농약과학회지 (Korean J. Pestic. Sci.)
Vol. 21, No. 2, pp. 175-183 (2017)
Open Access https://doi.org/10.7585/kjps.2017.21.2.175
ORIGINAL ARTICLES

Online ISSN 2287-2051
Print ISSN 1226-6183

Cadusafos와 Tefluthrin의 시설하우스 내 공기, 토양, 작물 중 휘산과 잔류 특성

김단비 · 김택겸[1] · 진용덕 · 홍수명 · 박병준 · 권혜영 · 노진호 · 임성진 · 문병철
농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, [1]농촌진흥청 연구정책국

Volatilization and Residues into Air, Soil, Plant of Insecticide Cadusafos and Tefluthrin in Greenhouse

Danbi Kim, Taek-Kyum Kim[1], Yong-duk Jin, Su-Myeong Hong, Byung-Jun Park, HyeYong Kwon, Jin-ho Ro, Sung-Jin Lim and Byeong-Cheol Moon

Department of Agro-food Safety and Crop Protection, National Institute of Agriculture Science, Rural Development Administration, Wanju, Korea
[1]Research Policy Bureau, Rural Development Administration, Jeonju, Korea

(Received on May 30, 2017. Revised on June 27, 2017. Accepted on June 27, 2017)

Abstract In agriculture, pesticides are essential material. However, pesticides applied on soils or crops are volatilized into the air, which eventually harm the farmers' health. This study was carried out to investigate the volatilization of pesticides and pesticide residues on soil and crops. The experiment was conducted both in lysimeter filled with upland soil and greenhouse where perilla plant was cultivated. Two pesticides including cadusafos (6.0% granule) and tefluthrin (0.5% granule) were applied on both soils. The volatilized pesticides in air were collected by personal air sampler with PUF tube. The collected samples were extracted using acetone in a soxhlet apparatus for 10 hours. The extracted pesticides were concentrated and then dissolved with acetonitrile or acetone. The dissolved pesticides were analyzed with LC-MS/MS or GC. The retention efficient recovery of pesticides on PUF absorbent ranged from 89.3-103.2%. In lysimeter experiment, the maximum amount of vaporized pesticides in air were cadusafos 22.63 μg/m^3 and tefluthrin 6.12 μg/m^3, while the maximum amounts in air were cadusafos 2.65 μg/m^3 and tefluthrin 0.08 μg/m^3 in greenhouse experiment. After 41 days of pesticides treatment, both pesticides were not detected in perilla leaves. The residual pesticides in soil were 0.05 mg/kg (cadusafos) and 0.70 mg/kg (tefluthrin), respectively. The comprehensive studies on volatility, residues and toxicity of pesticides would have to be carried out for worker exposure assessment.

Key words Greenhouse, lysimeter, pesticide, volatilization

서 론

국내 농약 출하량이 2004년 25,323톤에서 2014년 19,788톤(Statistics Korea, 2016)으로 점차 줄어들고 있는 추세이지만 여전히 농약은 농산물의 생산량 및 품질을 향상시키고 농작업을 생력화하기 위한 필수적인 농자재이다(Jeong et al., 2004). 하지만 농경지에 살포된 농약은 휘산에 의해 비표적 지역으로 쉽게 이동된다는 문제점이 있기 때문에(Park et al., 2005) 농약의 휘산 양상을 파악하는 것은 살포지점으로부터 공기, 물, 토양, 작물 등으로 이동하는 경향을 예측하기 위해 중요하다. 농약의 휘산에 영향을 미치는 요소들에는 바람, 온도, 화학물질의 물리화학적 특성, 토양의 물리화학적 특성 등이 있는데 그 중 증기압이 물질의 휘산 속도를 예상하는데 주로 사용된다(Linde, 1994).

농약은 병해충 및 잡초와 같이 농작물에 해를 미치는 생물을 죽이는 독성을 가지는 화학물질이므로(Jeong et al.,

*Corresponding author
E-mail: danbi6334@korea.kr

2004) 농약을 사용하면서 흡입 및 피부 접촉 등에 의해 중독 증상을 느끼는 경우도 있다. 농촌진흥청에서 2012년에 농작업자 955명을 대상으로 농약작업 관련 증상에 대해 설문조사를 한 결과 두통/어지러움증을 느낀다는 응답자수가 전체의 35.3%였으며 구역질/구토증을 느낀다는 응답자수는 전체의 32.2%였다. 그 밖의 심하게 지침, 가슴 답답함, 초조/우울감, 눈 및 피부 자극을 느낀다고 답한 응답자들도 있었다(Statistics Korea, 2013). 이러한 농약 중독은 시설재배지와 같이 밀폐된 공간에서 더 문제가 되며 농약 살포 시 뿐만 아니라 재출입 시에도 주의하여야한다. EPA(40 CFR, 2011)에서는 농약 중독을 예방하기 위해 농약 살포 후 재출입 허용 기간(Restricted-Entry Intervals, REIs)을 정하고 농약 라벨에 REI를 표기하도록 하고 있다(Kim et al., 2016). 또한 REI 이내에 시설재배지에 출입할 경우 방제복, 장갑, 보호 안경과 같은 개인 보호 장비를 착용할 것을 권고하고 있다. 그러나 국내에서는 이러한 제도가 도입되어 있지 않은 상황이며(Kim et al., 2016), 국내 농업인을 대상으로 농약 방제복의 착용 실태를 조사한 결과 농약 살포 시에 항상 방제복을 착용한다는 응답이 절반에도 미치지 못했다고 보고되어 있다(Oh et al., 2014).

이 연구는 라이시미터 및 시설하우스를 이용하여 토양에 살포된 농약의 공기 중 휘산양상 및 작물과 토양 중의 잔류량을 파악하고 농약 살포 후 농작업자 인체 노출량 평가를 위한 기초자료로 제공하기 위해 수행하였다.

재료 및 방법

시험 장소

이 시험은 국립농업과학원에 설치된 온실형 라이시미터의 밭토양에서 3반복으로 진행되었다. 라이시미터는 9 m^2 넓이와 5 m 높이의 유리온실 내에 설치되어 있으며 각 온실의 하단에는 1 m^2 넓이와 1.5 m 깊이의 비교란 중량식 라이시미터(UGT GmbH, Germany)가 설치되어 있다.

시험 재료

실험에 사용된 용매로는 acetonitrile (99.9%, Merck KGaA, Germany), formic acid (≥ 98%, Sigma Aldrich, St. Louis, USA), acetone (99.8%, Merck KGaA, Germany), n-hexane (98%, Merck KGaA, Germany), diethyl ether (98-100%, Merck KGaA, Germany)을 이용하였다. 증류수 제조 장치는 Milli-Q system (Millipore, Bedford, USA)을 사용하였다. 시료 추출은 soxhlet (Duran, Germany) 장치를 이용하였고 추출 후에 회전감압농축기를 이용하여 농축하였다. 공기 포집 흡착제는 22 mm 직경, 100 mm 길이의 polyurethan foam (PUF) tube (SKC, USA)를 사용하였고, PUF를 사용하기 전에 세척하여 사용하였다. PUF의 세척 용매로 n-hexane과 diethyl ether를 사용하여 soxhlet으로 16시간 동안 세척하였고, 사용하기 전까지 n-hexane으로 세척한 알루미늄 호일에 보관하였다. 공기 샘플러로는 PCXR8KD low volume air sampler (SKC, USA)를 이용하였다. 온습도계는 MHB-382SD (Lutron, Taipei, Tiawan)를 이용하였다. 분석에 사용한 표준품은 cadusafos (99%), tefluthrin (98%)으로 Dr. Ehrenstorfer (Germany)에서 구입하였다. 각각의 표준품은 acetonitrile을 이용하여 1,000 mg/L의 stock solution으로 제조하였으며, 이 2개의 stock solution을 하나로 혼합하고 acetonitrile로 재용해하여 10 mg/L의 혼합표준용액으로 제조하였다. 여과보조제로 celite 545(Merck KGaA, Germany)를 이용하였다.

공기 중 시료 포집 회수율 시험

EPA의 Compendium Method TO-10A (1999)와 Kim et al. (2016)의 Dynamic retention efficiency를 참고하여 회수율 분석을 진행하였다. 6개의 PUF에 혼합표준용액을 spiking 한 후 air sampler와 연결하여 4 L/min의 유속으로 3개씩 2시간과 6시간 동안 흡입하였다. 그 후 200 mL acetone으로 10시간(2시간 흡입시)과 16시간(6시간 흡입시) 동안 soxhlet 추출 후 회전감압농축기로 농축 건고하였다. 이것을 cadusafos는 acetonitrile로 재용해 후 LC-MS/MS로 분석하였고 tefluthrin은 acetonitrile로 재용해 한 것을 질소 농축 후 다시 acetone으로 재용해하여 GC-μECD로 분석하였다.

라이시미터 농약 처리 및 공기 중 시료 포집

라이시미터 토양에 살포한 농약들은 밭작물에 살충제로써 많이 사용하는 cadusafos와 tefluthrin으로 선정하였다(Table 1). 농약의 제형은 작물이 자라고 있지 않은 라이시미터 토양에 살포하는 것이므로 2가지 농약 모두 입제로 선정하였다. 선정한 농약의 유효성분함량은 cadusafos 6.0%, tefluthrin 0.5%였다. 각 농약은 라이시미터 토양에 원제 함량이 770.5 mg 수준으로 처리하였고, 이 농도는 토양 전체 무게의 0.5

Table 1. Physicochemical properties of tested pesticides

Pesticide	Molecular weight	Vapor pressure (mPa)	Henry constant (atm-m^3/mol)	Kow (logP)	Solubility in water (mg/L, 20°C)
Cadusafos	270.40	1.20×10^2 (25°C)	1.30×10^{-6}	3.90	248.00
Tefluthrin	418.70	8.40 (20°C)	1.65×10^{-3}	6.40	0.02

mg/kg 수준이었다.

시료 포집 방법은 EPA의 Compendium Method TO-10A (1999)와 Kim et al. (2016)의 시료 포집 방법을 참고하여 라이시미터 밭토양에서 3반복으로 진행하였다. PUF tube와 air sampler를 연결하여 지상 70 cm의 높이에 설치하였고 한 개의 PUF tube 당 4 L/min의 유속으로 2시간 동안 포집하였다. 농약 살포 직후부터 144시간(6일)까지 포집하였으며 포집 간격은 첫 24시간 동안은 3시간 간격으로 8회 포집(11-13시, 14-16시, 17-19시, 20-22시, 23-01시, 02-04시, 05-07시, 08-10시)하였고 그 후 10시간 간격으로 3회(11-13시, 21-23시, 07-09시) 포집하였다. 그 후 48시간, 72시간, 96시간, 120시간, 144시간째에는 오전 11시부터 1회(11시-13시) 포집하였다. 포집 후에는 분석 시까지 밀봉 후 냉장 보관하였고 포집된 시료는 2일 이내에 200 mL acetone으로 10시간 동안 soxhlet 추출 후 회수율 실험과 동일한 방법으로 분석하였다.

시설하우스 농약 처리 및 공기 중 시료 포집

라이시미터에서 실험한 cadusafos와 tefluthrin을 대상으로 100평 규모의 깻잎 재배 시설하우스에서 본 실험을 수행하였다. 각 농약은 안전사용기준에 맞추어 cadusafos는 120 g (A.I.), tefluthrin은 10 g (A.I.)을 처리하였다.

시설하우스 한 동의 세 위치에 PUF tube와 air sampler를 연결하여 지상 70 cm의 높이에 설치하였고 한 개의 PUF tube 당 4 L/min의 유속으로 6시간 동안 포집하였다.

라이시미터 실험과 포집시간이 상이한 이유는 라이시미터가 설치된 온실 내부와 시설하우스의 내부 부피가 차이가 있으므로 부피가 큰 시설하우스에서 더 많은 공기를 포집하기 위해 포집시간을 다르게 설정하였다.

농약 살포 후 1시간 반 가량 로터리 작업을 한 후에 하우스 문을 폐쇄하고 96시간 동안 포집하였다. 포집 간격은 72시간 동안 6시간 간격으로 12회(첫 포집 : 18-24시) 포집하였고 90시간째에 1회(12-18시) 포집하였다. 1일차에 멀칭 작업 및 씨 뿌리는 작업을 위해 오전 7시부터 오후 4시까지 하우스를 개방하였으며 3일차에는 고온으로 씨의 발아율이 낮아지는 것을 막기 위해 오후 12시부터 5시까지 하우스를 개방하였다. 포집 후에는 분석 시까지 밀봉 후 냉장 보관하였고 포집된 시료는 2일 이내에 200 mL acetone으로 16시간 동안 soxhlet 추출 후 회전감압농축기로 농축건고하였다. 이것을 cadusafos는 acetonitrile로 재용해 후 LC-MS/MS로 분석하였고 tefluthrin은 acetonitrile로 재용해 한 것을 질소농축 후 다시 acetone으로 재용해하여 GC-μECD로 분석하였다.

시설하우스내 농약 처리 41일 후 농약의 작물체 흡수이행량 분석

시설하우스 토양에 농약을 처리한 후 깻잎이 상품성을 지닐 만큼 자란 41일째에 깻잎의 농약 잔류량을 조사하기 위해 수행하였다. 공기 포집 시험 이후 시설하우스는 계속 개방되어 있는 상태였다. 회수율 실험은 깻잎 면에 1 mg/kg과 10 mg/kg의 혼합표준용액을 각각 3반복으로 spiking하고 30분 후에 methanol 200 mL을 첨가하여 30분 동안 진탕하였다. 이 후에 뷰흐너 깔때기에 여과지를 깔고 여과보조제인 celite 545을 이용하여 흡인 여과하였다. 그 추출액을 회전감압농축기로 농축건고한 후 tefluthrin은 acetone으로 재용해 후 GC-μECD로 분석하였고 cadusafos는 acetone으로 재용해 한 것을 질소농축 후 다시 acetonitrile로 재용해하여 LC-MS/MS로 분석하였다. 깻잎 시료 분석은 깻잎에 methanol 200 mL을 첨가하여 30분 진탕 후에 상기와 동일한 방법으로 수행하였다. matrix-matched calibration을 위해 무처리 깻잎 추출액을 이용하여 표준용액을 조제하였다.

시설하우스내 농약 처리 41일 후 농약의 토양 중 잔류량 분석

깻잎의 농약 잔류량과 함께 토양의 잔류량을 조사하였다. 토양 중 잔류분석은 Gwon et al. (2014)의 분석법을 참고하여 실험하였다. 토양 잔류량 회수율 실험은 토양 15 g을 50 mL centrifuge tube에 칭량한 후 1 mg/kg과 10 mg/kg의 혼합표준용액을 각각 3반복으로 spiking 한 후 24시간 동안 토양과 농약이 충분히 결합될 수 있도록 두었다. 그 후 15 mL water를 첨가하고 한시간 후에 0.1% acetic acid를 함유한 acetonitrile 15 mL 첨가하여 30분 동안 진탕하였다. 이 후에 6 g의 anhydrous $MgSO_4$와 1.5 g의 anhydrous NaOAc을 넣은 후 뚜껑을 닫고 염이 뭉치지 않도록 즉시 손으로 2분간 흔들어준 후 원심분리(3500 rpm, 5 min)하고 상징액을 취하였다. 채취한 상징액을 50 mg C18, 50 mg PSA, 150 mg $MgSO_4$가 들어있는 2 mL 폴리프로필렌 원심분리관에 넣어준 후 30초간 vortex 후 다시 원심분리(12000 rpm, 5 min)하였다. 그리고 상징액을 채취하여 0.2 μm PTFE 필터로 여과한 후 cadusafos는 LC-MS/MS로 분석하였고 tefluthrin은 GC-μECD로 분석하였다. 토양 시료 분석은 토양 15 g을 50 mL centrifuge tube에 칭량한 후 15 mL water를 첨가하고 한시간 후에 상기와 동일한 방법으로 수행하였다. matrix-matched calibration을 위해 무처리 토양 추출액을 이용하여 표준용액을 조제하였다.

기기분석

분석에 사용된 기기는 Agilent 1200 HPLC와 Agilent 6410 triple-quadrupole mass spectrometer, μECD와 NPD가 장착된 Agilent GC 7890A이었다. LC-MS/MS에 사용된 이동상은 0.1% formic acid를 함유한 water와 acetonitrile이었으며 positive mode에서 분석하였다. GC의 검출기는 μECD를 사용하였다(Table 2, Table 3, Table 4).

Table 2. LC-MS/MS operating condition for cadusafos analysis

Instrument	Agilent 1200 HPLC with Agilent 6410 triple-quadrupole		
Column	YMC-Pack Pro C18 RS 100 × 3 mm, 3 μm		
Mobile phase	A : water with 0.1% formic acid B : acetonitrile with 0.1% formic acid		
Gradient table	Time (min)	A (%)	B (%)
	0	95	5
	2	30	70
	10	30	70
	15	10	90
	20	5	95
	23	95	5
	25	95	5
Flow rate	0.2 mL/min	Ionspray voltage	4,000 V
Column temp.	40°C	Nebulizer gas pressure	50 psi
Injection volume	10 μl	Gas flow	10 L/min
Ionization mode	ESI Positive	Gas temp.	350°C
Scan type	MRM	Run time	24 min

Table 3. LC-MS/MS MRM analytical condition for cadusafos analysis

Pesticide	Molecular weight	Precursor ion (m/z)	Quantifier	Qualifier	Retention time (min)	Ionization mode
cadusafos	270.4	271.2	159.1	131	16.4	Positive

Table 4. GC-μECD operating condition for tefluthrin analysis

Instrument	Agilent GC 7890A		
Column	Agilent DB-5 30 m × 0.32 mm, 0.25 μm		
Injection	260°C, Splitless, 2 μl		
Oven temp.	initial 80°C (hold 2 min), 80°C to 280°C at 10°C/min, 280°C (hold 3 min)		
Carrier gas	Nitrogen at 1mL/min of constant flow		
Detector	μECD at 280°C	Run time	25 min

Table 5. Recovery and LOQ of cadusafos and tefluthrin in PUF absorbent

Pesticide	Recovery* (%)		R^2	LOQ (ng)
	2 hours	6 hours		
cadusafos	91.7 ± 2.3	89.3 ± 1.3	0.999	0.005
tefluthrin	103.2 ± 3.3	97.5 ± 8.8	0.999	0.001

* Mean values of triplicates with standard deviation

결과 및 고찰

공기 중 시료 포집 회수율 시험

EPA의 Compendium Method TO-10A (1999)와 Kim et al. (2016)의 Dynamic retention efficiency를 참고하여 2시간 포집시와 6시간 포집시의 회수율 분석을 진행하였다. 그 결과 2가지 농약의 회수율이 89.3-103.2%의 범위를 나타냈다. 표준편차는 2가지 농약이 1.3-8.8의 범위로 양호한 결과를 나타내었다. 혼합표준용액을 이용하여 직선성을 조사한 결과 2가지 농약의 결정계수 R^2 값이 0.999 이상으로 양호하였다. 회수율 실험 결과와 직선성 조사를 바탕으로 기기상의 LOQ (ng)를 구하였다. LOQ는 S/N비가 10 이상인 농도로 정하였으며 그 값은 Table 5와 같았다.

실내 라이시미터에서 농약의 휘산 양상

살포 직후 24시간 동안의 변화

라이시미터 내의 온도와 습도는 10분 간격으로 측정 되었으며 온습도의 변화는 Fig. 1과 같았다. 온도는 포집 시작 20분 후에 45.0°C였고 이후 내려가는 양상을 보이다 18시간째에 26.0°C로 가장 낮았으며 다시 올라가는 양상을 보이다 24시간째에 48.4°C로 가장 높았다. 습도는 포집 시작 20분 후에 35.7%였으며 18시간째에 85.6%로 가장 높았으며 다

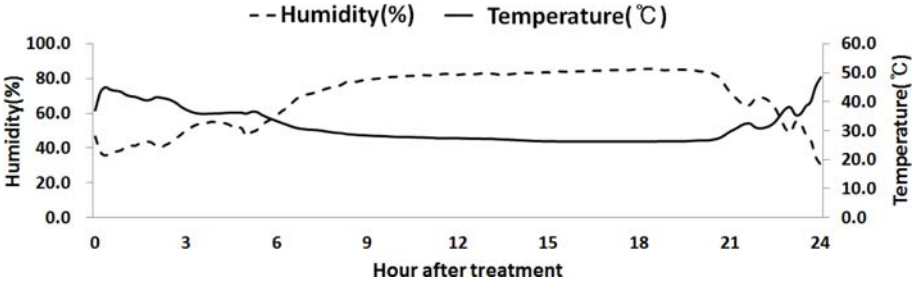

Fig. 1. Temperature and Humidity in lysimeter for 24 hours after application.

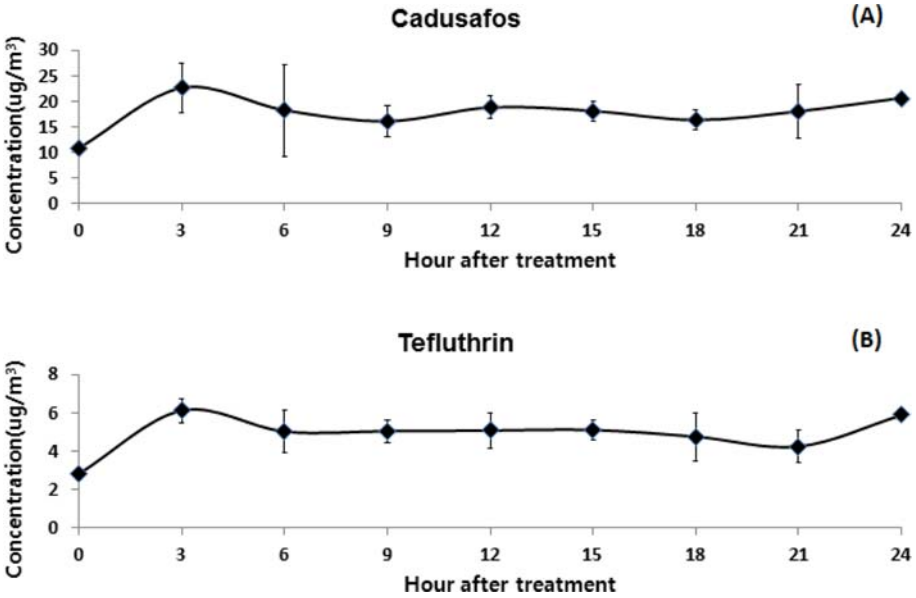

Fig. 2. Volatilization of cadusafos (A) and tefluthrin (B) in lysimeter for 24 hours after application.

시 내려가는 양상을 보이다 24시간째에 30.4%로 가장 낮았다. 살포 직후 24시간 동안의 2가지 농약의 휘산량 변화는 Fig. 2와 같았다. cadusafos의 경우는 농약 처리 후 3시간째인 오후 2시에 22.63 μg/m^{3}으로 가장 많은 휘산량을 보였다. 이후 9시간째까지는(14-20시) 라이시미터 내의 온도가 내려감에 따라 공기 중 농도도 적어짐을 보였다. 이는 Park and Lee (2011)가 cadusafos를 항온조건에서 휘산시켰을 때 온도가 높은 조건에서 휘산이 많이 된다는 결과와 일치하였다. 그러나 12시간에서 18시간째까지는(23-05시) 온도가 내려감에도 공기 중 농도가 9시간째보다 높음을 보였다. 이것은 Kim et al.(2016)이 오후 6시 이후에는 온도가 내려감에도 공기 중 농약 농도가 증가했다고 보고하였는데 그 결과와 비슷한 양상을 보였다. 그리고 Park et al. (2005)는 같은 시간대에 측정하더라도 지면에서의 높이에 따라 molinate의 공기 중 휘산량이 상이하다고 보고하였다. 때문에 밤시간대에 온도의 변화와 상관없는 결과가 나온 이유는 기압변화의 영향으로 공기 중 농약의 분포 위치(높이)가 낮시간 동안의 위치와 달라졌기 때문이라 판단되며 이는 차후에 높이별로 기압, 온습도, 농약의 휘산량을 측정하는 연구가 필요하다고 판단된다. 온도가 다시 올라가는 21시간에서 24시간째(08-11시)에는 공기 중 농도도 다시 높아짐을 보였다. tefluthrin의 경우는 농약 처리 후 3시간째인 오후 2시에 6.12 μg/m^{3}으로 가장 많은 휘산량을 보였다. 이후 온도가 내려가는 6시간째에 휘산량도 적어짐을 보였다. 하지만 이후 온도가 계속해서 내려가는 9시간에서 15시간째까지는 휘산량이 그 전과 거의 비슷함을 보였다. 그리고 21시간째에 온도가 올라갔음에도 휘산량이 적음을 보였다. 이는 cadusafos가 9시간과 21시간째에 온도의 변화에 따라 휘산량을 보였던 것과 12시간과 15시간째에 온도의 변화와 상관없이 휘산량을 보였던 것과는 다른 양상이었다. 이 이유는 두 농약의 분자량 차이로 분포하는 위치가 달랐을 것이며 기압이 변화된 밤시간 때에도 낮시간과 동일한 높이에서 포집을 하여 두 성분이 많이 분포하는 위치에서 포집을 하지 못했기 때문에 다른 양상을 보인 것으로 판단된다. 이것 역시 높이별로 기압, 온습도, 농약의 휘산량을 측정함으로써 명확하게 결론지을 수 있을 것으로 판단된다. 24시간째에는 온도가 올라감에 따라 휘산량도 많아짐을 보였다.

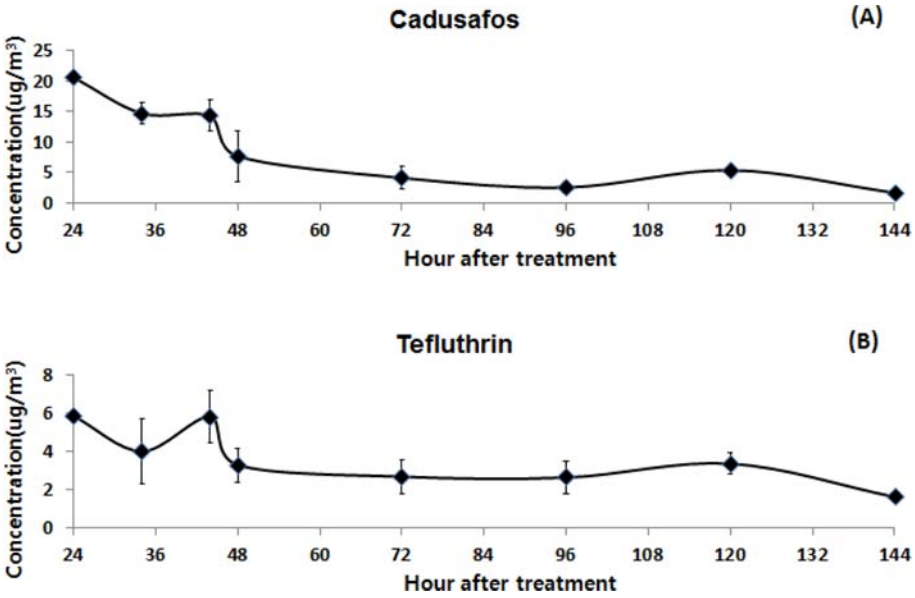

Fig. 3. Volatilization of cadusafos (A) and tefluthrin (B) in lysimeter from 24 hours to 144 hours after application.

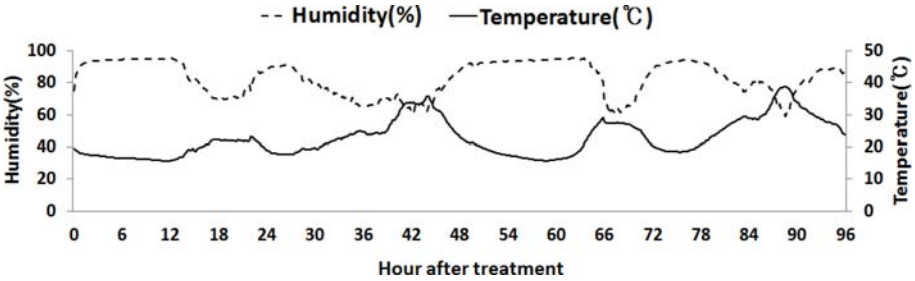

Fig. 4. Temperature and Humidity in greenhouse for 96 hours after application.

살포 후 24시간부터 144시간 동안의 변화

라이시미터에 농약 처리 후 24시간부터 144시간 동안의 2가지 농약의 휘산량 변화는 Fig. 3과 같았다. cadusafos는 24시간째에 20.66 μg/m^{3}의 가장 많은 휘산량을 나타낸 후 감소하는 양상을 보였다. Park and Lee (2011)는 시설재배지에 cadusafos 입제 처리 후 공기 중 농약이 39시간에 최대 잔류가 된다고 보고하였는데 본 실험과 시간 차이가 나는 이유는 약제의 살포량과 기상조건에서 차이가 있기 때문이라고 판단된다. 반면 tefluthrin은 24시간째에 5.88 μg/m^{3}의 가장 많은 휘산량을 보인 후 44시간째에 5.83 μg/m^{3}으로 24시간째와 거의 비슷한 휘산량을 보이고 차츰 감소하는 양상을 보였다. 2가지 성분 모두 휘산량이 감소하는 양상을 보이다가 120시간째에 약간 증가하고 다시 감소하였다. Kim et al. (2016)의 연구 결과에서도 라이시미터 공기 중의 농약 휘산량이 감소하다가 약간 증가하고 다시 감소함을 보였는데 이는 휘산된 농약이 토양이나 라이시미터의 벽면에 흡착되어 잔류하다가 다시 휘산했기 때문이라 판단된다. 마지막으로 측정한 144시간째에는 cadusafos는 1.71 μg/m^3, tefluthrin은 1.62 μg/m^{3}로 두 농약 모두 최저 휘산량을 보였다. 시간이 지나면서 휘산량이 차츰 감소하는 양상은 Kim et al. (2016)의 연구에서도 볼 수 있었다. 휘산량은 cadusafos가 tefluthrin보다 높았으며 이는 증기압이 cadusafos가 tefluthrin보다 더 높기 때문이라 판단된다.

시설하우스 농약 처리 및 공기 중 시료 포집

시설하우스 내의 온도와 습도는 10분 간격으로 96시간 동안 측정 되었으며 온습도의 변화는 Fig. 4와 같았다. 하우스를 개방한 1일차 오전 7시에서 오후 4시까지(포집 시작 13시간에서 22시간째)와 3일차 오후 12시부터 5시(포집 시작 66시에서 71시간째)까지는 하우스를 폐쇄한 다른 낮 시간에 비해 하우스 내의 온도가 낮음을 보였다. 온도는 포집 시작 12시간째에 15.7°C로 가장 낮았고 88시간 30분째 38.8°C로 가장 높았다. 습도는 포집 시작 42시간째에 60.3%로 가장 낮았고 62시간째에 92.3%로 가장 높았다.

시설하우스 내의 농약 처리 후 90시간 동안 2가지 농약의 휘산량 변화는 Fig. 5와 같았다. 하우스를 개방한 1일차 오전 7시에서 오후 4시까지(포집 시작 13시간에서 22시간째)와 3일차 오후 12시부터 5시(포집 시작 66시에서 71시간째)

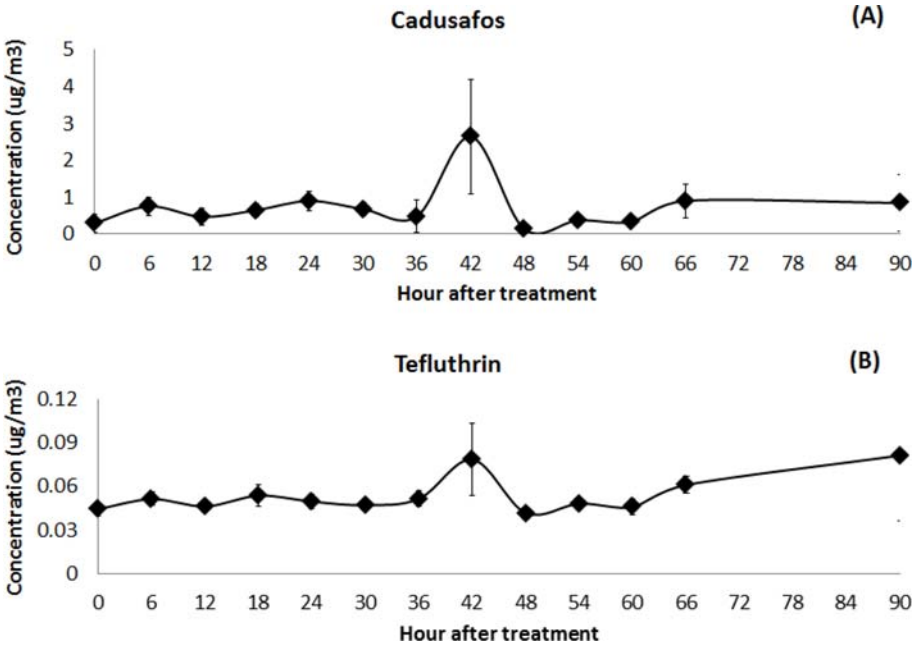

Fig. 5. Volatilization of cadusafos (A) and tefluthrin (B) in greenhouse for 90 hours after application.

까지는 바람의 영향으로 인해 흡착제에 포집된 양이 적었을 것이라 판단된다. cadusafos는 42시간째에 2.65 μg/m^{3}의 가장 많은 휘산량을 나타내었으며 이 시간때에 tefluthrin도 0.08 μg/m^{3}의 가장 많은 휘산량을 보였다. 시설하우스 실험에서도 증기압이 높은 cadusafos가 tefluthrin보다 휘산량이 많음을 보였다. 두 농약 모두 대부분의 시간대에서 휘산의 양상은 비슷하였는데 마지막 포집 시간인 90시간째에는 cadusafos가 0.84 μg/m^{3}로 가장 많은 휘산량(42시간째, 2.65 μg/m^3)을 보일 때의 1/3에도 못 미쳤지만 tefluthrin은 가장 많은 휘산량(42시간째, 0.08 μg/m^3)을 보인 때와 같은 양의 휘산량을 보여 다른 경향을 보였다. 라이시미터 실험에서도 cadusafos는 가장 높은 휘산량과 마지막으로 포집한 휘산량의 차이가 약 13배였고 tefluthrin의 경우는 약 4배였다. 라이시미터의 실험과 시설하우스의 실험에서 약제의 살포량과 기상조건은 달랐지만 공통적으로 tefluthrin이 cadusafos보다 공기 중에 좀 더 오래 잔류함을 확인 할 수 있었다. 이러한 이유로는 cadusafos가 tefluthrin보다 토양으로부터 휘산이 많이 되어 시설하우스를 환기 시켰을 때나 시설하우스의 틈사이로 손실률이 크기 때문이라 판단된다.

시설하우스내 농약 처리 41일 후 농약의 작물체 흡수이행량 분석

시설하우스 토양에 농약을 처리한 후 깻잎이 상품성을 지닐 만큼 자란 41일째에 깻잎의 농약 잔류량을 조사하기 위해 수행하였다. 1 mg/kg과 10 mg/kg을 spiking하여 2수준에서 회수율 분석을 하였고 그 결과는 2가지 농약이 79.2-82.9%의 범위를 보였다. 표준편차는 2가지 농약이 1.5-9.5의 범위로 양호한 결과를 나타내었다. matrix-matched 표준용액을 이용하여 직선성을 조사한 결과 모든 농약의 결정계수 R^2 값이 0.999 이상으로 양호하였다(Table 6). matrix-matched 표준용액을 이용하여 3반복으로 깻잎의 잔류량을 분석한 결과 2가지 성분 모두 검출되지 않았다. Lee et al. (1997)과 Kim et al. (2004)에 의하면 농약의 휘산으로도 작물이 오염될 수 있다고 하였는데 본 실험에서는 휘산에 의한 잔류 뿐만 아니라 토양으로부터 흡수이행에 의한 잔류도 없음을 보였다.

Table 6. Recovery of cadusafos and tefluthrin in perilla leaves

Pesticide	Spiked (mg/kg)	Recovery* (%)	R^2
Cadusafos	1	82.4 ± 8.2	0.999
	10	82.9 ± 1.5	
Tefluthrin	1	79.2 ± 9.5	0.999
	10	82.2 ± 3.4	

* Mean values of triplicates with standard deviation

시설하우스내 농약 처리 41일 후 농약의 토양 중 잔류량 분석

깻잎의 농약 잔류량과 함께 토양의 잔류량을 조사하였다. 1 mg/kg과 10 mg/kg을 spiking하여 2수준에서 회수율 분석을 하였고 그 결과는 2가지 농약이 74.2-80.4%의 범위를 보였다. 표준편차는 2가지 농약이 0.5-5.0의 범위로 양호한 결과를 나타내었다. matrix-matched 표준용액를 이용하여 직선성을 조사한 결과 모든 농약의 결정계수 R^2 값이 0.997 이상으로 양호하였다(Table 7). matrix-matched 표준용액을 이

Table 7. Recovery of cadusafos and tefluthrin in soil

Pesticide	Spiked (mg/kg)	Recovery* (%)	R^2
Cadusafos	1	79.0 ± 3.6	0.999
	10	80.4 ± 1.1	
Tefluthrin	1	74.2 ± 0.5	0.997
	10	79.6 ± 5.0	

* Mean values of triplicates with standard deviation

용하여 3반복으로 토양의 잔류량을 분석한 결과 cadusafos는 0.05 mg/kg 수준으로 검출되었고 tefluthrin은 0.70 mg/kg 수준으로 검출되었다. cadusafos가 tefluthrin보다 토양에 더 많은 양이 처리되었음에도 토양 중 더 적게 잔류되었는데 이는 라이시미터 실험에서 보듯이 cadusafos가 tefluthrin보다 휘산량이 많아 토양 중 감소량이 많았기 때문이라 판단된다.

이 연구에서는 농약 살포 장소의 온습도 변화 및 시간 경과에 따라 공기 중 농약의 휘산 양상을 보았다. 그러나 살포 농약의 휘산 양상을 예측하기 위해서는 온습도 이외에 농약의 물리화학적 특성, 토양의 물리화학적 특성 등의 다양한 요소와 휘산량 간의 상관관계를 구명하는 연구가 필요하다고 판단된다.

아직 국내의 농약등록단계에서는 EPA의 REI와 같은 농약 중독예방 관리지침을 적용하고 있지 않다. 그러나 앞으로 국내에서도 농작업자의 안전 관리를 위해서는 REI의 설정이 필요할 것이며 이를 위해서는 농약의 휘산 양상 연구와 작물과 토양의 농약 잔류량, 농업활동에 따른 농약의 인체노출 평가 등의 연구가 함께 수행되어야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호: PJ01131201, PJ01011701)의 지원에 의해 이루어진 것입니다.

Literature Cited

Bedos, C., P. Cellier, R. Calvet, E. Barriuso and B. Gabrielle (2002) Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview, Agronomie 22(1):21-33.

EPA (1999) Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls in ambient air using low volume polyurethane foam (PUF) sampling followed by gas chromatographic/multi-detector detection (GC/MD), compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, Second edition, Office of research and development; Publisher: Cincinnati, U.S.

EPA (2011) Code of federal regulations, Title 40, Protection of environment, Parts 150 to 189, Special edition, Office of the federal register; Publisher: Maryland, U.S. pp78-79.

Gwon, J. H., T. K. Kim, E. K. Seo, S. M. Hong, H. Y. Kwon, K. S. Kyung, J. E. Kim and N. J. Cho (2014) Multiresidue analysis of 124 pesticides in soils with QuEChERS extraction and LC-MS/MS, The korean journal of pesticide science 18(4):296-313.

Hatzilazarou, S. P., E. Charizopoulos, E. Papadopoulou-Mourkidou and A. S. Economou (2005) Persistence of chlorpyrifos, diazinon and dimethoate sprayed in the greenhouse environment during hydroponic cultivation of Gerbera, Agronomy for sustainable development 25(2): 193-199.

Jeong, Y. H., J. E. Kim, J. H. Kim, Y. D. Lee, C. H. Lim and J. H. Heo (2004) New pesticides. Sigma press. Korea. pp265

Kim, D. B., T. K. Kim, H. Y. Kwon, S. M. Hong, B. J. Park, S. J. Lim, H. S. Lee and B. C. Moon (2016) Volatilization of sprayed pesticides in greenhouse using a lysimeter, The korean journal of pesticide science 20(4):305-311.

Kim, J. B., B. H. Song, S. H. Lee, H. S. Nam and K. A. Son (2004) Residual properties of ethoprophos with treatment methods in sweet pepper under greenhouse condition, The korean journal of pesticide science 8(2):112-116.

Lee, J. Y., I. K. Han, S. Y. Lee, I. H Yeo and S. R Lee (1997) Drift and volatilization of some pesticides sprayed on chinese cabbages, Korean Journal of Environmental Agriculture 16(4):373-381.

Linde, C. D (1994) Physico-chemical properties and environmental fate of pesticides, California environmental protection agency; Publisher: Sacramento, California pp30-39.

Oh, Y. S., K. S. Lee, H. S. Chae, K. R. Kim and S. W. Kim (2014) A Study on the wearing condition and satisfaction of pesticide protective clothing, Journal of the Korea Fashion & Costume Design Association 16(4):217-228.

Park, B. J., J. H. Choi, C. S. Kim, G. J. Im, B. Y. Oh and J. H. Shim (2005) Volatilization of molinate in paddy rice ecosystem and its concentration in air causing phytotoxicity to chili pepper, The Korean Journal of Pesticide Science 9(1):70-80.

Park, B. J. and J.H. Lee (2011) Worker exposure and volatilization pattern of Cadusafos, Ethoprophos and Probenazole after applying granular type formulation on soil in greenhouse, Korean Journal of Environmental Agriculture 30(2):160-165.

Segura Carretero, A., C. Cruces-Blanco, S. Perez Duran and A. Fernandez Gutierrez (2003) Determination of imidacloprid and its metabolite 6-chloronicotinic acid in greenhouse air by application of micellar electrokinetic capillary chromatography with solid-phase extraction, Journal of Chromatography A 1003(2003):189-195.

Statistics Korea (2016) consumption of pesticide 2001-2014, http://kosis.kr/ Accessed 30 September 2016.
Yusa, V., C. Coscolla, W. Mellouki, A. Pastor and M. de la Guardia (2009) Sampling and analysis of pesticides in ambient air, Journal of Chromatography A 1216(15):2972-2983.

Cadusafos와 Tefluthrin의 시설하우스 내 공기, 토양, 작물 중 휘산과 잔류 특성

김단비 · 김택겸[1] · 진용덕 · 홍수명 · 박병준 · 권혜영 · 노진호 · 임성진 · 문병철
농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, [1]농촌진흥청 연구정책국

요 약 이 연구는 라이시미터와 시설하우스의 온습도 변화 및 시간 경과에 따른 공기 중 농약의 휘산 양상과 작물과 토양 중의 잔류량을 파악하기 위해 수행하였다. 밭작물에 많이 사용하는 cadusafos와 tefluthrin을 대상으로 라이시미터 토양에 살포 후 공기 중 휘산 양상을 6일 동안 조사하였다. 그리고 시설하우스 토양에 농약 살포 후 공기 중 휘산 양상을 4일 동안 조사하고 농약 살포 41일째에 작물 및 토양의 농약 잔류량을 조사하였다. PUF tube 흡착제와 air sampler를 이용하여 공기 중 농약을 포집한 후 LC-MS/MS 및 GC를 이용하여 두 성분을 분석하였다. 라이시미터와 시설하우스 모두 증기압이 높은 cadusafos가 tefluthrin보다 휘산량이 많았으며 두 농약 모두 라이시미터에서는 3시간째, 시설하우스에서는 42시간째에 휘산량이 가장 많았다. 시설하우스에 농약 살포 후 41일째에 작물 잔류량을 분석한 결과 두 농약 모두 검출한계 미만이었으며 토양 분석 결과 cadusafos보다 공기 중 휘산량이 적은 tefluthrin이 잔류량이 더 많았다. 농약 살포 후 농작업자 인체 노출량 평가를 위해 농약의 휘산량, 잔류량, 독성 연구가 함께 수행되어야 할 것으로 판단된다.

색인어 시설하우스, 라이시미터, 농약, 휘산량