및 분해에 영향을 미치는 기본인자로 환경중에서는 화학물질의 양에 비하여 물의 양이 충분한 상태이므로 반응의 속도는 주로 일차반응 속도식에 의존한다고 알려져 있다(김 등, 1997).

광에 의한 분해를 보면, 수표면이나 지표면으로 유입된 농약은 표면에서 태양 에너지에 의해 광화학적 반응을 받게된다. 표면에서는 농약 자체가 태양 에너지를 흡수함으로써 일어나는 직접적인 광분해(direct photolysis)와 표면내의 다른 물질로부터 에너지를 전달받아 일어나는 간접적인 광분해(indirect photolysis 혹은 sensitized photolysis)가 일어나며 지면 환경의 성질(태양광의 강도와 파장 범위 등)과 농약의 물리 화학적 성질(광흡수 파장의 범위, 고유한 광화학 반응 경향 등)에 의해 광분해의 특성이 결정된다. 직접적인 광분해의 경우는 광(>290nm)의 직접 농약과 반응하게 되어 분자간 결합



이 끊어지고 새로운 화합물이 생성되거나, 생성을 유도할 수 있는 반응성이 높은 종으로 변화하게 되는 것을 말하며, 간접적인 광분해의 경우는 광을 흡수하지 못하는 농약이라도 표면에서 광을 흡수한 감광제가 전달하는 에너지에 의해 반응이 일어나게 되는 것을 말하며(정 등, 2000), 이러한 복합적인 영향을 파악하므로써 농약의 분해 특성을 파악할 수 있다.

한편, 제주도에서 농경지 면적은 59,207ha이며, 농약은 100kg/ha를 사용하고 있으며(제주도, 1996), 2000년도에는 살균제 2,495톤, 살충제 2,411톤, 제초제 1,304톤 기타 194톤 등 총 6,404톤을 사용한 것으로 파악되고 있다. 그 중 다량으로 사용되고 있고, 잔류성이 길기 때문에 환경에 위해성을 줄 것으로 예상되는 10종 농약에 대해서 조사한 결과 살충제는 endosulfan, chlorpyrifos, ethoprophos, EPN, 살균제는 chlorothalonil 및 제초제는 pendimethalin, bromacil 등 7종 농약이 0.021~18.05mg/kg이 잔류하는 것으로 보고되었다(오 등, 1998)

또한, 제주도내 7개 골프장에서 '98년 1년간 사용한 농약 중 많이 사용되고, 잔류성이 길어 오염 잠재성이 클 것으로 예상되는 농약 (fenitrothion, chloropyrifos, chloropyrifos -methyl, ethoprophos, iprodione)의 잔류량을 조사하였다. 그 결과 fenitrothion의 경우 조사 골프장 모두에서 0.003~0.209mg/kg이 검출되었다(제주도, 2000)

제주도는 도서지역의 특수성으로 인하여 생활용수를 비롯하여 농업, 공업용수 등 필요한 물의 대부분을 지하수에 의존하고 있다. 이러한 지하수는 부존량이 일정한 반면 수요량은 매년 급격히 증가하고 있어 이를 잘 관리하지 않으면 멀지 않은 장래에 물부족 상태에 직면하게 될 것이다. 그러므로 이 한정된 물을 아껴쓰는 것도 중요하지만, 더욱 중요한 것은 오염되지 않도록 하는데 있다.

제주도의 지하수 오염원은 주로 생활하수와 축산폐수, 그리고 비료와 농약으로 나눌 수 있는 데, 특히 농약으로 인한 오염은 인체에 지대한 영향을 미치게 됨으로 이에 대한 사전 예방 대책을 세우는 것은 매우 중요한 일이다.

따라서, 본 연구에서는 제주도 토양에서 많이 검출되고 있으며, 독성이 큰 EPN과 Fenitrothion을 대상으로 농약의 분해에 영향을 끼치는 것으로 알려진 많은 환경요인들 중 수용액 상에서 수온, pH, 광에 따른 분해 특성을 조사하는 데 그 목적을 두고 연구를 수행하였다.

## II. 이론적 고찰

### 1. 연구동향

농약의 분해특성은 농약의 종류 및 외적 환경요인에 크게 좌우되며, 최근 반감기가 매우 짧은 농약의 개발이 활발하게 진행중이다.

문(1990)은 침수토양중에서 Fenitrothion의 분해속도에 미치는 각종 토양환경조건의 영향을 조사한 결과 Fenitrothion은 습윤조건에서보다 침수조건에서 월등하게 빨리 분해되었으며, 토양중 분해반감기는 4일 이내였다. 분해속도는 토양종류에 따라 차이를 보였으며, 저온(15℃)에서보다 고온(35℃)에서 현저히 빨리 분해되었다.

또한 토양중 Fenitrothion의 분해는 벅짚 첨가에 의하여 현저히 촉진되었으나 복합비료 첨가나 살균제 IBP와 제초제 burachlor의 혼합처리에 의해서는 거의 영향을 받지 않았고, 토양중에서 Fenitrothion 분해균의 증식과 Fenitrothion의 분해속도는 비례하였다.

김 등(1994)은 유기인계 살충제인 디메톤-s-메칠, 다이아지논, 파라치온, 펜토에이트 그리고 이피엔 등을 몇 종류의 물에서 pH 조건하에서 시간별로 분해과정을 조사하였다. 다이아지논은 pH 4 조건에서는 14일이 지나면 거의 제거가 되었고, pH 11에서는 7일 후 거의 제거가 되었다. 이 조건에서 분해과정은 특히 광선보다는 pH 조건에서의 분해가 우선이라고 생각되고, pH 7에서는 디메틸-s-메칠을 제외한 나머지들은 112일 이후에도 강한 잔류성을 보이고 있었다.

김 등(1996)은 유기인계 화합물의 산화대사 중 반응성 중간체와 반응기작에 관해 고찰한 결과 현재 사용되고 있는 유기합성 농약의 중요한 부분을 차지하고 있는 유기인계 농약의 대부분은 분자에 황원자를 포함하고 있으며, 환경이나 생체 내에서 대사되어 활성화되거나 무독화 된다고 했다. 이에 관련된 다양한 반응 중 산화반응이 주요 대사 반응으로 여겨지는 데 이 산화대사에 의해 생성된 대사물의 특성도 중요하거니와 반응 중 생성되는 반응성 중간체에 대한 연구는 대사반응의 경로 및 기작 구명에 필수적이고 농약의 독성학적 특성을 이해하는 데 중요한 위치를 차지한다고 하였다.

박 등(1996)은 하천의 농약 유출특성을 조사하기 위하여 3종류(Fenitrothion, Phentoate, Chlorpyrifos) 농약을 대상으로 분해에 영향을 미치는 인자인 수온, 광분해,

토양 등에 의한 흡착 등에 대하여 실내 실험한 결과에서 수온이 높을수록 농약의 분해 속도가 증가하였고, 광분해 반응에서 반응속도는 Phentoate, Chlorpyrifos, Fenitrothion의 순으로 나타났고, 토양에 잔류하는 농약의 양은 논, 밭 토양에서 각각 유입 농약 농도의 4.9~24.0%, 2.1~29.2%의 범위라고 보고하였다.

김 등(1997)은 농약의 물리화학적 특성에 관한 연구의 일환으로 Captafol의 수용성, 가수분해, 증기압, 분배계수를 측정하였다. 그 결과 수용성은 25℃ 조건에서 2.24ppm이었으며, 가수분해에 의한 반감기는 온도 25℃에서 pH 3.0인 상태에서는 77.8시간, pH 7.0인 상태에서는 6.54시간, pH 8 조건에서는 0.72시간으로 나타나 알칼리 조건에서 불안정한 화합물임을 확인하였다. 산성조건에서의 반감기는 온도에 영향을 받지 않았으나, 중성, 알칼리 조건에서의 반감기는 40℃에서 매우 짧았다.

김 등(1997)은 농약의 물리화학적 특성에 관한 연구의 일환으로 Flupyrazofos의 수용성, 가수분해, 증기압, 옥탄올/물 분배계수에 대한 연구를 수행한 결과 수용성은 25℃에서 0.80ppm으로 낮았고, 가수분해 반감기는 온도 25℃인 상태에서 pH 4.0에서 266.5시간, pH 7.0에서는 180.0시간, 그리고, pH 9.0에서는 120.9시간으로 알칼리 조건에서 불안정하였으며, 가수분해는 25℃보다 40℃에서 2~4배 정도 빠르게 진행되었다고 보고하였다.

김 등(1998)은 다이아지논, 이피엔, 클로로타노닐, 디코폴에 대해서 회분식 반응기(자외선 램프, 8Wx6)를 이용하여 pH 3.0 및 3.5% 염수에서 자외선을 조사하면서 그 분해 과정을 관찰하였다. 그 결과 다이아지논은 자외선조사에서 92%, pH 3.0에서 88%, 그리고 염수에서는 86% 정도 제거되었으며, 이피엔은 다이아지논보다 빠른 시간내에 분해되었고, 클로타노닐은 자외선조사, pH 3.0에서의 자외선 조사, 3.5% 염수의 자외선조사에서 반응시간 30분에서 분해되는 결과를 나타내었다.

민 등(1999)은 Dichlorvos 및 methidathion에 대한 광분해 실험을 수행하여 속도상수와 분해생성물을 측정하였다. 햇빛을 이용한 광분해 실험에서 두가지 농약이 상당기간 동안 안정함을 확인할 수 있었고, 자외선을 이용한 광분해 실험에서는 dichlorvos의 광분해 속도상수와 반감기는 각각 0.0208 및 33.3분으로 조사되었고, methidathion의 경우 각각 0.6789 및 1.0분으로 조사되었다. 광분해에 의한 분해생성물을 확인한 결과 dichlorvos에서는 분해생성물로 O,O-dimethyl phosphate를 확인하였고, Methidathion의 경우 분해생성물로 O,O-dimethyl phosphorothioate와 O,O-dimethyl phosphorodithiate를 확인하였다.

정 등(2000)은 유기인계 살충제 Flupyrzofos의 수중 광분해에 대한 연구에서 순수한 증류수에서 flupyrzofos는 광에 매우 안정하여 단순한 가수분해에 의한 감소가 관찰되었고, acetone의 함량이 0.047%, 물 비가 0.006 이상이 되는 경우 flupyrzofos에 대한 광분해 촉진 효과가 발생할 것으로 예측하였다.

한 등(2000)은 포장과 실내실험에서 cyfluthrin의 토양 중 반감기에 큰 차이를 끼치는 환경요인들을 구명하고자 여러 가지 조건에서 분해와 이동실험을 수행한 결과 미생물의 유무, 온도 및 광도의 차이에 따른 분해실험결과에 의해 퇴귀식에서 구한 cyfluthrin의 분해 반감기는 살균토양에서보다 비살균 토양에서 1.9배, 15℃에서보다 25℃에서 1.2배 짧았고, 휘발조건에서의 분해반감기는 11.8일이었고, 비휘발조건에서는 23.8일로 휘발 유무에 따라서 차이가 있었다. 수용액 pH의 차이에 따른 분해반감기는 산성용액에서보다 알칼리 용액에서 짧았다.

禹등은 Fenitrothion 분제의 주성분 분해에 미치는 요인으로 수분과 염기를 들었으며, 분해 생성물로는 dimethyl phosphorothionate와 3-methyl-4-nitrophenol 및 이 유사화합물을 확인하였다.

김 등(1988)은 계면활성 micelle을 형성하는 acetonitrile 용액에서 Fenitrothion의 전기화학적 환원을 direct current 및 differential pulase polarography, cyclic voltammetry 그리고 controlled potential coulometry 방법으로 연구하였다. 그 결과 Fenitrothion의 환원 과정은 1단계로 4전자 이동에 의한 부분 가역적 전자이동 화학반응(EC)기구로 O,O-dimethyl--O-(3-methyl-4-hydroxyaminophenyl)-phosphorothioate를 형성하고, 더 높은 음전위에서 2전자 이동에 따른 양성자 반응으로 phosphorus 원자와 phenoxy group의 단일 결합이 끊어지면서 주 생성물인 p-amino-m-cresol과 dimethyl thiophosphinic acid를 생성하였다. Sodium lauryl sulfate micelle 용액에서 polarographu 환원파는 전체적으로 억제되었으며, 특히 1차 환원파는 음이온 micelle의 선택적 작용으로 2단계로 분리되었다고 보고하였다.

## 2. 농약의 성질

### 1) 농약의 화학적 성질

농약의 화학적 안정성은 농약의 환경 중 잔류에 큰 영향을 준다. 화학적 안정성을 갖고 있는 농약이 모두 미생물의 분해에는 안정하다고 볼 수 없으나 화학적 안정성을 나타내는 많은 농약들이 미생물에 의한 분해에도 비교적 안정하다고 알려져 있다.

또, 농약분자의 극성도와 분자량의 크기는 휘발성과 용해성 등의 영향을 주게 되며, 극성이 커서 용해가 잘 되는 농약은 비교적 용탈이 용이하게 일어나고, 또한 가수분해에 의해 분해가 촉진되기도 한다. 난용성 화합물은 대체로 미생물에 의한 분해도 적게 받는 경향이며, 양이온 화합물은 토양에 흡착되어 장기간 체류하는 경향이 크다.

### 2) 농약의 화학적 변환과 분해

농약의 토양중 화학적 분해과정에는 토양수분이 관여하는 가수분해와 산화가 보편적이며, 이성질화 및 환원과정 등도 이루어진다. 그리고, 가수분해는 점토광물에의 표면흡착성, 금속산화물, 금속이온 및 유기물 등과 같은 촉매역할을 하는 물질들에 의해 촉진되기도 한다.

또,  $\text{Cu}^{2+}$ 의 촉매작용에 의한 가수분해도 알려졌는데, Dursban제는  $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4$ 의 배위화합물과 결합하여 분해된다.

한편, S-triazine 계통의 제초제는 분자내에서 양자화(protonation)된 후 가수분해된다고 알려져 있으며, Kahn은 Atrazine제는 pH가 낮아질수록 빨리 가수분해된다고 밝혔고, Atrazine제의 폴빈산 수용액 중에서의 가수분해 상수를 연구한 결과 pH를 일정하게 하였을 때, Atrazine제의 가수분해는 폴빈산의 농도에 관계없이 Atrazine의 농도에 대한 1차반응임을 보고하였다.

그리고, benzamiderP 제초제인 pronamide제는 고리화반응이 일어난 후 가수분해된다고 밝혔으며, 토양의 온도가 높을수록 반응속도가 빨라진다고 하였다.

### 3) 광분해(photodecomposition)

태양광선 중의 자외선(290~450nm)은 토양을 비롯한 환경에 충분한 에너지를 공급하여 농약의 대사과정에 관여한다. 그러나, 자외선이 토양내로 투과되기는 어려우므로 실

제로 농약의 광분해가 이루어지는 범위는 토양표면으로 국한되며, 또 자외선의 강도와 조사시간 농약의 구조적 특성에 따라 분해 및 대사정도가 달라지게 된다.

따라서 많은 광분해 연구는 실제 포장 조건이 아닌 실험적인 조건에서 자외선 등을 가지고 수행되었으나 일부 대사산물은 태양광선하에서의 분해 대사물과 일치되기도 한다. 대체로 광분해는 폴빈산과 같은 광에 민감한 물질들의 함량이나 토양수분, pH 등에 의해 영향을 받는 데, Atrazine의 광분해는 폴빈산의 함량이 높을수록 증가하는 경향이 있다(한 등, 1996).

#### 4) 유기인계 농약의 특징

유기인계 농약은 무기인산의 수소대신 여러개의 치환기가 붙어 있는 형태이며, 경우에 따라서는 산소원자가 유황과 치환되어 있는 thionophosphate나 phosphorodithioate 계의 화합물도 있다.

유기인계 농약의 작용상의 특성을 보면 살충력이 강하고 적용해충범위가 넓고, 동식물체내에서 분해가 빠르고, 체내의 축적작용이 없이 빨리 분해되며, 광선에 의한 분해가 빨라 잔효성이 비교적 적은 편이다. 또한, 유기인계 농약은 에스테르형이므로 다른 농약에 비하여 안정성이 약하고 약산성 중성에는 안정하고, 알칼리에는 가수분해가 되기 쉬우며, 특히 인산에스테르, 디치오 인산에스테르는 티오 인산에스테르에 비해 불안정한 것이 많다(김 등, 1994).

그러나, 유기인제는 유기염소제에 비해 훨씬 분해가 잘 되어 유기인제를 살포할 때 대부분의 경우는 수주이내에 토양으로부터 소실된다고 알려져 있고, 이와 같은 분해특성은 이들 화합물이 쉽게 가수분해 되기 때문이다(한 등, 1997)

유기인계 농약의 대사반응들은 주로 동물에서는 mixed function oxidase(mfo)가, 식물에서는 peroxidase 등이 환경중에서는 태양광선이 주작용자로 보고되어 있으며, 많은 경우에 있어서 산화반응 경로에 의해서 일어난다. 이들 중에 중요한 반응으로 (a) thiophosphoryl group의 산화적 탈황반응, (b) sulfide의 sulfoxide 또는 sulfone화 반응을 꼽을 수 있고, 이외에 (c) alkyl 또는 aryl group의 수산화 반응과 (d) phosphoamidates의 N-oxidation 등을 들 수 있다(Scheme 1).

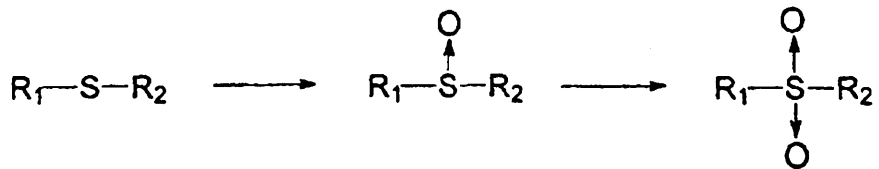
이상의 반응중에서 (a), (b)는 주로 활성화된 대사물을 생성하게 되는데 예를 들면 (a) 반응은 탈황에 의해 모화합물보다 독성이 강한 phosphate를 생성하게 되며 parathion이나 Fenitrothion 같은 phosphorothionates, dimethoate나 malathion 같은

phosphorodithioates, 또는 fonofos 같은 phosphonodithioates 등의 다양한 농약에서 그 예를 볼 수 있다(김 등, 1996)

(a) Oxidative desulfuration



(b) Conversion of sulfide to sulfoxide and sulfone



(c) Hydroxylation of an aryl or alkyl group



(d) N-oxidation of a phosphoramidate



[Scheme 1]

Fig. 1. Oxidative Metabolism of Organophosphorus Compounds.

### ① Fenitrothion

Fenitrothion은 밀가루 갑충(甲蟲), grain beetles(곡류 갑충), 그리고 grain weevils(곡류바구미) 방제용으로 사용된다. 약제에 따라서는 식품에 혼합하기 보다는 창고의 흡수성 벽에 살충제를 살포함으로써 식품 잔류문제를 최소화 시킬 수 있다.

Fenitrothion은 가수분해와 nitro의 amine기로의 환원이 중요한 과정인 데 특히 담수 토양조건에서는 nitro기의 환원속도가 대단히 빠르다고 알려져 있다.

대체로 Fenitrothion제는 호기 조건하에서는 O-demethylation이 우선하여 일어나고 뒤따라 가수분해 되는 것으로 밝혀졌다(한 등, 1996)

Corsby, Greenhalgh 등은 Fenitrothion의 경우, 광분해 경로에 대하여 Fig.3과 같이 제시하였다. Fenitrothion(I) 물질에서 Fenitrothion의 핵산이나 메탄올 용액에 빛을 조사하면 S-이성체(VIII)와 갈색 중합체가 다량 생성되며, 이것은 부식산물과 니트로기의 광환원이 일어난 후 중합되는 것으로 보고하고 있으며, 광분해에 의한 분해속도는 매우 빠르며, 초기(1일전)단계에서 대부분의 Fenitrothion(I)에서 (II), (IV), (VI)로 변화 분해되며, 분해속도가 느리게 나타나는 것은 S-이성체(VIII)로 전환되어 재차 분해되는 경우와 그외 농도변화 등에 의한 영향으로 분해속도가 점차적으로 느리게 된다고 보고하고 있다.(박 등 1996)

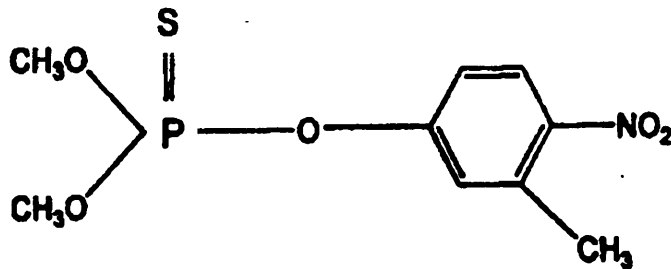


Fig. 2. Chemical structure of Fenitrothion.



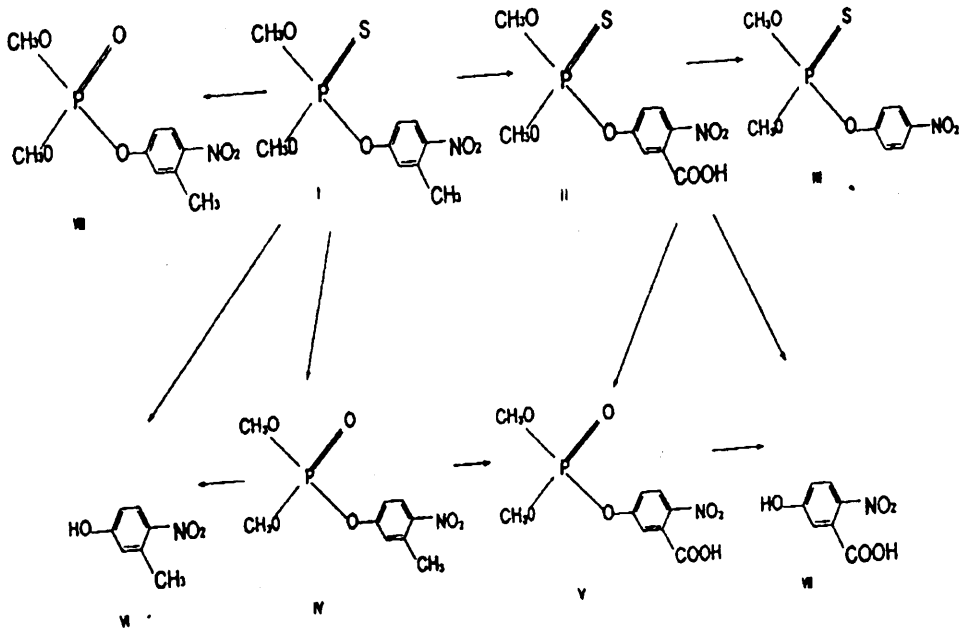


Fig. 3. A route of Fenitrothion degradation  
(after Crosby, D. G. and Tutass, H. O., 1966, 박 등, 1996)

## ② EPN

화학명이 O-Ethyl O,4-nitrophenyl phenylphosphonothioate인 EPN은 불가연성이며, 옅은 황색의 고형물질 혹은 갈색의 결정형 물질로서 분자량이 323.31이고, 비중은 25℃에서 1.268이다. 또, 융해점이 36℃이고, 100℃에서 0.03mmHg의 낮은 증기압을 갖고 있으며, acetone과 다른 ketone류 및 benzene에 잘 녹는다.

EPN은 과수의 잎말이나방류, 심식충류, 방패벌레, 매미충류, 각지벌레류, 진딧물류, 응애류, 사과면충등에 사용되는 유기인계 살충제이다. 우리나라에서는 EPN이란 이름으로 45% 유제가 생산되고 있으며, 특히 제주도에서는 감귤의 루비각지벌레, 진딧물 방제를 위해 사용되고 있다(Tomlin, 1994)

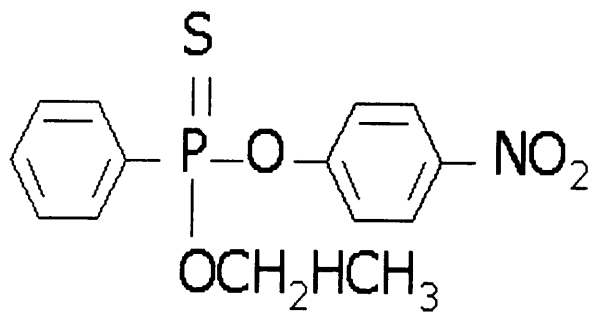


Fig.4. Chemical Structure of EPN.

### Ⅲ. 재료 및 방법

#### 1. 재료

본 연구에서는 제주도에서 다량 사용하고 있고, 독성이 강한 Fenitrothion과 EPN을 선택하여 실험에 사용하였다.

Fenitrothion은 시판되고 있는 상품명 스미치온(Fenitrothion 50%)을 200ppm으로 조제하여 실험에 사용하였다. EPN의 경우도 시판되고 있는 상품명 EPN 유제를 200ppm으로 조제하여 실험에 적용하였다.

이들 시료 중 농약의 농도는 시료 10ml에 포화 NaCl 10ml를 가하고, n-hexane 10ml씩 2회 추출하고, 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 탈수 후 FPD를 장착한 GC를 이용하여 분석을 행하였다. 분석에 사용된 GC 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Gas Chromatographic Operation conditions of organophosphorus insecticides

Pesticide	Organophosphorus insecticides
Model	Hewlett Packard 6890
Detector	FPD
Column	HP-1 (length 10m, i.d 530 $\mu$ m, Methyl siloxane)
Carrier gas	Nitrogen, purity 99.999%
Oven temp, $^{\circ}$ C	120
Injector temp, $^{\circ}$ C	180
Detector temp, $^{\circ}$ C	200
Sample size, $\mu$ l	2

## 2. 실험방법

### 1) 수온에 따른 분해

수온에 따른 농약 성분의 분해 특성을 조사하기 위하여 Fenitrothion과 EPN을 각각 200ppm으로 조제하여 멸균병(용량 100ml)에 100ml씩 넣어 밀봉하고, 알루미늄 호일 (Aluminum Foil) 로써 빛을 차단시킨 후 온도를 10℃, 30℃로 조절하여 시료를 Incubator에 정치시킨 후 경시 변화에 따라 실험을 행하였다.

### 2) pH에 따른 반응

대상 농약 시료를 200ppm으로 조제한 후 0.1% NaOH와 0.1%HCl로서 pH를 각각 3, 5, 7, 9, 11로 조절하여 멸균병에 100ml씩 넣고, 알루미늄 호일로 빛을 차단시킨 후 온도를 각각 10℃, 30℃로 조절하여 실험을 행하였다.

### 3) 광분해 반응

Fenitrothion과 EPN을 각각 200ppm으로 조제하여 멸균병에 각각 100ml씩 넣고, pH를 각각 3, 5, 7, 9, 11로 조절하고, 자연광을 조사하여 실험을 행하였다. 대조구는 알루미늄 호일로써 빛을 차단시킨 후 동일 조건으로 하였다.

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 수온의 영향

Fig. 5는 Fenitrothion이 10일 동안의 분해된 율을 온도별로 나타낸 것이다.

초기농도 200ppm에서 10일 동안에 분해율을 보면 각 pH 조건에서 온도가 10℃에서 30℃로 상승함에 의해 평균 17%의 증가를 보였다. 두 온도 조건에서 가장 높은 분해율을 보인 경우는 pH 11인 조건인 것으로 나타났다.

Fig. 6은 각 pH 조건에서 Fenitrothion의 온도에 따른 10일 동안의 농도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 각 pH 조건에서 온도가 30℃인 경우가 10℃인 경우 보다 가수분해가 빠르게 된다는 것을 알 수 있었다. Fenitrothion은 산성인 조건에서는 시간에 따른 분해율에 미치는 온도의 영향이 크지 않으나 알칼리 용액인 경우에는 온도상승 효과가 산성용액의 경우에 비해 크게 나타남을 알 수 있다. 특히, pH 11에서는 빠르게 가수분해 되었다. 이런 결과는 토양 중에서 Fenitrothion의 분해에 관한 실험에서 토양 온도가 35℃일 때 반감기가 2.1일 이라고 밝힌 문(1990)의 결과와 흡사하다. 또한 박(1974)은 Fenitrothion의 pH 12, 온도 40℃인 조건에서 123분 정도라고 밝힌바 있다.

Fig. 7은 온도변화에 따른 EPN의 농도 변화를 각 pH별로 나타낸 것이다. 그림에서 보면 EPN의 경우도 Fenitrothion과 같이 온도가 10℃에서 30℃로 증가함에 따라 가수분해가 빠르게 일어남을 알 수 있다. 또한 산성인 경우 반응 초기에는 온도의 영향을 뚜렷하게 찾을 수가 없었으나 알칼리성인 조건에서는 반응초기부터 뚜렷한 온도의 영향을 보임을 알 수 있었다.

Fig. 8은 각 pH 조건에서 EPN의 10일 동안의 농도 변화를 온도별로 나타낸 것이다. EPN의 경우도 각 pH 조건별로 온도가 30℃인 경우가 10℃인 경우 보다 가수분해가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. EPN의 분해율도 알칼리성인 경우에 온도 상승효과가 크게 나타나는 경향을 보이고 있다.

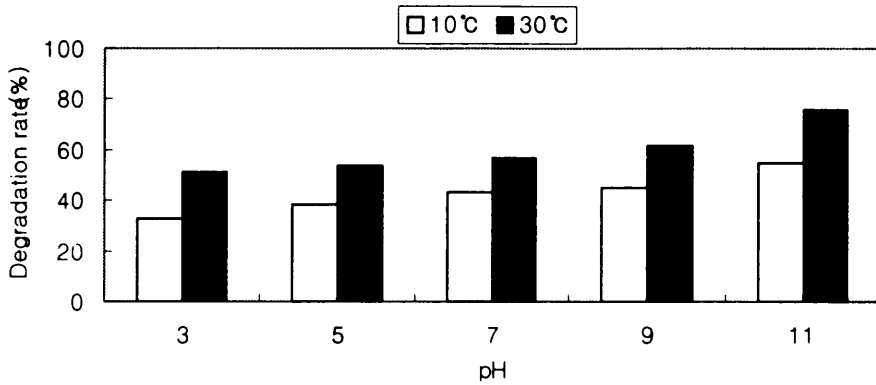


Fig.5. Degradation rate of Fenitrothion during 10 days.

Table 2. Hydrolysis rate of Fenitrothion and EPN during 10 days.

(unit : %)

		pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
Fenitrothion	10°C	33	38	43	45	55
	30°C	51	54	57	62	76
EPN	10°C	57	63	66	69	75
	30°C	70	74	79	91	97

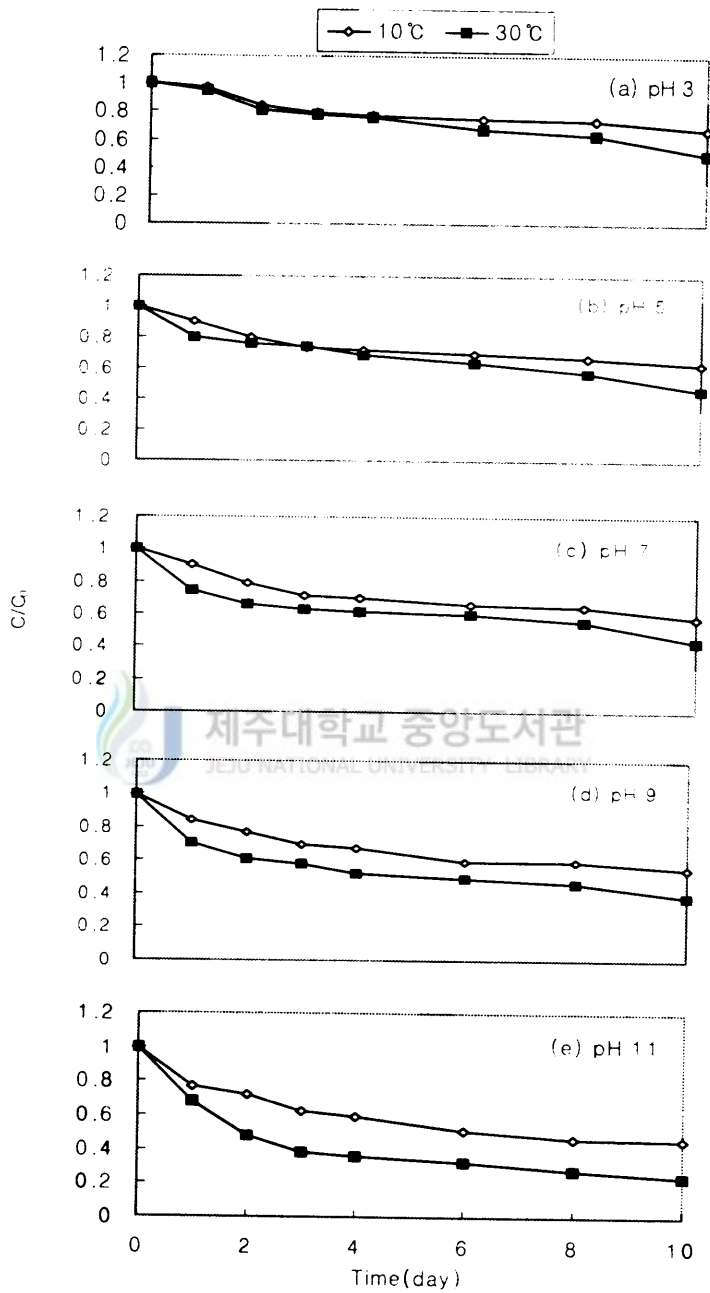


Fig.6. Daily variation of Fenitrothion residual rate in the dark condition.

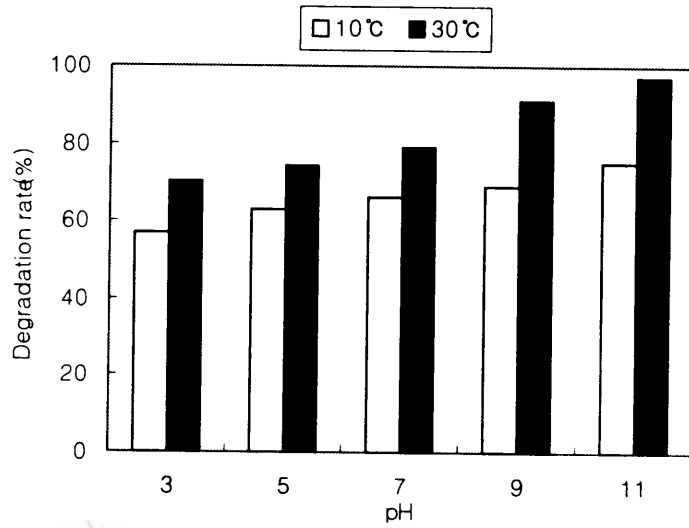


Fig. 7. Degradation rate of EPN during 10 days.



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



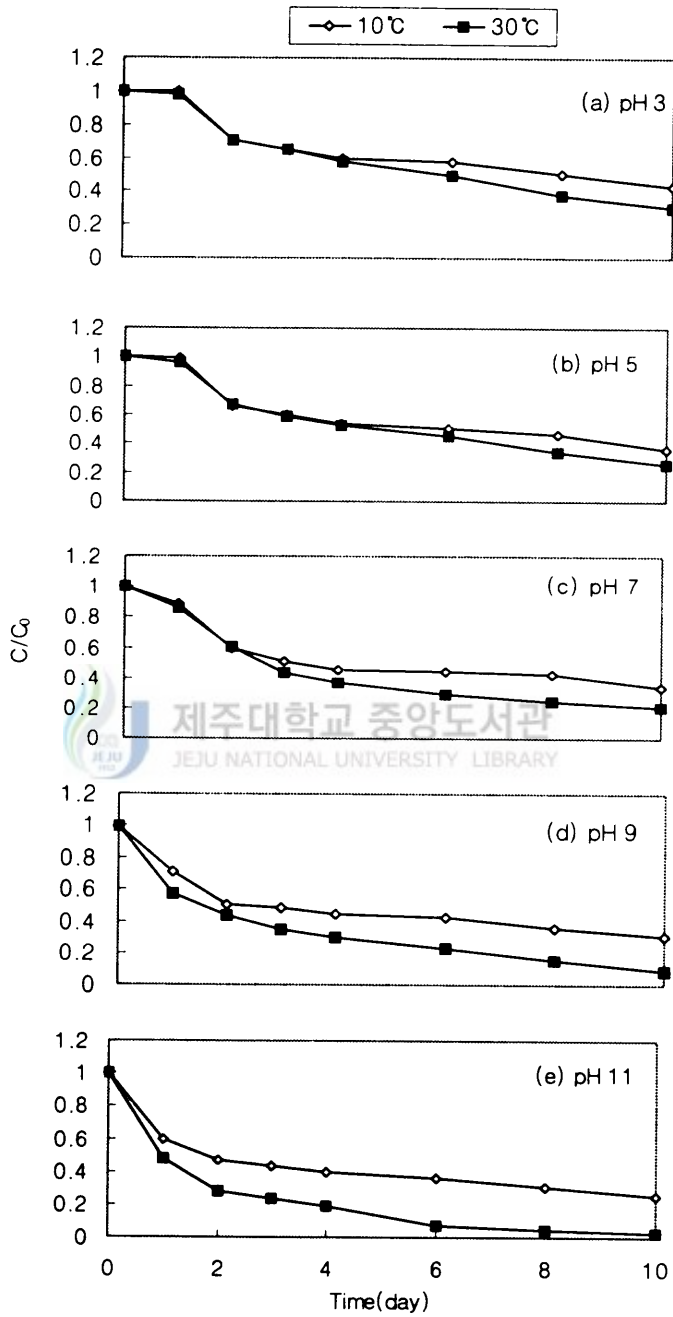


Fig. 8. Daily variation of EPN residual rate in the dark condition.

## 2. pH에 따른 반응

Fig.9는 pH 변화에 따른 Fenitrothion의 경시적 농도 변화를 온도별로 구분해 나타낸 것이다. 그림에서 보면 시간에 따라 농도가 점점 감소되고 있으며, pH가 높을수록 그 감소폭이 증가함을 볼 수 있다. 그리고, 온도 10℃와 30℃의 경우를 비교해 보면, 높은 온도에서 시간에 따른 농도 감소폭이 큼을 알 수 있었다. 이를 분해율로 보면 온도 10℃에서 pH 3, pH 5, pH 7, pH 9, pH 11인 조건에서 10일동안의 분해율은 각각 33, 38, 43, 45, 55%이고, 30℃인 경우는 각각 50, 53, 57, 62, 76%임을 알 수 있었다.

Fig.10은 pH 변화에 따른 EPN의 경시적 농도 변화를 온도별로 나타낸 것이다. EPN의 경우에도 Fenitrothion과 비슷한 농도감소 패턴을 보이지만 EPN의 경우에는 반응초기인 2일 이내에 큰 농도 감소폭을 보임을 알 수 있었다. EPN의 분해율을 보면, 온도 10℃인 경우에 pH 3, pH 5, pH 7, pH 9, pH 11인 조건에서 10일동안의 분해율은 각각 57, 63, 66, 69, 75%를 나타내고 있고, 30℃인 경우는 각각 70, 74, 79, 91, 97%를 나타내고 있었다. 이런 결과는 김 등(1994)은 햇빛이 없는 장소에서 pH 11인 조건에서 실험을 한 결과 EPN의 경우 14일 이후에는 거의 분해되었다고 보고한 결과와 유사함을 알 수 있었다.

이는 Fenitrothion이나 EPN과 같은 유기인계 농약은 에스테르형으로서 다른 농약에 비하여 안정성이 약할 뿐만 아니라 알칼리성 조건 또는 광이 존재하는 경우에 가수분해가 쉬워 빠르게 분해된다고 알려져 있다(김 등, 1994).

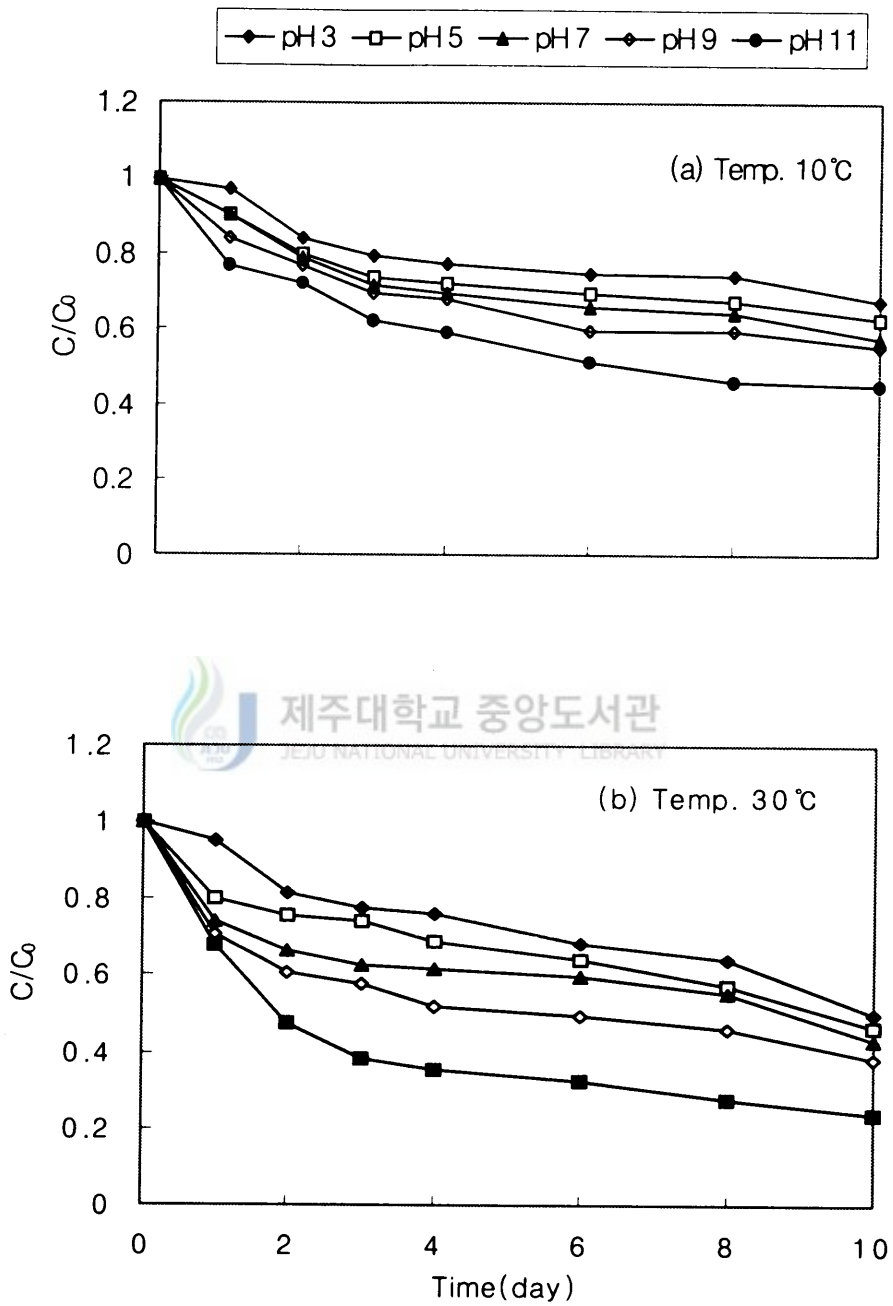


Fig. 9. Residual rate of Fenitrothion according to pH.

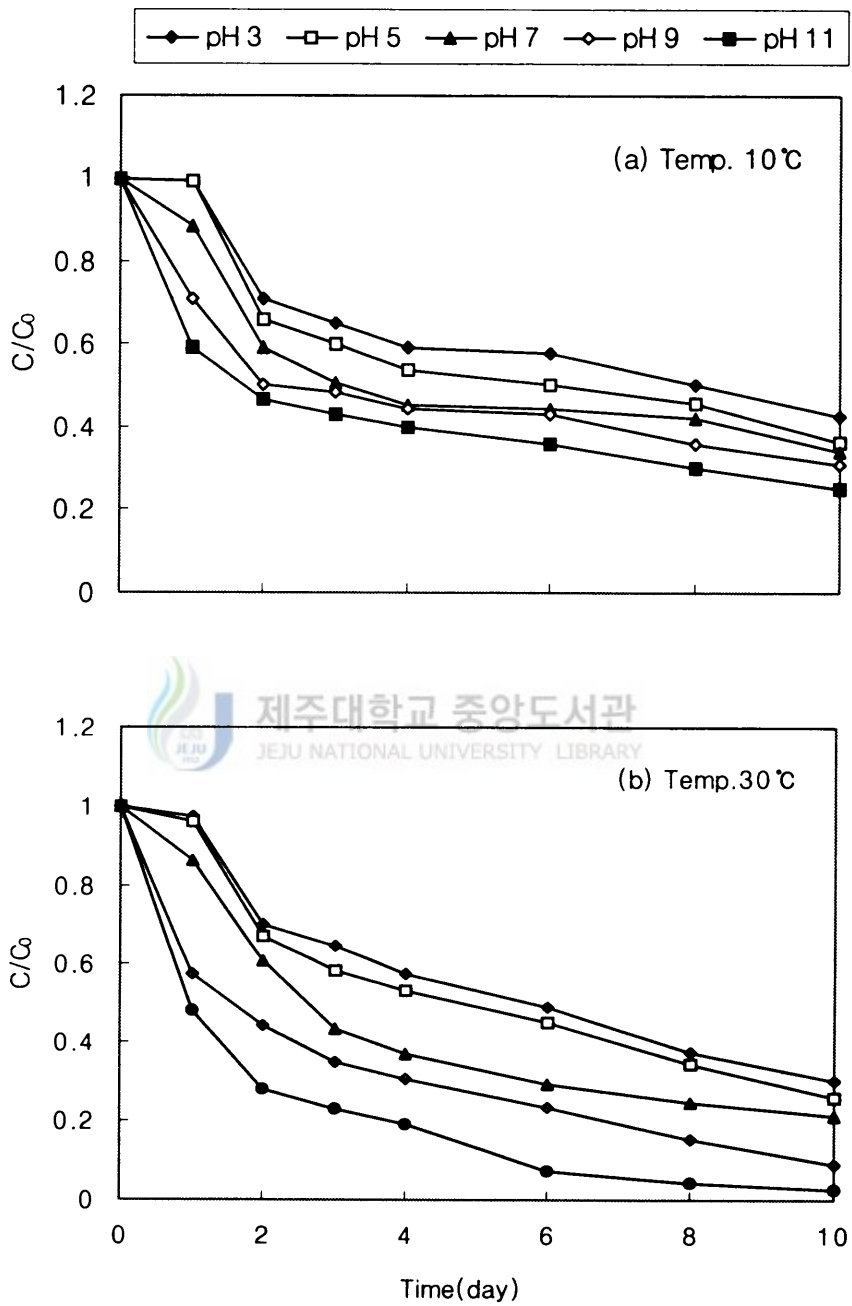


Fig. 10. Residual rate of EPN concentration according to pH.

### 3. 광분해 반응

Table 3은 자연광에의 노출여부에 따른 Fenitrothion과 EPN의 10일 경과 후의 광분해율을 pH에 따라 정리한 것이다.

표에서 보면 Fenitrothion과 EPN 모두 광이 없는 경우에 비해 광이 존재하므로써 분해율이 증가됨을 알 수 있었다. 그 분해율을 보면 Fenitrothion의 경우 중성, 산성인 경우에는 광이 존재함으로서 8% 정도의 증가를 보이고, pH 11에서는 12%의 증가를 보인다. 그렇지만 EPN의 경우에는 광이 존재하므로써 pH 3에서 pH 9로 높아짐에 따라 분해율도 6%에서 18%까지 증가되지만 pH 11에서는 3% 정도의 증가율을 나타냈다.

Fig. 11과 Fig. 12는 태양광의 유무에 따른 Fenitrothion과 EPN의 농도 변화를 각 pH별로 나타낸 그림이다. 이들 그림을 전체적으로 보면 Fenitrothion이나 EPN 모두가 광분해 초기인 2일 이내에는 비교적 빠른 분해를 보이고 그 이후에는 분해정도가 떨어지는 경향을 보이고 있다. 특히 Fenitrothion의 경우가 이런 경향을 보다 뚜렷하게 보임을 알 수 있다.

pH 변화에 따른 분해율을 보면 Fenitrothion이나 EPN 모두 산성조건보다는 알칼리성 조건에서 반응초기의 분해율이 크게 증가됨을 알 수 있다. 특히 EPN의 경우 pH 11인 조건에서 광이 조사되면 1일 이내에 분해가 80% 정도 일어남을 알 수 있다.

Table 3. Photolysis rates of Fenitrothion and EPN during 10 days.

(unit : %)

		pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
Fenitrothion	without sunlight	44	47	50	56	62
	with sunlight	52	55	58	63	74
EPN	without sunlight	62	65	66	78	95
	with sunlight	76	80	84	86	99

농약의 광분해에 관한 연구에서 농약의 구조전환을 일으키는 강력한 요인은 태양광선이다. 환경중에 농약이 살포된 후 수계로 이동하였을 때 농약의 광분해는 환경수계에 녹아 있는 각종의 무기염류와 용존유기물질에 의해 광분해 반응이 촉진되거나 저해되는 것으로 알려져 있다. Noblet 등(1996)의 보고에 의하면 유기인계 농약 5종에 대하여 용존유기물질(dissolved organic matter)의 농도가 낮을 경우 가수분해속도와는 유의한 영향이 없으며, chlorpyrifos의 경우 용존유기물질의 농도가 DOC 값으로 34.5ppm일 때 가수분해속도가 32% 감소한다고 하였으나(민 등, 1999) 본 연구에서는 증류수를 이용하였기 때문에 가수분해 속도에는 영향을 미치지 않았다고 생각된다.



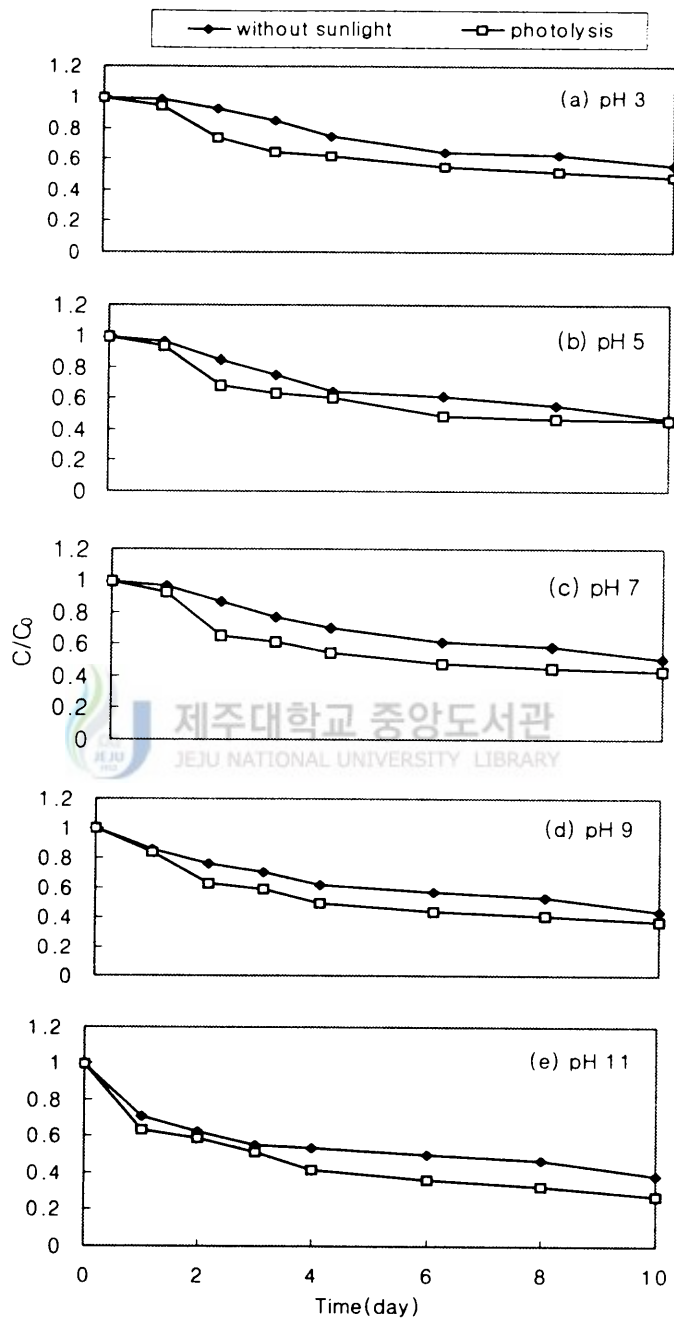


Fig. 11. The effect of sunlight on the daily concentration of Fenitrothion.

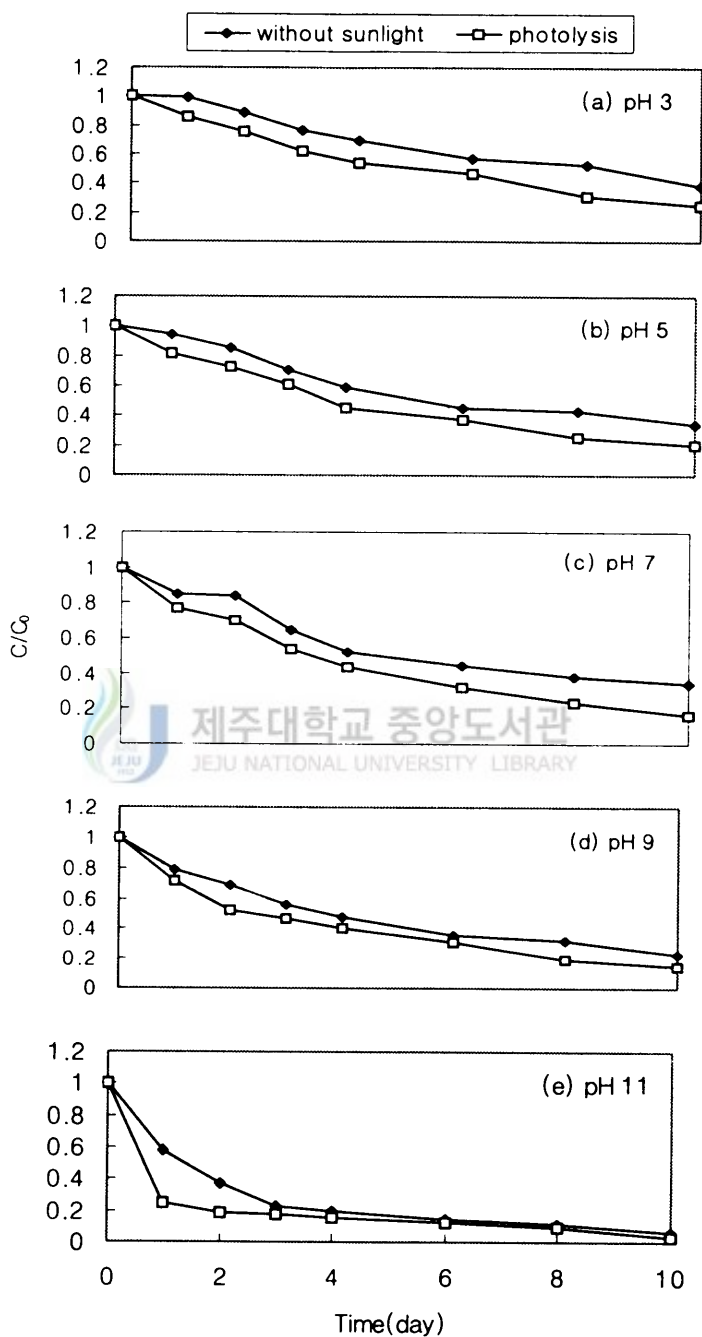


Fig.12. The effect of sunlight on the daily concentration of EPN.



#### 4. 분해속도 상수

Table 4는 Fenitrothion과 EPN에 대해서 각 실험조건별로 산출된 분해속도 상수를 정리한 것이다. 김 등(1997)은 농약성분의 양에 비해 물의 양이 충분한 상태인 경우 농약의 가수분해는 일차반응을 따른다고 보고한바 있어 본 연구에서도 이를 근거로 분해속도 상수를 산출하였다.

표에서 보면 Fenitrothion이나 EPN 모두 모든 실험조건에서 pH가 증가함에 따라서 속도상수가 커짐을 알 수 있다. Fenitrothion인 경우 산성조건인 pH 3에서 속도상수와 알칼리 조건인 pH 11에서의 속도 상수를 비교해 보면 두 온도조건에서 각각 2.2와 2.7배로서 비슷한 정도로 큰 값을 보임을 알 수 있다. 그러나 EPN의 경우에는 각각 1.8배와 3.2배로 온도의 영향이 아주 크게 나타남을 알 수 있다.

태양광이 존재하는 경우 pH 3과 pH 11에서의 속도상수를 보면 Fenitrothion인 경우 각각  $0.087\text{day}^{-1}$ 와  $0.1536\text{day}^{-1}$ 로서 약 1.8배 증가를 보이지만, EPN의 경우는 각각  $1.1419\text{day}^{-1}$ 와  $0.3683\text{day}^{-1}$ 로서 2.6배의 증가를 나타냈다.

태양광이 없는 경우 pH 3과 pH 11에서의 속도상수를 비교해 보면 Fenitrothion의 경우  $0.0604\text{day}^{-1}$ 와  $0.1106\text{day}^{-1}$ 로서 1.8배 정도의 증가를 보이고, EPN의 경우에는 약 3.5배의 속도상수 증가를 나타냄을 알 수 있다.

그리고, Fenitrothion인 경우에는 각 pH 별로 온도 증가에 따른 속도상수 증가는 1.4~1.8배 정도이고, 광의 유무에 따라서도 1.3~1.4배 정도로서 액성에 관계없이 비슷한 수준으로 증가했다.

EPN의 경우는 각 pH별로 온도 증가에 따른 속도상수 증가는 산성영역에서는 1.3배, 알칼리 영역에서 1.8~2.41배로 나타났고, 광의 유무에 따른 변화를 보면 산성영역에서 1.5~1.6배, 알칼리 영역에서 1.2~1.3배로 비슷한 수준을 보였다.

그렇지만 앞에서 이미 설명된 바와 같이 Fig. 6, 9, 11, 12의 시간에 따른 농도변화 곡선을 보면 대체적으로 반응초기에 분해가 비교적 빠르게 진행되어 농도가 크게 감소하고, 그 이후에는 거의 직선적으로 농도가 감소함을 알 수 있었다. 그리고, 태양광이 존재하고 알칼리성인 경우에는 이런 경향이 더욱 뚜렷해짐을 알 수 있었다.

Table 4. Rate constants for Fenitrothion and EPN under various conditions.

(unit : day<sup>-1</sup>)

Sample	Conditions	pH					
		3	5	7	9	11	
Fenitrothion	Temp	10℃	0.0439	0.0554	0.0633	0.0715	0.0981
		30℃	0.0656	0.0778	0.0893	0.1111	0.1748
	without sunlight	0.0604	0.0688	0.0785	0.0886	0.1106	
	with sunlight	0.0870	0.0983	0.1051	0.1188	0.1536	
EPN	Temp	10℃	0.0929	0.1095	0.1261	0.1393	0.1645
		30℃	0.1233	0.1379	0.1810	0.2512	0.3968
	without sunlight	0.0894	0.1114	0.1208	0.1561	0.3092	
	with sunlight	0.1419	0.1659	0.1851	0.2053	0.3683	



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

## V. 결 론

EPN과 Fenitrothion을 대상으로 농약의 분해에 영향을 끼치는 것으로 알려진 많은 환경요인들 중 수용액 상에서 수온, pH, 광에 따른 분해 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 온도가 30℃인 경우가 10℃인 경우 보다 가수분해가 빠르게 된다는 것을 알 수 있었다. Fenitrothion은 산성인 조건에서는 시간에 따른 분해율에 미치는 온도의 영향이 크지 않으나 알칼리 용액인 경우에는 온도상승 효과가 산성용액의 경우에 비해 크게 나타남을 알 수 있다. 특히, pH 11에서는 빠르게 가수분해 되었다.
2. 온도 30℃에서 pH를 3, 5, 7, 9, 11로 변화시켰을 때 10일 동안 Fenitrothion의 분해율은 각각 50, 53, 57, 62, 76%로 나타났고, EPN은 각각 70, 74, 91, 97%로 알칼리성인 경우가 분해율이 높았다. 이는 이들 농약이 에스테르형이므로 안정성이 약하고, 알칼리에는 가수분해가 되기 쉽기 때문이다.
3. Fenitrothion이나 EPN 모두가 광분해 초기인 2일 이내에는 비교적 빠른 분해를 보이고 그 이후에는 분해정도가 떨어지는 경향을 보이고 있었고, 산성조건보다는 알칼리성 조건에서 반응초기의 분해율이 크게 증가됨을 알 수 있다.
4. Fenitrothion인 경우에는 각 pH 별로 온도 증가에 따른 속도상수 증가는 1.4~1.8 배 정도이고, 광의 유무에 따라서도 1.3~1.4배 정도로서 액성에 관계없이 비슷한 수준으로 증가했고, EPN의 경우에는 산성영역에서는 1.3배, 알칼리 영역에서 1.8~2.41배로 나타났고, 광의 유무에 따른 변화를 보면 산성영역에서 1.5~1.6배, 알칼리 영역에서 1.2~1.3배정도 증가했다.

## VI. 참고문헌

- 최혁, 김복진, 배도용, 이영득, 강선철, 1998, 유기인계 살충제 Fenitrothion 분해미생물 탐색, 한국환경농학회지, 17(3), 279~285
- 한성수, 임방현, 임요섭, 최용화, 2000, 포장과 실내실험에서 살충제 Cyfluthrin의 토양 중 반감기 차이에 미치는 환경요인 구명, 한국농화학회지, 43(4), 291~297
- 정영언, 順藤義孝, 손진언, 鈴木基之. 1996, 활성탄에 의한 수중의 농약류의 흡착, 대한 환경공학회지, 18(10), 1209~1216.
- 정윤주, 김균, 김용화, 이재구, 2000, 유기인계 살충제 Flupyrzofos의 수중 광분해, 한국농화학회지, 43(2), 130~135
- 감상규, 고병철, 오윤근, 이용두, 김정호. 1999, 제주도 토양에서 유기인계 농약의 흡착 및 용탈, 한국환경과학회지, 8(3), 379~386.
- 김균, 김정한, 이성규, 김용화, 1997, 농약의 물리화학적 특성연구 (I) Captafol의 수용성, 가수분해, 증기압, 옥탄올/물 분배계수, 한국농화학회지, 40(1), 71~75
- 김균, 김정한, 김용화, 1997, 농약의 물리화학적 특성 연구 (II) Flupyrzofos의 수용성, 가수분해, 증기압, 옥탄올/물 분배계수, 한국농화학회지, 40(1), 76~79
- 김균, 김정한, 박창규, 1997, 강우에 의한 농약의 토양 표면유출 특성, 한국환경농화학회지, 16(3), 274~284
- 김균, 김용화, 김정한, 박창규, 1996, 농약의 토양 표면유출에 관한연구-1 포장에서 자연 강우에 의한 Captafol의 유출특성, 한국농화학회지, 39(6), 488~493
- 김일광, 김윤근, 천현자, 1988, Acetonitrile 용액중에서 살충제 O,O-Dimethyl-O-(3-Methyl-4-Nitrophenyl)-Phosphorothioate(Fenitrothion)의 전기화학적 환원, Journal of the Korean Chemical Society, 32(3), 186-194
- 김정한, Robert F. Toia, 박창규, 1996, 유기인계 화합물의 산화대사중 반응성 중간체와 반응기작에 관한 고찰, Korean J. Environ. Agric., 15(2), 246~261
- 김정호, 김영호, 1998, 유기인계 및 Carbamates 농약에 의한 Acetylcholinesterase 활성의 저해, 한국환경과학회지, 7(1), 52~56.
- 김종향, 민병철, 1998, 자외선에너지(UV-C)을 이용한 유기인계 화합물의 분해, Journal of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 1998, 9(1), 28~32

- 김종향, 박경호, 이상조, 강종민, 민병철, 1997, 자외선조사에 의한 유기인계 화합물의 분해(I), *Applied Chemistry*, 1(2), 514~517
- 김종향, 전창재, 윤한직, 이상희, 박계량, 민병철, 1997, 자외선조사에 의한 유기인계 화합물의 분해(II), *Applied Chemistry*, 1(2), 518~521
- 김종향, 전창재, 박경호, 이근선, 민병철, 1998, 자외선 등(燈)을 이용한 농약의 분해거동, *Applied Chemistry*, 2(1), 286~289
- 김종향, 하대식, 1994, 몇종류의 물에서 pH 변화에 의한 유기인계 살충제의 분해과정에 관한 고찰, *Journal of Food Hygiene and Safeth*, 9(4), 185~189
- 김승현, 이영득, 하원숙, 노희명, 1998, 비포화 무기성 다공매질에서 잔류농약의 계면거동 및 지하수 오염현상 연구, *대한환경공학회지*, 20(11), 1545~1553.
- 金澤純. 1991, 農藥と水質, 水質汚濁研究, 14(2), 69
- 공인철, 최은영, 이영득, 김찬섭, 김승현, 2001, 강독여과지(이룡지구) 토양 및 지하수의 잔류농약 조사 및 모델 농약 생분해특성 연구, *대한환경공학회지*, 23(1), 1~11
- 李瑞來, 韓大成, 李美京. 1996, 골프장의 농약잔류 허용기준 설정을 위한 자료, *한국환경농학회지*, 15(2), 262~272
- 이용두, 김창영. 1998, 오존 주입율에 따른 골프장 연못물의 수질개선, *제주대학교 해양연구논문집*, 22, 185~191.
- Noblet, J. A., Smith, L. A. and Suffet, I. H., 1996, Influence of natural dissolved organic matter, temperature, and mixing on the abiotic hydrolysis of triazine and organophosphate pesticides. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 3685-3689
- 민경진, 차춘근, 1999, 일부 유기인계 농약의 광분해성, *Journal of Food Hygiene and Safety*, 14(4), 339~345
- 문영희, 1990, 침수토양에 있어서 살충제 Fenitrothion의 분해속도에 미치는 각종 토양 환경조건의 영향, *한국환경농학회지*, 9(1), 1~7
- 오상실, 송상택, 현익현, 문성배, 김미금, 조인숙, 김병모, 1998, 농경지 농약잔류량 조사, *제주도보건환경연구원보* 9, 223~225
- 박승열, 1974, Fenitrothion(MEP) 약제의 화학적 안정성에 관한 연구, *충남대학교 석사학위 논문*
- 박창규, 서용택, 이재구, 한 대성. 1994, 농약의 생화학과 사용법, 105~159
- 박창규, 김복영, 이규승 외 7인, 1997, *농업환경화학*, 237~253

- 박영규, 이순화, 김종우, 1996, 수계의 농약 유출 특성에 대한 실내실험적 고찰, 대한환경공학회지, 18(8), 991~998.
- 福島實. 1991, 農藥の環境中での流れと舉動, 水質汚濁研究, 14(2), 11~15
- 伏脇裕一, 浦野紘平. 1993, ゴルフ長農藥による環境汚染の現状と今後の動向, 用水と廢水, 35(9), 39~51.
- 森田昌敏, 寺澤潤一. 1991, 農藥の物性. 水質汚濁研究, 14(2), 7~10.
- 성낙도, 이찬복, 류재욱, 김대황, 1995, 제초성, N-(2,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl-2-치환(Z)-6-(1-hydroxy-s-fluoroethyl)benzenesulfonamide 유도체의 가수분해 반응 메카니즘, 한국농화학회지, 38(5) 455~462
- 井上嘉高. 1994. 水道と農藥, 水道協會雜誌, 63(4), 2~12
- 後藤眞康. 1991, 農藥の環境影響, 水質汚濁研究, 14(2), 2~6
- Tomlin, C. 1994, The pesticide manual(10th ed.), Crop protection publication, UK., 393-394



## 부 록

1. 각 pH 조건에서 Fenitrothion의 분해속도 상수
2. 각 pH 조건에서 EPN의 분해속도 상수
3. 광의 유무에 따른 Fenitrothion의 분해속도상수
4. 광의 유무에 따른 EPN의 분해속도상수
5. 제주도의 농약 사용 현황
6. 2000년도 농약 품목별 공급현황
7. 제주도의 비료 사용 현황

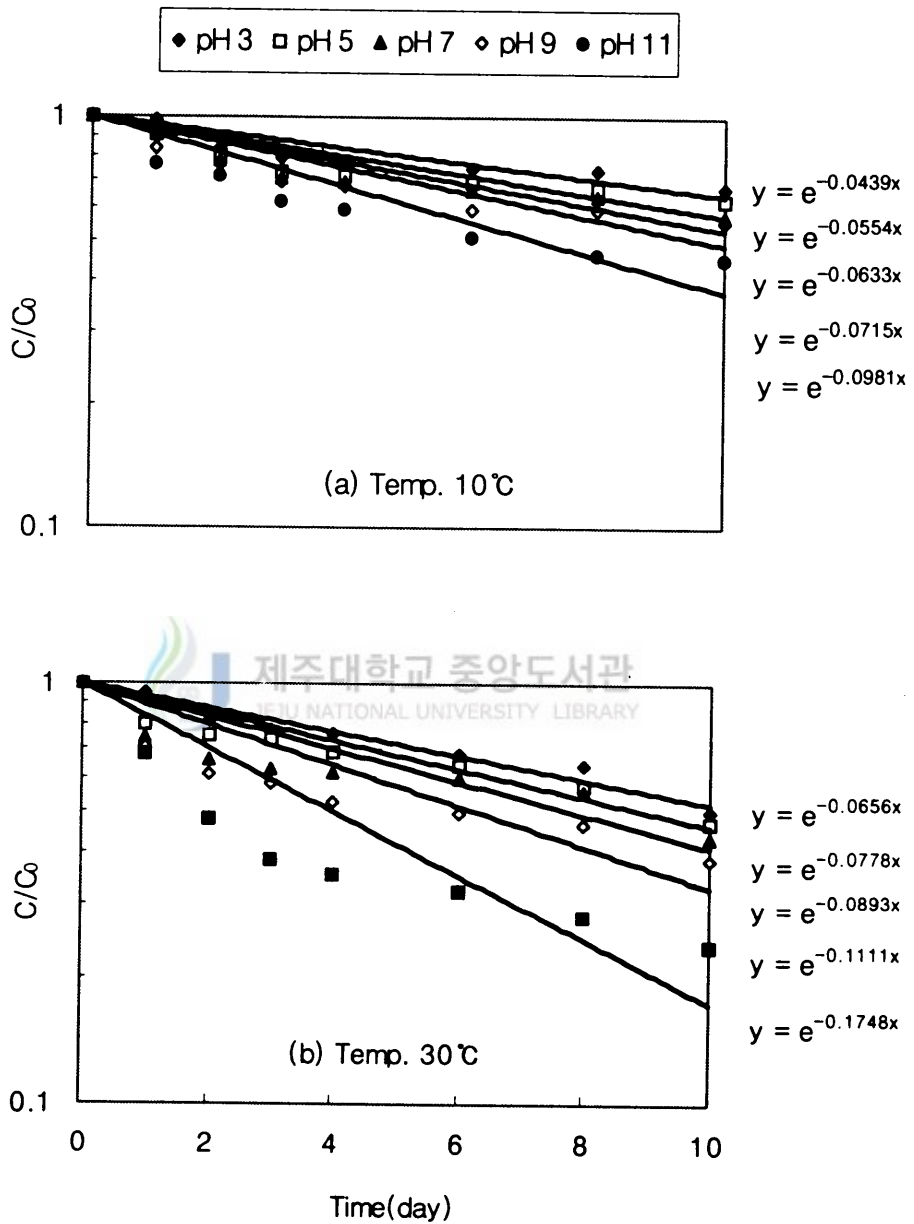


Fig.1. Rate constant of Fenitrothion at each pH condition.



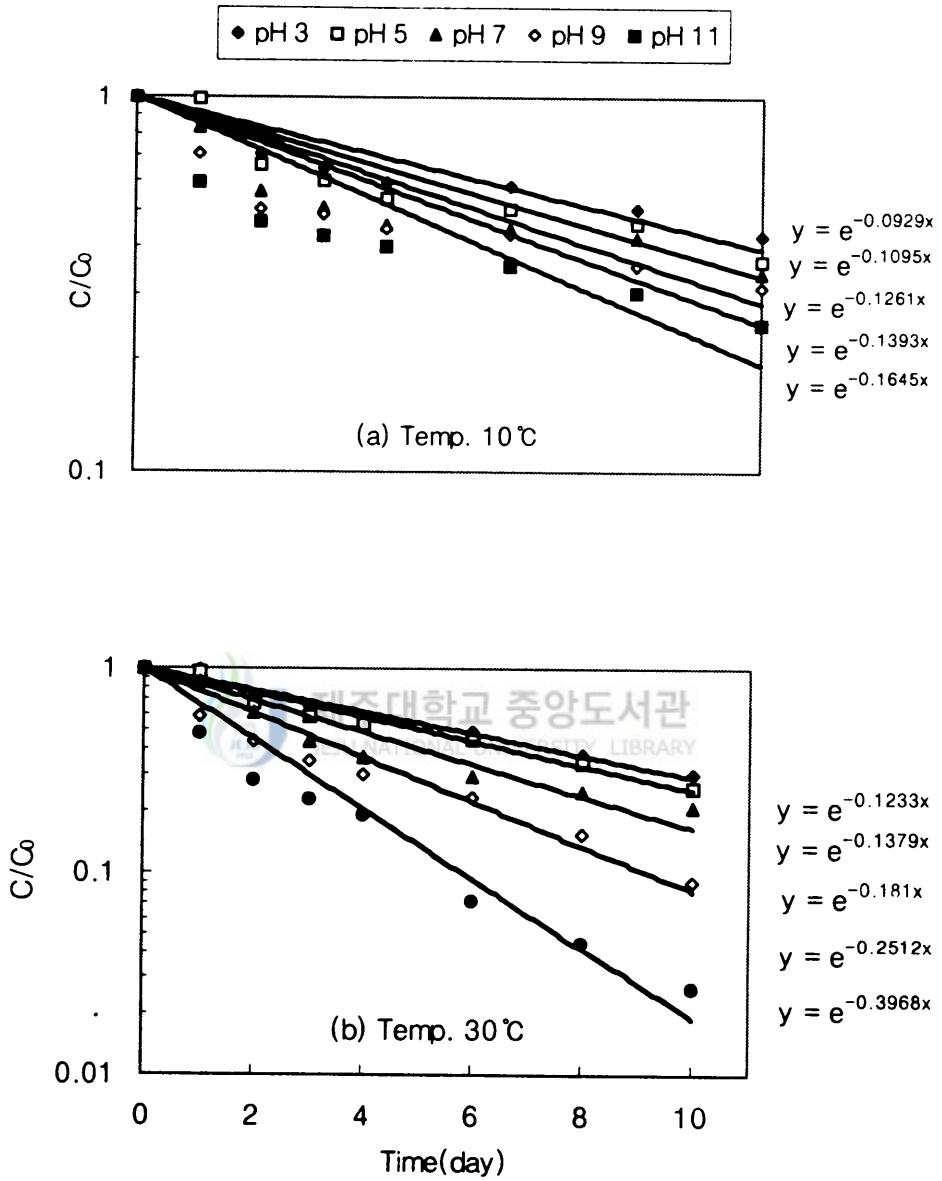


Fig.2. Rate constant of EPN at each pH condition.

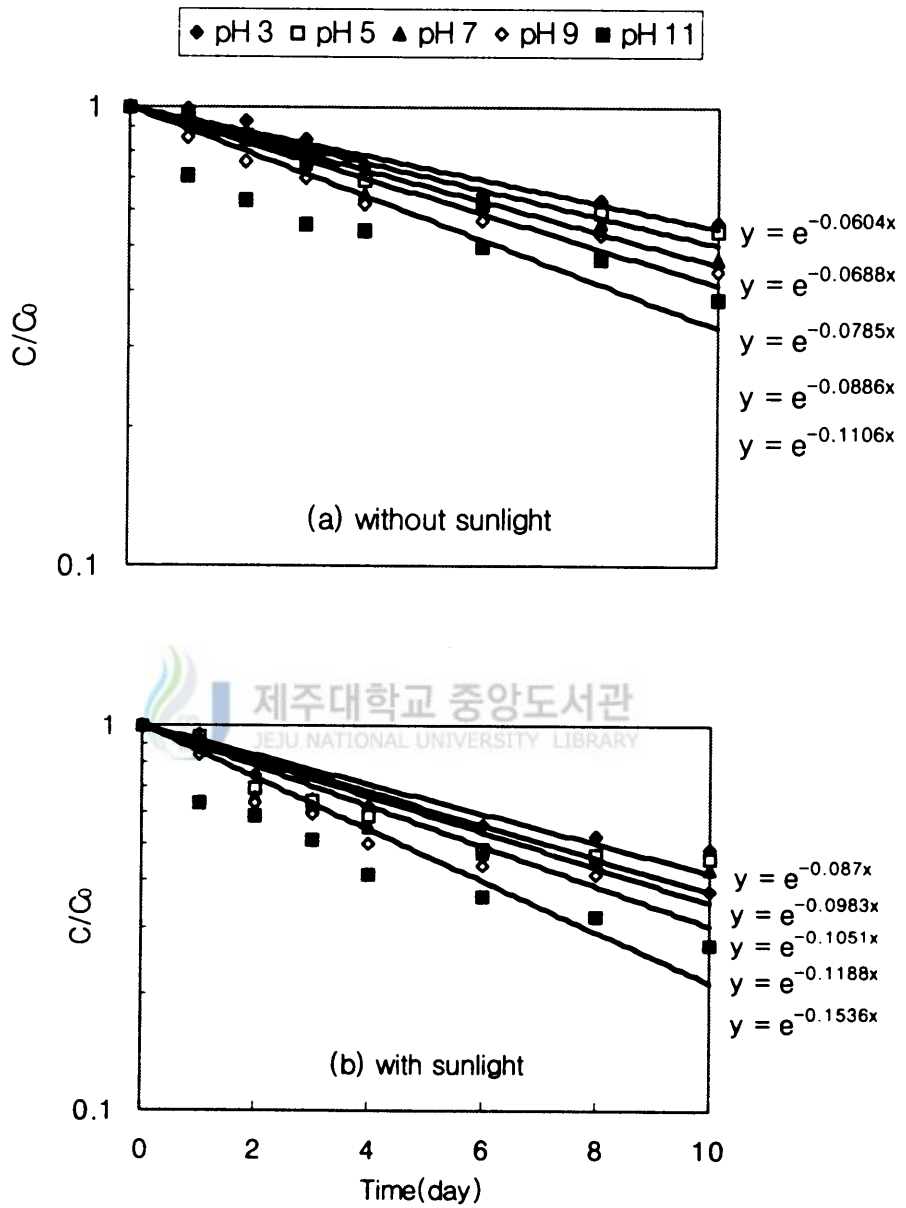


Fig.3. Rate constant of Fenitrothion at each pH.

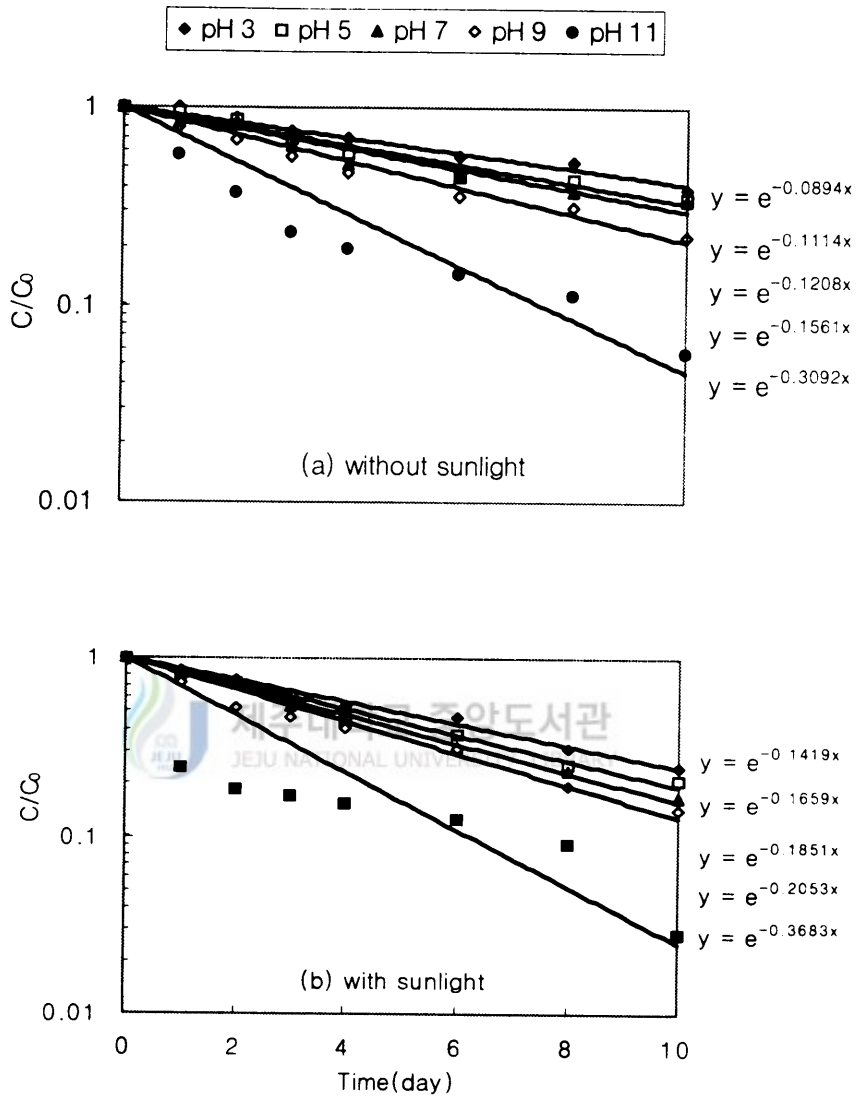


Fig.4. Rate constant of EPN at each pH.

Table 1. 제주도의 농약 사용 현황

(단위 : 톤, 백만원)

구 분	1996		1997		1998		1999		2000		
	판매량	금 액	판매량	금 액	판매량	금 액	판매량	금 액	판매량	금 액	
합 계	5,515	44,296	5,852	52,530	5,635	65,459	6,676	61,970	6,404	62,953	
수 도 용	소 계	163	569	82	544	166	1,928	161	1,267	132	963
	살균제	27	79	11	149	56	651	43	444	56	527
	살충제	136	490	71	395	110	1,277	118	823	76	436
	소 계	3,978	36,692	4,148	43,002	4,247	49,337	4,793	49,325	4,774	52,871
원 예 용	살균제	1,519	15,533	1,683	19,543	1,868	21,700	2,421	26,750	2,439	26,883
	살충제	2,459	21,159	2,465	23,459	2,379	27,637	2,372	22,575	2,335	25,988
제초제	1,099	5,917	1,203	6,747	801	9,303	1,125	8,545	1,304	8,233	
기 타	275	1,118	419	2,237	421	4,891	597	2,833	194	886	

< 자료 : 제주도 농업특작과 >

Table 2. 2000년도 농약 품목별 공급현황(농협 공급분)

용도별	품목명 (상표명)	포장 단위	공급수량 (병, 봉, 통)	물량 (ml, g, kg)
수도용	네오아소진액제	500ml	100	50,000
수도용	다찌가렌분제	500g	28	14,000
수도용	다찌가렌액제	100ml	328	32,800
수도용	바리문액제	500ml	114	57,000
수도용	오리자입제	3kg	19	57
수도용	베노란수화제	100g	6,978	697,800
수도용	벤레이트티	50g	3,979	198,950
수도용	벤레이트티수화제	100g	2,352	235,200
수도용	키타진유제	500ml	82	41,000
수도용	히노산유제	500ml	953	476,500
수도용	히노산유제	5L	452	2,260
수도용	후치왕유제	500ml	372	186,000
수도용	후치왕입제	3kg	2,435	7,305
수도용	빔수화제	50g	84	4,200
수도용	빔수화제	100g	4	400
수도용	몬세렌수화제	150g	8	1,200
수도용	상공스포틱유제	20ml	1,620	32,400
17종	수도용 살균제 소계		19,908	
수도용	다이아톤유제	500ml	1,295	647,500
수도용	스미치온유제	500ml	1,704	852,000
수도용	멸사리왕수화제	500g	48	24,000
수도용	상공비피유제	500ml	292	146,000
수도용	밧사유제	500ml	514	257,000
수도용	코니단	500g	5,241	2,620,500
수도용	후라단입제	3kg	2,745	8,235
수도용	큐라텔입제	3kg	705	2,115
수도용	파단입제	3kg	126	378
수도용	파단수용제	500g	13,138	6,569,000
수도용	다갈수화제	250g	1,536	384,000
수도용	미믹	500g	944	472,000
수도용	피라치온입제	3kg	40,232	120,696
수도용	엘산유제	500ml	44,071	22,035,500
14종	수도용 살충제 소계		112,591	

용도별	품목명 (상표명)	포장 단위	공급수량 (병, 봉, 통)	물량 (ml, g, kg)
제초제	만석균입제	3kg	365	1,095
제초제	밧사그란액제	500ml	2,978	1,489,000
제초제	만드리입제	3kg	122	366
제초제	아세트입제	3kg	40,104	120,312
제초제	아끼새입제	3kg	1,550	4,650
제초제	이사디액제	300ml	872	261,600
제초제	솔네트입제	3kg	9,816	29,448
제초제	솔네트300유제	400ml	1,160	464,000
8종	수도용 제초제 소계		56,967	
원예용	고추탄수화제	200g	158	31,600
원예용	농용신	500g	11,014	5,507,000
원예용	아그렙토수화제	500g	96,266	48,133,000
원예용	부라마이신수화제	500g	14,155	7,077,500
원예용	포롬수화제	100g	32,515	3,251,500
원예용	포롬디수화제	200g	4,949	989,800
원예용	포롬민수화제	2kg	2,392	4,784
원예용	포롬씨수화제	200g	1,457	291,400
원예용	델란수화제	200g	212	42,400
원예용	델란수화제	500g	99,447	49,723,500
원예용	델란액상	500ml	6,252	3,126,000
원예용	델란케이수화제	500g	6,624	3,312,000
원예용	델란티수화제	500g	9,598	4,799,000
원예용	푸르겐	250g	79,115	19,778,750
원예용	시스템수화제	330g	128	42,240
원예용	다이센엠45수화제	1kg	197,443	197,443
원예용	다이센엠45수화제	500g	1,036,858	518,429,000
원예용	펜코젯	500g	5,287	2,643,500
원예용	메티실수화제	100g	794	79,400
원예용	리도밀수화제	100g	18,051	1,805,100
원예용	리도밀	2kg	50	100
원예용	리도밀통	100g	408	40,800
원예용	리도밀엠지수화제	200g	7,662	1,532,400
원예용	베노밀	330g	183	60,390
원예용	벤레이트수화제	200g	616	123,200
원예용	벤레이트수화제	330g	116,871	38,567,430
원예용	벤레이트수화제	500g	876	438,000

용도별	품목명 (상표명)	포장 단위	공급수량 (병, 봉, 통)	물량 (ml, g, kg)
원예용	사프롤유제	500ml	186	93,000
원예용	석회유황합제	18L	5,732	103,176
원예용	아그리마이신	100g	1,678	167,800
원예용	산도판	200	38,071	7,614,200
원예용	옥시동	500g	2,055	1,027,500
원예용	일품수화제	100g	5,483	548,300
원예용	벨쿠트수화제	250g	6,035	1,508,750
원예용	베푸란도포제	800g	50	40,000
원예용	베푸란액제	500ml	33,826	16,913,000
원예용	확시란수화제	250g	95,099	23,774,750
원예용	로브랄수화제	500g	395	197,500
원예용	톱신펜스트	200g	2,713	542,600
원예용	지오판수화제	500g	2,355	1,177,500
원예용	비타지랑분제	100g	7,576	757,600
원예용	다코닐수화제	500g	82,071	41,035,500
원예용	금비라수화제	500g	10,866	5,433,000
원예용	실바코수화제	100g	122	12,200
원예용	실바코수화제	250g	2,672	668,000
원예용	리조렉스수화제	200g	244	48,800
원예용	티디폰수화제	500g	20,205	10,102,500
원예용	새빈나	500ml	5,921	2,960,500
원예용	인다	500g	190	95,000
원예용	인다센	500g	420	210,000
원예용	포리옥신	500g	2,362	1,181,000
원예용	알리에테수화제	200g	3,443	688,600
원예용	스이렉스수화제	100g	5,845	584,500
원예용	안트라콜수화제	500g	469,729	234,864,500
원예용	코니도액상수화제	200ml	3,760	752,000
원예용	코니도액상수화제	250ml	1,058	264,500
원예용	후론사이드	250g	75,976	18,994,000
원예용	훼나리	100ml	2,173	217,300
원예용	로브랄수화제	330g	42	13,860
원예용	코사이드	500g	9,056	4,528,000
원예용	만장일치	500g	10,614	5,307,000
61종	원예용 살균제 소계		2,657,404	

용도별	품목명 (상표명)	포장 단위	공급수량 (병,봉,통)	물량 (ml,g,kg)
원예용	더스반수화제	500g	11,503	5,751,500
원예용	야무진	500g	3,732	1,866,000
원예용	기계유 유제	18L	31,625	569,250
원예용	세빈수화제	500g	20,535	10,267,500
원예용	데시스유제	500ml	147,477	73,738,500
원예용	한 방	500ml	3,665	1,832,500
원예용	란백유제	500ml	8,380	4,190,000
원예용	디디브이피	500ml	171,844	85,922,000
원예용	룩손	500ml	7,023	3,511,500
원예용	켈센수화제	500g	6,449	3,224,500
원예용	켈센유제	500ml	10,623	5,311,500
원예용	디프수화제	500g	180	90,000
원예용	에소밀	200g	613	122,600
원예용	란레이트수화제	200g	61,784	12,356,800
원예용	메소밀액제	500ml	129,780	64,890,000
원예용	수프라사이드	500ml	31,016	15,508,000
원예용	모폭스	500ml	31,953	15,976,500
원예용	맥모처	500ml	65,780	32,890,000
원예용	메티유제	500ml	2,393	1,196,500
원예용	나메룩스	100g	1,176	117,600
원예용	스미치온수화제	500g	7,041	3,520,500
원예용	모노포	500ml	22,906	11,453,000
원예용	아조드린액제	500ml	8,083	4,041,500
원예용	뉴바크론액제	500ml	189,732	94,866,000
원예용	피마치온수화제	250g	629	157,250
원예용	슈리사이드수화제	200g	1,523	304,600
원예용	센타리과립	100g	1,334	133,400
원예용	바스타수화제	500g	2,107	1,053,500
원예용	부메랑	100g	1,017	101,700
원예용	마이탁	500ml	6,494	3,247,000
원예용	키스톤유제	500ml	1,121	560,500
원예용	모스피란수화제	250g	10,557	2,639,250
원예용	모스피란수용제	250g	5,488	1,372,000
원예용	오탁란	200g	15,136	3,027,200
원예용	오탁란	500g	11,567	5,783,500
원예용	페로팔수화제	500g	29,289	14,644,500
원예용	호스타치온	500ml	27,663	13,831,500



용도별	품목명 (상표명)	포장 단위	공급수량 (병, 봉, 통)	물량 (ml, g, kg)
원예용	강타자유제	500ml	6,242	3,121,000
원예용	진굴탄	500ml	3,155	1,577,500
원예용	화스탁유제	500ml	85,810	42,905,000
원예용	적시타유제	500ml	18,109	9,054,500
원예용	신파마치온	500ml	14,362	7,181,000
원예용	보배단	500ml	967	483,500
원예용	모캡	3kg	14,759	44,277
원예용	호리마트	500ml	1,709	854,500
원예용	코니도수화제	250g	114,743	28,685,750
원예용	코니도입제	1kg	1,249	1,249
원예용	이피엔유제	500ml	118,470	59,235,000
원예용	디밀린수화제	100g	1,168	116,800
원예용	지오릭스분제	3kg	33,618	100,854
원예용	지오릭스유제	500ml	35,358	17,679,000
원예용	아타브론유제	200ml	134,371	26,874,200
원예용	렘페이지유제	250ml	2,299	574,750
원예용	렘페이지유제	500ml	753	376,500
원예용	타보입제	3kg	1,343	4,029
원예용	카운타입제	3kg	39,657	118,971
원예용	테디온유제	500ml	41,770	20,885,000
원예용	피라니카유제	250ml	4,402	1,100,500
원예용	다크호스수화제	500g	3,272	1,636,000
원예용	인파이터	500ml	19,231	9,615,500
원예용	노몰드액상수화제	250ml	4,578	1,144,500
원예용	파라치온유제	500ml	284	142,000
원예용	엘산분제	3kg	262	786
원예용	보라매	250ml	6,242	1,560,500
원예용	토큐수화제	500g	293	146,500
원예용	토큐유제	500ml	2,269	1,134,500
원예용	다니틀유제	500ml	107,492	53,746,000
원예용	포충탄	500ml	3,244	1,622,000
원예용	살비왕액상수화제	200ml	2,251	450,200
원예용	싸이메트입제	3kg	7,897	23,691
원예용	다이메크론	500ml	1,751	875,500
원예용	보라톤	1.5kg	5,910	8,865
원예용	델티네트유제	500ml	51,589	25,794,500

용도별	품목명 (상표명)	포장 단위	공급수량 (병, 봉, 통)	물량 (ml, g, kg)
원예용	스미시이딘유제	500ml	1,405	702,500
원예용	오마이트	500g	39,866	19,933,000
원예용	피레스유제	500ml	185,573	92,786,500
원예용	산마루수화제	200g	6,841	1,368,200
원예용	주렁	500g	1,274	637,000
원예용	주렁	500ml	58,153	29,076,500
원예용	우수수	500ml	11,499	5,749,500
원예용	오아이르입상수화제	1350g	4,814	6,498,900
원예용	히어로유제	500ml	4,771	2,385,500
원예용	주웅	125ml	31,611	3,951,375
원예용	영일싸이틴	500g	2,832	1,416,000
원예용	프릭트란	500g	32,643	16,321,500
원예용	자비왕	500g	2,360	1,180,000
원예용	아파치	3kg	1,196	3,588
원예용	응애단	250ml	3,097	774,250
원예용	아타라	250g	6,488	1,622,000
원예용	신마타엑상수화제	250ml	40	10,000
90종	원예용 살충제 소계		2,374,560	
제초제	아파론	200g	4,545	909,000
제초제	반벨액제	300ml	2,536	760,800
제초제	트리부닐	200g	3,829	765,800
제초제	듀알	3kg	9,439	28,317
제초제	나브	300ml	5,741	1,722,300
제초제	알라유제	300ml	2,388	716,400
제초제	라쏘유제	300ml	24,654	7,396,200
제초제	알라입제	2kg	44,870	89,740
제초제	알라입제	3kg	3,247	9,741
제초제	라쏘입제	2kg	36,335	72,670
제초제	쏘나란유제	300ml	10,973	3,291,900
제초제	네브리놀수화제	200g	1,401	280,200
제초제	스토프유제	300ml	27,497	8,249,100
제초제	스토프유제	500ml	26,021	13,010,500
제초제	스토프입제	2kg	29,985	59,970
제초제	뉴원싸이드유제	100ml	16,951	1,695,100
제초제	스파크액제	500ml	20,399	10,199,500
제초제	대장군	300g	10,121	3,036,300

용도별	품목명 (상표명)	포장 단위	공급수량 (병, 봉, 통)	물량 (ml, g, kg)
제초제	글라신	300ml	19,950	5,985,000
제초제	근사미액제	300ml	445,173	133,551,900
제초제	라운드업액제	300ml	164,400	49,320,000
제초제	바스타액제	300ml	49,005	14,701,500
제초제	바스타액제	500ml	560	280,000
제초제	하이바엑스	200g	10,366	2,073,200
제초제	터치다운	300ml	43,743	13,122,900
제초제	파라코액제	500ml	162,466	81,233,000
제초제	그라목손 액제	500ml	444,721	222,360,500
27종	원예용 제초제 소계		1,621,316	
기타	도마도톤액제	50ml	542	27,100
기타	도마도톤액제	100ml	1,743	174,300
생장조정	삼공아토닉액제	300ml	506	151,800
기타	아토닉액제	500ml	372	186,000
생장기타	지베레린수용제	1.6g*4	2,420	15,488
기타	칼카본수화제	5kg	2,103	10,515
기타	크레프논수화제	1kg	200	200
기타	크레프논수화제	5kg	101,954	509,770
기타	전착제	500ml	85,828	42,914,000
생장기타	셀바인	500ml	2,219	1,109,500
기타	카바	500ml	81,876	40,938,000
11종	기타 보조제 소계		279,763	
228종	총 계		7,122,509	

< 자료 : 농협중앙회 제주지역본부 >

Table 3. 제주도의 비료 사용 현황

(단위 : 톤, 백만원)

구 분	1996		1997		1998		1999		2000		
	판매량	금 액	판매량	금 액	판매량	금 액	판매량	금 액	판매량	금 액	
합 계	235,634	45,540	232,161	46,060	228,147	52,730	217,217	52,899	193,798	45,080	
화 학 비 료	소 계	116,129	20,499	116,941	21,380	98,845	26,125	92,563	21,234	91,167	24,088
	요 소	17,753	3,121	18,317	3,398	12,060	3,187	11,789	2,984	10,834	2,871
	용 상 인 비	12,197	1,568	11,219	1,447	7,230	1,280	7,253	1,315	5,572	1,016
	용과린	3,439	443	2,622	338	2,289	416	1,826	389	2,097	382
	염 화 가 리	6,415	723	5,956	1,063	3,816	1,394	2,639	723	2,739	706
	복 합 비 료	76,297	14,641	78,815	15,132	73,424	19,845	69,027	15,820	69,902	19,110
	유 안	28	3	12	2	26	3	39	3	23	3
	유 기 질 및 기 타 비 료	소 계	119,505	25,041	115,220	24,680	129,302	26,605	124,654	31,665	102,631
복 합 비 료	38,821	9,312	43,535	10,140	13,136	5,254	36,484	11,145	5,448	2,123	
유기질 비 료	31,840	7,960	26,459	6,827	26,100	8,335	27,917	7,958	29,441	9,780	
석회질 비 료	18,187	1,487	19,245	1,370	54,936	4,255	23,017	1,617	37,313	2,881	
부산물 비 료	28,247	5,095	21,137	3,453	27,630	4,854	26,535	7,212	28,545	5,001	
미 량 요 소	1,920	759	3,069	2,039	71	246	3,852	1,691	1,407	1,060	
기 타	490	428	1,775	851	7,429	3,661	6,849	2,042	477	147	

< 자료 : 제주도 농업특작과 >

## 감사의 글

업무가 바쁘다는 이유로 한해 두해 미루다가 제주대학교 환경공학과 교수님들의 권유로 산업대학원에 입학한지가 엇그제 같은 데 어느덧 석사학위 논문 심사를 마치게 되어 그동안 주변에서 도와주신 많은 분들께 고마운 마음을 전합니다.

특히, 그 나이에 배우겠다고 하는 의욕이 대단하다고 늘 격려해 주시던 이용두 지도교수님을 비롯한 오윤근 교수님, 허복 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님, 감상규 교수님, 조은일 교수님!

재학기간에 좀 더 열심히 하지 못했던 그 부분만큼 앞으로 나아가면서 더 채워나가도록 노력하겠습니다. 그리고, 이 논문을 준비하면서 적극적으로 도와준 본 대학 박사과정을 밟고 있는 김현희씨 너무 수고 많았습니다..

늘 바쁜 업무 때문에 매일 특근하고 있는 동료직원들을 남겨두고 먼저 사무실을 나설 때는 눈총이 모두 나에게 쏠리는 것 같아 마음이 편치 않았던 것은 직장인이라면 누구나 느끼고 있었을 것입니다. 동료직원 여러분께 미안한 마음과 함께 뜨거운 동료애를 표합니다.

또한 금년부터 도청에 근무하면서 대학(대학원)에 재학중인 직원 모두에게 등록금의 50%를 지원해 주어 학업의 기회를 넓혀 주신 우근민 지사님께도 감사드립니다.

앞으로 이러한 많은 주위 사람들의 은혜에 보답하는 뜻에서라도 우리 제주도 환경보전을 위하여 더욱 노력할 것을 다짐해 봅니다.