Journal of Radiation Industry 6 (3) : 205~209 (2012)

감마선 조사에 의한 농약 성분의 분해 연구

이주상 · 정수연[1] · 오승열[1] · 장범수 · 박상현*

한국원자력연구원 첨단방사선연구소, [1]광명당제약 부설연구소

Study on Decomposition of Several Pesticides by Gamma-Irradiation

Joo-Sang Lee, Su-Yeon Jung[1], Seung-Yeol Oh[1], Beom-Su Jang and Sang Hyun Park*

Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeonbuk 580-185, Korea,
[1]R&D Center, Kwangmyungdang Pharmaceutical Co. LTD., Ulsan 608-803, Korea

Abstract - The decomposition of 50 pesticides present in an aqueous solution using γ-irradiation from a ^{60}Co gamma-ray source was investigated using laboratory-scale experiment. The rates of decomposition were determined using a gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD), high-performance liquid chromatography-photo diode array detector (HPLC-PDA), and HPLC-fluorescence detector (FLD). When the initial concentration of pesticides was 10 ppm, and the radiation dose was 2, 5, 10, 20, and 30 kGy, respectively, 14 pesticide samples showed high removal rates (＞50%) at absorbed doses of more than 10 kGy. With the exception of procymidone, they were all completely removed at a 30 kGy irradiation dose. These results provide fundamental data on the reactivity between gamma-irradiation and pesticides in an aqueous solution. Further, an evaluation of the toxicity of radiolytic intermediate products is required.

Key words : γ-irradiation, ^{60}Co, Pesticides, Radiolysis

서 론

농약(작물보호제)은 농약관리법 제1장 2조에서 '농작물을 해하는 균, 곤충, 응애, 선충, 바이러스, 잡초, 기타 농림부령이 정하는 동식물의 방제에 사용되는 살균제, 살충제, 제초제 기타 농림부령이 정하는 약제(기피제, 유인제, 전착제)와 농작물의 생리기능을 증진시키거나 억제하는데 사용하는 약제'로 정의하고 있다.

농약은 농작물의 병충해 관리 및 생산성 향상에 도움을 주기 때문에 필수불가결의 수단으로 이용되어 왔다. 1940년대 DDT (dichlorophenyl trichloroethane), BHC (β-hexachlorocycloheptane), parathion 등의 농약을 시작으로 하여 1945년 이후 유기합성 농약이 급속도로 발달하였다. 그러나 1960년대 들어서면서 농약의 위해성이 제기되었고 농약의 독성연구와 농작물 등의 잔류농약 규제 필요성이 대두되었다. 특히, DDT, BHC 등 유기염소계 농약은 잔류성이 큰 농약으로 재배작물, 토양 및 체내 축적률이 높아 1979년 이후 국내에서는 사용이 금지된 농약품목이다 (Song *et al.* 2003). 우리나라에서는 1995년 국내 유통 생약에 대하여 DDT, BHC, aldrin, dieldrin 및 endrin 등 5종의 유기염소계 농약의 규제기준이 신설된 이래, 2006년에 들어서야 기존 유기염소계 5종의 농약에

* Corresponding author: Sang Hyun Park, Tel. +82-63-570-3370, Fax. +82-63-570-3371, E-mail. parksh@kaeri.re.kr

37종의 농약이 규제품목으로 더해졌다.

한편, 2000년 천연물신약 연구개발 촉진법이 제정되고 2004년 건강기능식품에 관한 법률이 제정되면서 생약 원료를 이용한 건강기능식품 및 천연물신약의 개발이 급속도로 증가함에 따라, 건강기능식품 및 천연물신약 원료의 잔류 오염물질(농약, 곰팡이독소, 중금속 등)의 규제와 제어에 관한 관심이 부각되었다. 또한, 최근 중국 등 외국으로부터 수입한 약재를 포함하여 국내 유통 생약 중 잔류농약 위해성이 제기됨에 따라 식품의약품안전청에서는 2012년 5월, 생약 등의 잔류오염물질 기준 및 시험방법 개정고시(안)을 발표하여 잔류농약 규제 품목을 늘리는 등 규제를 더욱 강화하는 추세이다.

식품의 감마선 조사는 1921년 미국에서 육류 기생충 사멸을 위해 방사선 조사처리가 최초로 사용된 이래 해충 구제나 미생물 제어를 목적으로 조사식품의 건전성 연구가 활발히 이루어져 왔으며, 일반적으로 10 kGy 이하의 방사선 조사의 경우 약효 및 유효성분의 변화가 없는 것으로 보고되고 있다(WHO 1981). 국내에서도 식품의약품안전청에서 발표한 '건강기능식품의 기준 및 규격'에 따르면 효모, 효소함유제품, 인삼, 홍삼, 알로에 분말, 클로렐라, 스피루리나 제품에 최대 7 kGy 선량 한도의 감마선 조사가 가능하도록 하고 있다.

감마선 조사에 의한 농약의 분해에 관한 연구는 환경공학자들을 중심으로 주로 토양 침출수 내의 농약 제거를 목적으로 많은 연구가 이루어져 왔고(Abdel *et al.* 2001; Popov *et al.* 2005; Xue *et al.* 2008; Galezowska *et al.* 2009; Bojanowska-Czajka *et al.* 2010), 국내에서도 감마선 조사에 의한 식품의 잔류농약 저감화에 관한 연구가 진행되고 있으나(Yang *et al.* 2009) 특정 농산물의 규제 대상 농약 성분들에 한정하고 있으며 감마선 조사에 의한 농약 성분의 반응성에 대한 전반적인 연구는 아직 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 방사선 조사에 의한 농약의 분해 정도를 스크리닝 후 데이터베이스화 하는 기초연구의 일환으로 식품의약품안전청에서 생약 및 농산물의 잔류농약허용기준으로 고시한 농약 중 1차적으로 50종의 주요 농약을 선정, GC-ECD, HPLC-PDA, HPLC-FLD 분석을 통하여 방사선 조사에 의한 농약의 경감 효과를 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 시험농약

조사 대상으로 선정한 농약 총 50종(α-HCH (hexachlorocyclohexane), β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, 2,4′-DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane), 4,4′-DDT, 2,4′-DDD (dichlorodiphenyldichloroethane), 4,4′-DDD, 2,4′-DDE (dichlorodiphenyldichloroethyene), 4,4′-DDE, aldrin, endrin, dieldrin, napropamide, difenoconazole, myclobutanil, bifenthrin, cyprodinil, acetamiprid, azocyclotin, azoxystrobin, imidacloprid, carbendazim, chlorfenapyr, tebuconzazole, triadimenol, triadimefon, triforin, triflumizole, thiram, thiamethoxam, fenarimol, pendimethalin, fenpropathrin, pymetrozine, fludioxonil, methoxychlor, cypermethrin, endosulfan, endosulfan sulfate, chinomethionate, captan, quintozene, chlorothalonil, chlorpyrifos, tolylfluanid, procymidone, pyridaphenthion, fosthiazate, sethoxydim)의 표준품은 Dr. Ehrenstorfer (99% purity, Germany)의 제품을 구입하여 사용하였다. 각각의 표준 용액은 차광시켜 냉동보관(−20°C) 하였으며, 시료 제조 시 희석하여 사용하였다.

2. 감마선 조사

감마선 조사는 한국원자력연구원 첨단방사선과학연구소 내 ^{60}Co 감마선 조사 시설(150 TBq of capacity, ACEL, Canada)을 이용하여 상온에서 10 kGy hr^{-1}의 선량율로 각 시료마다 0, 2, 5, 10, 20, 30 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 조사하였다.

3. 기기 및 분석조건

GC는 AOC-20s auto-sampler가 장착되어 있는 Shimadzu(모델명: GC-2010) 기기를 사용하였다. ECD는 Shimadzu ECD-2010을 장착하여 분석하였다. HPLC는 Shimadzu SIL-20A auto-sampler, Shimadzu DGU-20A3 degasser CTO-20A column oven이 장착되어 있는 Shimadzu(모델명: LC-20AD) 기기를 이용하였다. PDA는 Shimadzu SPD-M20A를, FLD는 Shimadzu RF-10AXL을 장착하여 분석하였다. 증류수 제조는 Millipore Direct Q3 초순수 제조장치를 이용하였고 methanol 및 acetonitrile 등 유기용매는 HPLC용 용매를 사용하였다. 질소가스는 순도 99.5% 이상 등급을 사용하였다. HPLC용 컬럼은 YMC-Pack Pro C18 (size: 250 × 4.6 mm, 5 μm)을 사용하였다. GC 및 HPLC

Table 1. Operating conditions of GC-ECD

Parameter	Condition
Injector temp.	260°C
Injector mode	Split
Detector temp.	110°C
Oven temp.	280°C
Injection vol.	1 μl
Make up gas	N_2, 30.0 ml min^{-1}

분석은 식품의약품안전청에서 공개한 '생약 등의 잔류오염물질 기준 및 시험방법'에 준하여 imidacloprid, carbendazim, thiram, thiamethoxam, pymetrozine, sethoxydim은 HPLC를 이용하여 수행하였고 그 외의 농약 시료들은 GC를 이용하여 분석하였다. 시료에 따른 분석조건을 Table 1 및 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Operating conditions of HPLC

Parameter	Condition
Mobile phase & column temp.	• Imidaprid 0.01 M KH_2PO_4 : ACN - 75 : 25 (40°C) • Carbendazim 0.01 M KH_2PO_4 : MeOH - 7 : 3 (40°C) • Thiamethoxam Water : ACN - 7 : 3 (33°C) • Pymetrozine Water : ACN - 87 : 13 (33°C)
Flow rate & detector	• Imidacloprid 0.8 ml min^{-1} (PDA) • Carbendazim 0.8 ml min^{-1} (FLD) • Thiamethoxam 0.7 ml min^{-1} (PDA) • Pymetrozine 0.8 ml min^{-1} (PDA)
Injection vol.	10 µl

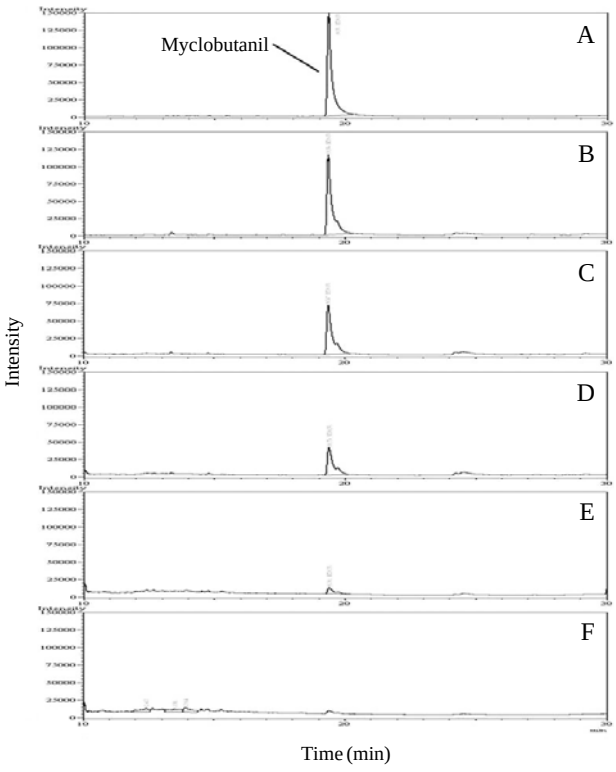

Fig. 1. Chromatograms of gamma non-irradiated (control) and irradiated myclobutanil in aqueous solution (A: non-irradiated control; B: 2 kGy; C: 5 kGy; D: 10 kGy; E: 20 kGy; F: 30 kGy).

4. 시험용액의 조제

농약 표준품 각 5 mg을 정밀하게 달아 5 ml의 volumetric flask에 가한 후 아세톤을 채워 완전히 용해시켜 1 mg ml^{-1} 농도의 표준용액을 제조하였다. 농약 시료의 농도는 현재 식품의약품안전청에서 규제하고 있는 생약 및 생약의 추출물의 잔류농약 기준치와 일반적인 농약 등의 검출감도 등을 고려하여 10 ppm으로 설정하였다. 1 mg ml^{-1} 농도의 표준용액 10 µl를 취하여 바이알에 옮긴 후 990 µl의 3차증류수를 채워 감마선 조사를 위한 10 ppm 농도의 농약 수용액을 제조하였다. 감마선 조사 후 농약 수용액을 solid-phase 카트리지 (Agilent, Bond Elute Flexa)를 이용하여 정제하고 증발시킨 후 아세톤 1 ml에 완전히 용해시켜 GC 또는 HPLC 분석용 시료로 하였다. 감마선 조사에 의한 농약 성분의 분해율 (decomposition rate)은 감마선을 조사하지 않은 10 ppm 농도의 농약 표준품의 피크 면적 대비 감마선을 조사한 시료의 피크 면적을 계산하여 백분율 (%)로 나타내었다.

결과 및 논의

1. 감마선의 조사에 의한 농약 시료의 분해

상기한 50종의 농약 표준품을 대상으로 10 ppm 농도의 농약 수용액에 2, 5 10, 20, 30 kGy의 감마선을 조사한 후 감마선 조사에 의한 농약의 분해정도를 분석하였다. 감마선 조사 농약 시료 중 선량 의존적으로 피크의 감소 패턴을 보인 myclobutanil의 크로마토그램을 대표적으로 Fig. 1에 나타내었다. 식품의약품안전청 고시에 따라 50종의 농약 시료 중 imidacloprid, carbendazim, thiram, thiamethoxam, pymetrozine, sethoxydim 등 6종은 HPLC 분석법으로 분석하였고 (Table 2) 그 나머지 농약 시료는 GC-ECD 분석법으로 분석하였다. 50종의 농약 시료 중 14종은 감마선 조사에 의해 분해되는 결과를 얻었으며, 그 분해율을 Table 3 및 Table 4에 나타내었다. 50종의 농약 시료 중 14종의 크로마토그램 분석 결과, 감마선 흡수선량에 의존적으로 농약 성분이 분해됨이 관찰되었다 (Table 3, 4). 감마선 조사에 의한 분해 양상을 보인 14종의 시료 중 procymidone과 myclobutanil을 제외하고 모두 20 kGy 이상의 선량에서 100% 분해되는 결과를 보였다. 10 kGy의 선량으로 조사한 시료에서는 모두 50% 이상의 분해율을 보였고, 그 중 azoxystrobin, triforine, chlorthalonil, torylfluanid, imidacloprid, carbendazim, thiamethox-

Table 3. Effect of different doses of gamma radiation on pesticides by GC analytical method

Pesticide	Decomposition rate (%) Absorbed dose (kGy)				
	2	5	10	20	30
Difenoconazole	43.3	75.3	88.9	100.0	100.0
Myclobutanil	17.5	43.1	66.1	91.7	100.0
Acetamiprid	1.8	51.8	86.5	100.0	100.0
Azoxystrobin	80.8	97.9	100.0	100.0	100.0
Triadimenol	19.6	58.8	81.8	100.0	100.0
Triforine	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Fenarimol	41.3	82.1	94.9	100.0	100.0
Chlorthalonil	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Torylfluanid	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Procymidone	24.7	35.1	55.5	83.9	89.9

Table 4. Effect of different doses of gamma iradiatiion on pesticides by HPLC analytical methods

Pesticide	Decomposition rate (%) Absorbed dose (kGy)				
	2	5	10	20	30
Imidacloprid	65.7	100.0	100.0	100.0	100.0
Carbendazim	48.2	100.0	100.0	100.0	100.0
Thiamethoxam	54.3	100.0	100.0	100.0	100.0
Pymetrozine	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

am, pymetrozine 등 8종은 100%의 분해율을 보였다.

상기 14종 이외의 시료 일부에서는 감마선 조사에 의한 성분의 분해 정도가 관찰되었으나 선량 의존적인 분해가 관찰되지 않았고, 또 일부 시료에서는 조사하지 않은 control 시료에서도 피크가 관찰되지 않았다. 이 결과로 보아 데이터화 한 14종 이외의 농약은 물에 대한 용해도가 극히 낮아 시료 전처리 과정에서 회수율이 낮은 것으로 판단된다.

pH 범위 6~8.5를 가지는 물의 radiolysis는 다음과 같은 라디칼의 조합 (식 1)으로 형성되는 것으로 알려져 있다 (Wasiewicz *et al.* 2006).

$$H_2O \rightarrow (2.8)\cdot OH + (2.7)e^-_{aq} + (0.6)H\cdot + (0.45)H_2 + (0.72)H_2O_2 + (3.2)H^+_{aq} + (0.5)OH^-_{aq} \quad \text{(식 1)}$$

괄호 안의 숫자 (G 값)은 100 eV의 흡수 에너지 당 변환된 각 화학종의 상대적인 수이다. 이 반응산물인 라디칼들이 서로 반응하기도 하고 또한 수용액 상의 용질과 반응하게 된다.

일반적으로 감마선 조사에 의한 화합물의 분해 정도는 수용액 상으로 존재할 경우 위의 반응 라디칼 종 중 강한 반응성을 가지는 수산화 라디칼 (hydroxyl radical) 등에 의해 더욱 분해가 잘 이루어지는 것으로 보고 (Jilan *et al.* 1995)되고 있으나 현재 유통되는 생약은 건조 상태로 유통되는 경우가 대부분이므로 생약의 잔류농약 저감화를 위해 본 연구결과를 그대로 적용하기에는 무리가 있다. 하지만 본 연구의 결과로 감마선 조사에 의한 분해 가능성을 가지는 농약을 1차적으로 선별할 수 있었으며, 향후 상기 14종의 농약이 규제기준으로 정해져 있는 생약에 이들 농약을 직접 살포하여 건조한 시료에 감마선을 조사하여 감마선 조사에 의한 농약의 분해효과를 검토한다면 실제 적용면에서 유효성이 있을 것으로 판단되며 이와 관련된 연구가 체계적으로 수행되어야 할 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 농약 수용액에 감마선을 처리하여 농약의 구조변환에 의한 분해 정도를 분석하여 데이터베이스를 구축하고자 하는 기초연구로, 감마선 조사에 의해 제어 가능한 농약 품목의 범위를 판단할 수 있는 자료를 제공하고자 하였다. 감마선을 적용한 50종의 농약 시료 중 difenoconazole을 포함하여 14종의 농약 시료에서 선량 의존적인 성분의 분해 경향을 보였다. 따라서 이들 농약이 잔류한 생약에 감마선을 적용한다면 잔류농약의 제어가 가능할 것으로 기대된다. 앞으로 적용 농약의 범위를 확대하여 연구를 계속하는 한편, 본 연구에 적용한 분석법으로 분석이 어려웠던 농약들은 해당 생약에 직접 분무하여 조사하는 방법을 통하여 개별 생약에 잔류한 농약의 제어가 가능할 것인지 계속적인 연구가 필요할 것으로 사료된다. 본 연구에서는 생약에 적용하는 농약들을 주 대상으로 하였지만 본 실험을 통하여 도출된 결과는 단지 생약의 잔류농약 제어에의 적용 뿐 아니라, 농약으로 오염된 토양 침출수의 처리 등 수용액상의 농약 분해를 목적으로 한 연구에 광범위하게 적용 가능한 기초자료가 될 수 있을 것으로 기대한다.

사 사

이 논문은 2012년 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국원자력연구원의 재원으로 지원을 받아 수행된 연구임 (한국원자력연구원-2012-2012M2A2-A6011335).

참 고 문 헌

Abdel Aal SE, Dessouki AM and Sokker HH. 2001. Degradation of some pesticides in aqueous solutions by electron

beam and gamma-radiation. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **250**: 329-334.

Bojanowska-Czajka A, Trojanowicz M, Galezowska A, Nichipor H, Zimek Z and Nalecz-Jawecki G. 2010. Radiolytic removal of selected pesticides from waters and waste using ionizing radiation. *Separ. Sci. Tech.* **45**:1651-1657.

Galezowska A, Bojanowska-Czajka A, Marty JL and Trojanowicz M. 2009. Decomposition of pesticide chlorfenvinphos in aqueous solution by gamma-irradiation. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **285**:215-221.

Popov P and Getoff N. 2005. Radiation-induced degradation of aqueous fluoranthene. *Radiat. Phys. Chem.* **72**:19-24.

Song YM, Kim NH, Kang HG, Ko SK, Kim HS and Yu IS, 2003. Monitoring of pesticide residues in commercial herbal medicines. *Reports of S.I.H.E.* **39**:44-56.

Wasiewicz M, Chmielewski AG and Getoff N. 2006. Radiation-induced degradation of aqueous 2,3-dihydroxynaphthalene. *Radiat. Phys. Chem.* **75**:201-209.

WHO. 1981. Wholesomeness of irradiated food. Report of a joint FAO/IAEA/WHO expert committee on the wholesomeness of irradiated food. Technical Report Series 659.

Wu J, Zhang X, Yuan R and He Y. 1995. Radiolysis of herbs, *Radiat. Phys. Chem.* **46**:275-279.

Xue J and Wang J. 2008. Radiolysis of pentachlorophenol (PCP) in aqueous solution by gamma radiation. *J. Environ. Sci.* **20**:1153-1157.

Yang HS, Park YD, Jin CH, Choi DS and Jeong IY. 2009. Study on diminution of pesticide residues in citrus fruits by gamma-irradiation. *J. Rad. Indust.* **3**:19-24.

Manuscript Received: July 11, 2012
Revised: July 30, 2012
Revision Accepted: August 10, 2012