토양에 잔류된 살충제 Chlorpyrifos의 오이 흡수이행 및 분포 양상

황정인 · 전상오 · 이상협 · 이성은 · 허장현¹ · 김권래² · 김장억*

경북대학교 응용생명과학부, ¹강원대학교 바이오자원환경학과, ²경남과학기술대학교 농학한약자원학부

Distribution Patterns of Organophosphorous Insecticide Chlorpyrifos Absorbed from Soil into Cucumber

Jeong-In Hwang, Sang-Oh Jeon, Sang-Hyeob Lee, Sung-Eun Lee, Jang-Hyun Hur¹,
Kwon-Rae Kim² and Jang-Eok Kim*

School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

¹Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

²Department of Agronomy and Medicinal Plant Resources, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 660-758, Korea

(Received on September 5, 2014. Revised on September 17, 2014. Accepted on September 25, 2014)

Abstract The transfer pattern of chlorpyrifos present in soil to cucumber plants were assessed and reported with plant growth, concentration dependency, and duration. Cucumber seedlings cultivated in a growth chamber for 30 days and a greenhouse for 120 days. Weight and length of cucumbers cultivated in the chamber increased with the increasing time, while the uptake of chlorpyrifos by cucumber increased a period from 0 to 15 days and decreased after 15 days. Uptake rates of chlorpyrifos into a cucumber plant were 1.0~1.3% to initial amounts treated with 20 and 40 mg/kg to soil. Most chlorpyrifos residues were detected in root, followed by stem and leaf. Results of the greenhouse test showed that chlorpyrifos amounts in cucumber fruits were present less than LOQ (0.02 mg/kg), and chlorpyrifos was mainly found in the root of the cucumber plant. Chlorpyrifos absorbed in a cucumber under greenhouse condition was smaller than that in chamber condition as 0.03~0.04%. Degradation patterns of chlorpyrifos in soils were similar during indoor and outdoor tests with half-lives of 25.8~73.0 days. These results may be useful for establishing the management strategy of residual pesticides in soil environment.

Key words chlorpyrifos, cucumber, plant uptake, residual distribution, soil management strategy

서론

안전한 농작물을 생산하기 위하여 지상부에서 살포되는 농약은 안전사용기준이나 농약 잔류허용기준을 설정하여 관리하고 있으나(Ministry of Food and Drug Safety 2012; Korea Crop Protection Association 2014), 토양으로부터 흡수되는 농약에 대한 안전성 유무는 토양에 잔류된 농약이 정확히 얼마나 흡수되어 작물의 어디에 분포하고 있는가에 따라 달라지게 된다. 토양에 직접 혼화 또는 관주 처리되는

농약에는 chlorpyrifos, cadusafos, tolclofos-mehtyl 등이 있으며 이들 제품의 함량은 2~50%로 상당히 고농도의 약제도 있어 토양오염 문제를 일으킬 수 있다(Korea Crop Protection Association 2014). 현재 우리나라 토양환경보전법에서는 중금속 8종을 포함한 총 21종의 물질을 토양오염물질 조사대상으로 하고 있으며(Ministry of Environment 2014), 유기인화합물을 제외한 농약은 조사항목에 포함하지 않는다.

토양에 직접 또는 간접적으로 노출된 농약은 장기간 잔류하여 재배되는 작물체내로 흡수·이행될 수 있다(Paterson and Mackay 1994). 실제로 국내 유통되는 친환경 유기농산물에서 농약이 검출되는 문제를 보고한 바 있으며(Kim et al. 2011; Ahn et al. 2012), 이는 토양 중 잔류하는 농약이

*Corresponding author

Tel: +82-53-950-5720, Fax: +82-53-953-7233

E-mail: jekim@knu.ac.kr

작물체내로 흡수될 가능성을 보여준다. 작물의 뿌리를 통해 흡수된 농약은 물관과 체관을 따라 작물체 전역으로 이행되며 가식부로 이동한 농약은 의도하지 않은 부적합 문제를 일으킬 수 있다. 따라서 작물, 토양 및 농약의 특성을 고려한 토양 잔류농약의 작물 흡수·이행성 평가를 통해 토양 중 잔류농약의 안전관리기준을 설정할 필요가 있다.

유기인계 살충제 chlorpyrifos는 진딧물류, 나방류, 각지벌레류 등과 같은 다양한 해충의 방제를 위해 광범위하게 사용된다(Singh et al. 2011). Chlorpyrifos의 물에 대한 용해도는 1.4 mg/L로 낮은 편이며, log K_{ow} 값은 4.7로 높은 편이기 때문에 토양 중에 잔류할 시 이동성이 낮다(Macbean 2012; International Union of Pure and Applied Chemistry 2014). 또한 다른 농약에 비해 휘발성이 높아 온실과 같은 고온다습한 조건에서 휘산이 용이하지만 토양 중 반감기가 하루 미만에서부터 100일 이상으로 다양하기 때문에 경우에 따라 토양잔류 문제를 일으킬 수 있다(Fang et al. 2006).

본 연구는 작물재배 토양에 잔류된 농약의 작물에 대한 흡수 이행 정도와 작물 내에서의 분포양상을 파악하여 작물에 대한 안전성 유무를 평가함으로써 토양내 유해오염물질의 작물 재배 기준 설정에 참고하고자 농약으로는 유기인계 살충제로서 비교적 잔류가 많이 되는 chlorpyrifos를 선정하였으며 작물로는 흡수능력이 클 것으로 예상되는 오이를 선정하여 수행하였다.

재료 및 방법

농약 및 시약

Chlorpyrifos (97.0%) 표준품은 Dow AgroSciences (Indianapolis, IN)로부터 구입하였으며, 포장시험을 위한 chlorpyrifos 25% 수화제는 동부팜한농(주) 제품을 사용하였다. 시험 농약의 구조와 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. 잔류농약 분석에 사용된 acetone, methylene chloride, ethyl acetate 및 *n*-hexane은 Burdick & Jackson Inc. (Muskegon, MI)로부터, florisil (F9127, 60-100 mesh)은 Sigma-aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO)으로부터 구입하여 사용하였다. Sodium chloride (EP급)와 sodium sulfate (GR급)는 Junsei Chemical Co. (Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다.

토양 및 오이

실내시험을 위한 토양은 경상북도 군위군에 위치한 경북대학교 부속농장의 밭토양으로부터 0~15 cm 표토층을 채취하였다. 채취한 토양은 즉시 그늘에서 풍건하여 2 mm 체에 통과시킨 후 포트시험 전까지 그늘에서 보관하였다. 유기물 함량, pH, EC 및 입자분포 등의 토성은 농촌진흥청 토양분석법(Rural Development Administration 2000)에 따라 3회 반복 분석하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다.

오이는 흑중-반짜이 품종으로 경상남도 창원군 남지읍에 위치한 오이 육묘장으로부터 8~10 cm 길이와 일정한 엽면적의 육묘를 선별하여 구입하였으며, 구입한 오이육묘는 $26 \pm 2^\circ\text{C}$ 온도 및 $75 \pm 5\%$ 습도의 생장상(JSPG-1500C, JS Research Inc., Korea)에서 3일간 적응시켰다. 적응기간 중 생장상 내부에는 약 30,000 lux의 빛을 하루 12시간씩 조사하였으며 수분은 상토가 마르지 않도록 충분히 공급하였다.

실내시험

Chlorpyrifos가 처리된 토양시료 조제를 위하여 acetone에 용해된 표준용액을 토양 중 20 및 40 mg/kg 농도가 되도록 처리하였다. 조제된 토양시료는 예비시험을 통해 농약이 95% 이상 균질하게 혼합되었음을 확인하고 포트시험에 사용하였다. 정사각 포트($7.5 \times 7.5 \times 7.5$ cm)의 바닥에 여과지(Whatman No.2, UK)를 놓고 조제된 토양시료 200 g을 칭

Table 1. Physicochemical properties of chlorpyrifos

Chlorpyrifos	
Chemical structure
Chemical name	<i>O,O</i> -diethyl <i>O</i> -3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate
Molecular formula	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$
Molecular Weight	350.6
Log K_{ow}	4.7
Solubility	In water 1.4 mg/L (25°C). In acetone 6,500, chloroform 6,300, diethyl ether 5,100, methanol 450 (all in g/kg, 25°C).

Table 2. Physicochemical properties of the tested soils

Sampling site	Soil texture	pH (1:5)	Exchangeable cations (cmol _c /kg)			OM ^a (g/kg)	EC ^b (dS/m)	Particle distribution (%)		
			K	Ca	Mg			Sand	Silt	Clay
GW ^c	Sandy loam	5.6 ± 0.1	1.0 ± 0.0	3.0 ± 0.1	0.3 ± 0.0	17.2 ± 0.5	8.8 ± 0.2	58.3 ± 0.7	33.7 ± 1.2	8.0 ± 0.9
WG ^d	Sandy loam	6.3 ± 0.1	1.4 ± 0.6	16.4 ± 0.2	4.3 ± 0.4	37.0 ± 1.3	9.2 ± 0.4	55.0 ± 2.4	40.3 ± 0.8	4.7 ± 0.4

^a) OM, organic matter; ^b) EC, electrical conductivity; ^c) GW, soil sampled in Gunwi region; ^d) WG, soil sampled in Waegwan region

량하여 채운 뒤 오이유묘를 정식하였다. 정식된 포트는 즉시 생장상으로 옮겨졌으며 토양수분을 80%로 유지하기 위하여 매 12시간마다 100 mL의 수분이 공급되었다. 생장상 내부의 온도, 습도 및 광조사 시간은 오이유묘의 생장상 적 응조건과 동일하였다. 농약이 처리되지 않은 대조구와 오이를 정식하지 않은 대조구가 함께 비교되었으며, 처리구당 12개의 포트가 시험되었다. 시료는 오이정식 후 15 및 30일에 수거하였으며, 실내시험기간 중 오이열매는 생성되지 않았다. 수거한 시료는 토양과 오이시료로 구분하고, 토양시료는 그늘에서 풍건하여 2 mm로 체질하였으며 오이시료는 흐르는 물에 뿌리를 세척하여 물기를 제거하였다. 오이시료는 뿌리, 줄기 및 잎으로 분리한 후 각 부위의 무게와 길이를 측정하여 균질하게 분쇄하였다. 토양 및 오이 부위별 시료는 잔류농약 분석 전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다.

실험시험

시험포장은 경상북도 칠곡군 왜관읍에 위치한 2,160 m² 면적의 오이 시설재배 하우스 중 일부를 임대하여 사용하였다. Chlorpyrifos가 처리된 토양을 조제하기 위해 chlorpyrifos 25% 수화제 2.4 및 4.8 g를 2 L의 물에 녹여 30 × 100 cm의 토양 표면적에 고르게 살포한 후(20 및 40 mg/kg 농도 해당) 지표에서 약 10 cm 깊이까지 균질하게 혼합하였다. 농약처리 12시간 후 실내시험에서 사용된 품종과 동일한 오이 유묘를 한 시험구당 3주씩 40 cm 재식간격으로 정식하고 농가의 관행적인 방법에 따라 재배하였다. 시험기간 중 동일한 농약의 추가적인 살포는 하지 않았다. 토양시료는 농약살포 3시간 후를 0일로 하여 0, 30, 60, 90 및 120일 까지 일자별로 매회 1 kg 이상씩 채취하였으며 채취 즉시 그늘에서 풍건 후 2 mm 체로 체질하였다. 채취된 무처리 토양시료 중 일부는 토성분석에 사용하였으며 실내시험 토양의 토성분석방법과 동일하게 분석하였다. 오이열매의 수확은 정식 후 60일부터 가능하였으며 10일 간격으로 120일 까지 총 6회에 걸쳐 균일한 크기의 열매를 수확하였다. 또 한 오이의 부위별 분석을 위하여 최종 수확일인 120일 후에 오이 전체를 수거하여 뿌리, 줄기 및 잎으로 분리하였다. 분리된 뿌리시료는 분석의 오차를 줄이기 위해 흐르는 물에 토양 잔류물을 씻어 준 후 물기를 제거하였다. 수거한 모든 오이시료는 부위별로 무게와 길이 등을 측정하고 균질하게 분쇄 후, 체질한 토양시료와 함께 -20°C 냉동고에 잔류농약 분석 전까지 보관하였다. 하우스 시설 내 평균 온도와 습도는 각각 24.9 ± 1.16°C 및 63.6 ± 2.37%이었다.

Chlorpyrifos의 잔류분석

토양 또는 오이부위별 시료 10 g (뿌리는 5 g 사용)에 80 mL acetone을 가하여 토양시료는 shaking incubator에서 30 분간 진탕 · 추출하고 오이시료는 homogenizer로 12,000

rpm에서 3분간 마쇄 · 추출하여 dichloromethane으로 2회 분배 · 추출하였다. 분리된 유기 용매층은 anhydrous sodium sulfate 층에 탈수시켜 받아 감압 · 농축하고 florasil이 충전된 glass column (16 mm, I.D.)에서 60 mL *n*-hexane/acetone (95/5, v/v)로 정제하였다. 정제한 시료는 감압 · 농축하여 2.0 mL acetone에 재용해하고 DB-5MS[30 m (L.) × 0.25 mm (I.D.) × 0.25 μm (film thickness)] capillary column을 장착한 GC-MS(Shimadzu GC 2010 with GC-MS QP2010 Plus, Japan)로 분석하였다. Electron impact (EI) mode로 이온화된 chlorpyrifos의 mass spectrum으로부터 258 및 314 m/z의 fragment ion을 선정하여 GC-MS selective ion monitoring (SIM) 분석을 실시하였다. 0.2~10.0 mg/kg의 표준회석용액을 이용하여 작성된 검량선의 직선회귀식으로부터 각 시료 중 chlorpyrifos의 잔류량을 산출하였다.

토양 잔류데이터 분석

토양 중 chlorpyrifos의 생물학적 반감기(biological half-life, *T*)는 first order kinetics에 따라 아래의 식에 의해 계산되었다.

$$C_t = C_0 \times e^{-kt}$$

위 식에서 C_t 는 *t*시간에 농약의 잔류량(mg/kg), C_0 는 초기 시간의 농약의 잔류량(mg/kg), *k*는 감소상수를 나타내며 이 식은 다시 아래와 같이 정리된다.

$$\frac{1}{2}C_0 = C_0 \times e^{-kT}$$

$$T = \frac{\ln(2)}{k}$$

포트시험을 통해 분석된 토양 중 chlorpyrifos의 일자별 잔류량 그래프는 SigmaPlot 10.0 ver. 프로그램을 이용하여 얻어졌으며 이 그래프로부터 지수감소식을 유도해냄으로써 *k* 및 *T* 값을 산출하였다.

결과 및 고찰

Chlorpyrifos의 잔류분석법

오이 및 토양 시료 중 chlorpyrifos의 잔류분석 방법은 다음과 같이 확립되었다. Chlorpyrifos는 GC-MS를 이용하여 분석하였으며 검량선의 상관계수(R^2) 값은 0.999 이상으로 양호한 직선성을 나타내었으며, 회수율은 85.4~103.9%로 나타나 잔류농약분석 기준인 70~120% 이내를 만족하였다. 기기 분석시 최소검출량(Minimum Detectable Amount, MDA)은 0.1 ng이었으며, 오이 부위별 시료와 토양시료에 대한 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)는 0.02 mg/kg (뿌리시료는 0.04 mg/kg)이었다. 또한 GC-MS로 분석된 크

Fig. 1. Length (a) and weight (b) of each part of cucumber plant during the indoor test period.

Table 3. Time-dependent residual amounts of chlorpyrifos in cucumber plants cultivated on the artificially treated soil under growth chamber conditions

Pesticide	Treated level (mg/kg)	Passed time (day)	Residue amount ^{a)} (mg/kg)					
			Plant part				Soil	
			Leaf	Stem	Root	Whole	Control ^{b)}	Sample
Chlorpyrifos	20	0	- ^{c)}	- ^{c)}	- ^{c)}	- ^{c)}	18.4 ± 0.62	18.8 ± 0.49
		15	0.3 ± 0.04	0.5 ± 0.05	28.5 ± 1.90	4.1 ± 0.26	16.0 ± 0.40	17.5 ± 0.09
		30	0.2 ± 0.04	1.5 ± 0.23	17.5 ± 0.57	3.0 ± 0.09	11.2 ± 0.79	14.2 ± 0.14
	40	0	- ^{c)}	- ^{c)}	- ^{c)}	- ^{c)}	34.6 ± 0.68	37.3 ± 0.75
		15	0.4 ± 0.02	4.5 ± 0.40	56.7 ± 1.59	8.7 ± 0.28	14.2 ± 0.53	25.4 ± 1.18
		30	0.1 ± 0.01	2.9 ± 0.20	48.5 ± 1.10	6.8 ± 0.03	15.4 ± 0.35	23.4 ± 0.78

a) Mean of triplication ± SD; b) Soil spiking only pesticide without cucumber plant; c) No experimental data

로마토그램 상에 간섭피크는 존재하지 않았으며 확립된 잔류분석법을 이용하여 수거된 시료의 분석을 3반복 실시하였다.

오이생육

오이생장과 오이로 흡수된 농약의 분포양상의 관계를 이해하기 위해 시험기간 중 오이부위별 길이 및 무게 변화를 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 재배된 오이(n = 12)의 길이와 무게를 측정된 평균치에 대한 표준편차의 변이계수 (coefficient of variation, CV)는 오이 길이에 대해 13.0~26.2%, 무게에 대해 10.9~30.5%이었으며, 측정된 평균값을 이용하여 생육변화 그래프를 작성하였다. Fig. 1a에서와 같이 오이 뿌리와 줄기의 길이는 전체적으로 증가하였으며 특히, 줄기부의 길이가 정식 후 15일까지 약 1.8배 증가하였다. 이 기간에 잎의 수 역시 약 두 배 가량 증가하였다. 또한 Fig. 1b에서와 같이 오이 부위별 무게는 오이 생장과 함께 계속적으로 증가하여 정식 후 30일까지 뿌리는 약 1.7배, 줄기와 잎은 약 1.9배 증가하였다. 하지만 정식 후 15~30일 사이에 오이의 길이 및 무게 변화는 거의 없었다. 따라서 생장상 조건하에서 재배된 오이유묘는 정식 후 15일까지 빠르

게 생육하여 토양에 잔류하는 chlorpyrifos 농약을 상당량 흡수할 것으로 예측할 수 있으며 이후 30일 경과까지는 그 흡수 정도가 크지 않을 것으로 예상된다. 작물체 중 농약의 잔류양상은 토양이나 기상변화 등과 같은 환경적인 요인뿐만 아니라, 작물체의 성장속도와 생육정도에 따라 큰 차이를 보인다(Marin et al. 2003; Ricco et al. 2006; Hwang and Kim 2013; 2014).

실내시험

토양 중 서로 다른 농도로 처리된 chlorpyrifos가 오이 뿌리로부터 흡수·이행된 양을 조사하기 위해 생장상 내에서 재배한 오이 및 토양 시료를 일자별로 수거하여 분석하였다. 그 결과는 Table 3과 같으며 평균 잔류량에 대한 CV (%) 값은 20% 미만으로 양호한 수준이었다. 오이를 재배한 토양 중 chlorpyrifos의 잔류량은 30일만에 두 처리구 모두에서 24.5~37.3% 감소하였다. 반면에 오이를 정식하지 않은 대조구 토양에서는 39.1~55.5%의 더 빠른 감소율을 보여주었다. 이는 오이를 정식하지 않은 토양에서는 농약의 휘발이 더 활발해지는 반면, 오이를 정식한 토양에서는 오이뿌리에 의해 농약의 용탈작용이 용이하지 않았기 때문에 사

Fig. 2. Translocation and distribution of chlorpyrifos absorbed from soil to cucumber during the indoor test (a: 20 mg/kg; b: 40 mg/kg).

Fig. 3. Time-dependent distribution of chlorpyrifos in a cucumber plant cultivated on the contaminated soil with 20 (a) and 40 mg kg⁻¹ (b) of concentrations during the indoor test.

료된다. Lee 등(2012)은 사시나무와 버드나무를 심어 토양 중 잔류하는 chlorpyrifos를 대조구보다 최대 2~10배 더 많이 흡수할 수 있음을 보고하였으나 이 결과는 본 연구와 상반되는 결과를 보여준다.

또한 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 토양에 처리한 농도가 높을수록 chlorpyrifos의 감소속도가 더 빨랐으며 이는 토양에 흡착되지 못한 농약이 첨가된 수분에 의해 용탈되었을 가능성도 보여준다. 오이체내로 흡수된 농약의 양도 토양에 처리된 농도에 따라 더 증가하여 20 mg/kg 처리된 토양에서 재배된 오이는 15일 만에 평균 4.1 mg/kg의 농약을 흡수하였으며, 40 mg/kg으로 처리된 토양에서 재배된 오이는 약 두 배가 높은 8.7 mg/kg의 농약을 흡수하였다. 이는 토양에 처리된 chlorpyrifos의 1.0~1.3%가 시험기간 중 오이체내로 흡수될 수 있는 가능성을 보여주며 토양 잔류농약의 작물 흡수·이행량을 예측하는데 유용한 자료가 될 수 있다. 하지만 오염된 토양 중에서 계속적으로 재배되었음에도 불구하고 오이체내로 흡수된 농약은 정식 15일 후부터 감소하여 30일 후에 최대 26.8%까지 감소하였다. 오이체내로 흡수된 농약의 감소는 작물체내 대사에 의한 분해, 작물 성장에 의한 희석, 증산작용에 의한 표면에서의 소실, 농약고유의 분해성질 등이 원인이 될 수 있다(Collins et al. 2006; Lee et

al. 2012; Fantke and Juraske 2013; Lu et al. 2014).

오이의 각 부위별 chlorpyrifos의 잔류분포는 Fig. 3에서와 같이 뿌리에서의 잔류량이 전체 흡수된 양의 75.2~91.7%로 가장 높았으며 줄기에서 5.3~22.2%, 잎에서 0.9~3.0%로 그 다음 순이었다. 20 mg/kg 처리구에서 오이체내로 흡수된 농약은 15일 경과까지 대부분 뿌리에 잔류하다가 30일 경과 후 그 잔류량이 0.6배 감소하였다. 하지만 줄기에서의 잔류량은 초기에 비해 3.1배 증가하였다. 이러한 결과는 토양 중 계속되는 농약소실에 의해 뿌리로 흡수가능한 농약이 감소하고 동시에 뿌리에 잔류하던 농약이 줄기부로 이동하였음을 보여준다. 또한 정식 후 15~30일 사이 잎의 수와 무게가 거의 증가하지 않았음에도 불구하고 잎에서의 잔류량이 0.6배 감소하였음을 확인할 수 있었다. 이는 줄기에서 이동한 농약이 증산작용에 의해 잎에서 소실되었음을 보여준다. 반면에 40 mg/kg 처리구에서는 흡수된 농약이 시간의 경과와 함께 뿌리에서 14.5%, 줄기와 잎에서 각각 37.0 및 61.4% 감소하였다. 하지만 정식 후 15 및 30일에 오이 한 개체가 흡수한 농약을%비율로 비교하면, 초기 처리된 농약의 1.0~1.2%가 흡수되어 시험기간 중 오이 한 개체의 chlorpyrifos 잔류량은 비슷했다. 따라서 오이가 토양 중 과량의 chlorpyrifos에 노출되었을 때, 뿌리로부터 흡수된 농

Table 4. Residue amounts of chlorpyrifos in each part of cucumber plant under greenhouse conditions for 120 days

Pesticide	Fortification level (mg/kg)	Cucumber part	Length (cm)	Weight (g)	Residual amount ^{a)} (mg/kg)
Chlorpyrifos	20	Leaf	16.0 ± 0.00 ^{b)}	122.6 ± 12.28	0.07 ± 0.005
		Stem	405.8 ± 58.83	202.8 ± 71.23	< LOQ ^{d)}
		Root	23.8 ± 3.01	30.3 ± 8.05	2.61 ± 0.122
		Fruit	22.2 ± 5.84	157.3 ± 34.39	< LOQ ^{d)}
		Whole	- ^{c)}	- ^{c)}	0.10 ± 0.004
	40	Leaf	17.5 ± 1.73 ^{b)}	111.1 ± 28.39	0.04 ± 0.005
		Stem	493.3 ± 67.44	268.8 ± 59.33	0.03 ± 0.001
		Root	20.8 ± 5.91	51.3 ± 33.30	3.49 ± 0.302
		Fruit	25.2 ± 3.14	155.1 ± 24.21	< LOQ ^{d)}
		Whole	- ^{c)}	- ^{c)}	0.12 ± 0.009

^{a)} Mean of triplication ± SD; ^{b)} Number of leaves; ^{c)} No experimental data; ^{d)} Less than limit of quantitation (LOQ), 0.02 mg/kg

Fig. 4. Degradation patterns of chlorpyrifos in soil sampled during the outdoor test.

약은 시간에 따라 부위별로 서로 다르게 분포하지만 한 개체 안에서는 일정한 농도를 유지함을 알 수 있다.

실외시험

실제 오이재배 포장에서 토양으로부터 흡수이행된 chlorpyrifos의 잔류양상을 조사하기 위하여 실외시험을 실시하였다. 실외시험 전 예비시험을 통해 토양에 처리된 chlorpyrifos의 초기 잔류량이 20.4 및 39.6 mg/kg으로 잘 혼합되었음을 확인하였으며 토양 중 농약의 분해양상은 Fig. 4와 같이 나타났다. 포장에 처리된 chlorpyrifos 대부분은 시험기간 중 분해 또는 소실되어 120일 경과 후에 20 mg/kg 처리구에서 85.6%, 40 mg/kg 처리구에서 92.2%로 상당량 감소하였다. 또한 first order kinetics 식에 의해 계산된 토양 중 반감기는 32.4~42.3일로 실내시험에서 산출된 반감기인 25.8~73.0일과 비슷하였다. Fang 등(2006)은 여름과 가을 시기에 온실 및 노지의 배추재배 토양에 chlorpyrifos 40%

유제를 기준량과 배량으로 살포한 후 그 분해양상을 조사함으로써 0.4~2.1일의 반감기를 보고한 바 있으며, Racke 등(1994)은 1,000 mg/kg으로 처리된 다섯 가지 토양으로부터 175~1,576일의 반감기를 보고한 바 있다. 따라서 토양 중 농약의 반감기는 기후조건, 처리량, 토양환경, 재배방법 등에 따라 다양하며, chlorpyrifos의 높은 log K_{ow} 값과 물에 대한 낮은 용해도는 토양에 대한 높은 잔류성을 유도할 수 있다(Lu et al. 2014).

실외시험 중 수확된 오이 열매시료 모두에서 chlorpyrifos는 정량한계(0.02 mg/kg) 미만이었으며, 이는 오이에 대한 잔류허용기준치(0.1 mg/kg)의 20% 미만 수준이었다(Ministry of Food and Drug Safety 2012). 또한 실제 토양에 잔류하는 chlorpyrifos의 농도는 시설재배 토양에서 0.003~0.390 mg/kg, 밭토양에서 0.007~0.182 mg/kg, 과수토양에서 0.004~0.056 mg/kg의 미미한 수준으로 보고되고 있으며(Park et al. 2013), 안전사용기준에 따라 chlorpyrifos 25% 수화제를 가장 많이 잔류할 수 있는 조건(1,000배 희석 후 3회 살포)으로 토양에 직접 살포하여도 이론적인 최대잔류치는 37.5 mg/kg 이하로 40 mg/kg에 미치지 못하는 수준이다(Korea Crop Protection Association 2014). 따라서 토양에 40 mg/kg 미만의 chlorpyrifos가 잔류할 때 오이를 정식한다면 수확기에 수확한 오이열매는 안전한 수준이라고 할 수 있다.

포장에서 120일 간 재배된 오이시료는 일괄적으로 수거하여 길이와 무게 측정 후 각 부위별로 chlorpyrifos의 잔류량을 분석하였으며, 그 결과는 Table 4와 같다. 오이 한 개체당 뿌리와 줄기의 평균길이는 각각 22.3 ± 4.63 cm 및 449.5 ± 74.96 cm이었으며, 그 평균무게는 각각 40.8 ± 25.07 g 및 235.8 ± 70.20 g이었다. 또한 잎의 수는 평균 17장이었으며, 잎의 평균무게는 116.9 ± 21.17 g이었다. 실외시험 후 수거된 오이시료 한 개체 중 chlorpyrifos의 잔류량 분포는

두 처리구 모두 뿌리시료에서 90% 이상으로 가장 많이 검출되었으며, 실내시험과는 달리 앞에서 줄기보다 더 많은 잔류량이 검출되었다. 이는 실외시험에서의 오이발달 정도가 실내시험에서 보다 월등히 높아 엽면적이 넓고 증산작용이 활발하였기 때문일 것으로 생각된다. 또한 토양에 초기 처리된 농약의 이론적인 절대량과 비교하면, 120일 동안 흡수와 소실 등을 거쳐 0.03~0.04%의 농약만이 오이 한 개체에 잔류하였다. 약 1% 이상의 흡수율을 보인 실내시험의 결과보다 30배 가량 낮은 흡수율을 보이는 이유는 더 긴 시험기간에 의한 농약의 소실뿐만 아니라, 두 재배토양 사이의 특성 차이 때문일 수 있다. 실제로 Table 2에서와 같이 실외 시험에 사용된 토양 중 유기물함량이 실내시험에 사용된 것보다 약 2.2배 더 높으며, 토양 유기물함량과 농약 흡착력 증가의 비례관계에 관한 많은 연구들이 보고된 바 있다 (Spark and Swift 2002; Bovin et al. 2005; Álvarez et al. 2013). 그 밖에도 포장에서의 용탈작용에 의한 소실, 생물 또는 비생물학적인 분해, 오이의 비대생장에 의한 농도희석이 이러한 결과의 원인이 될 수 있다 (Marin et al. 2003; Andreu and Picó 2004; Garratt and Kennedy 2007; Hwang et al 2012). 따라서 실제 재배환경 중 잔류하는 chlorpyrifos 농약은 오이체내로 흡수되는 양이 극히 적으며, 더욱이 이 행되어 가식부인 열매에 잔류하는 양은 안전성에 문제가 되지 않는 수준이라고 할 수 있다.

본 연구의 결과는 토양 중 잔류하는 chlorpyrifos의 작물 흡수 · 이행 기작을 이해하고 흡수된 농약의 작물체 중 분포를 예측하기 위한 중요한 기초자료로 활용이 가능하며, 나아가 토양에 잔류하는 농약의 관리기준을 설정하는데 많은 도움이 될 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 농촌진흥청의 2013~2014년도 작물재배환경 중 중금속, 농약 등 유해물질 관리방안 연구(과제번호: PJ 009219)의 연구비 지원으로 수행된 결과의 일부이며 이에 깊이 감사 드립니다.

Literature Cited

- Ahn, J. W., Y. H. Jeon, J. I. Hwang, H. Y. Kim, J. H. Kim, D. H. Jeong and J. E. Kim (2012) Monitoring of pesticide residue and risk assessment for fruit vegetables and root vegetables of environment-friendly certificated and general agricultural products. *Kor. J. Environ. Agric.* 31(2):164-169.
- Álvarez, M., C. D. Mortier and A. F. Cirelli (2013) Behavior of Insecticide Chlorpyrifos on Soils and Sediments with Different Organic Matter Content from Provincial De Buenos Aires, República Argentina. *Water Air Soil Pollut.* 224:1453.
- Andreu, V. and Y. Pocó (2004) Determination of Pesticides and Their Degradation Products in Soil: Critical Review and Comparison of Methods. *Trend. Anal. Chem.* 23:10-11.
- Bovin A., R. Cherrier and M. Schiavon (2005) A Comparison of Five Pesticides Adsorption and Desorption Processes in Thirteen Contrasting Field Soils. *Chemosphere* 61:668-676.
- Collins C., M. Fryer and A. Grosso (2006) Plant Uptake of Non-Ionic Organic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 40(1): 45-52.
- Fang H., Y. L. Yu, X. Wang, M. Shan, X. M. Wu and J. Q. Yu (2016) Dissipation of Chlorpyrifos in Pakchoi-Vegetated Soil in a Greenhouse. *J. Environ. Sci.* 18(4):760-764.
- Fantke P. and R. Juraske (2013) Variability of Pesticide Dissipation Half-Lives in Plants. *Environ. Sci. Technol.* 47: 3548-3562.
- Garratt J. and A. Kennedy (2007) Modeling Pesticide Leaching and Dissipation in a Mediterranean Littoral Greenhouse. *J. Agric. Food Sci.* 55:7052-7061.
- Hwang J. I. and J. E. Kim (2013) Residue of Fungicides, Flusilazole and Myclobutanil in Apples. *Curr. Res. Agric. Life Sci.* 31(4):272-279.
- Hwang J. I. and J. E. Kim (2014) Residual Patterns of Acaricides, Etoxazole and Flufenoxuron in Apples. *Kor. J. Pestic. Sci.* 18(2):61-68.
- Hwang K. W., T. W. Kim, J. H. Yoo, B. S. Park, J. K. Moon (2012) Dissipation Pattern of Amisulbrom in Cucumber under Greenhouse Condition for Establishing Pre-Harvest Residue Limit. *Kor. J. Pestic. Sci.* 16(4):288-293.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (2014) IUPAC agrochemical information. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/154.htm>. Accessed 28 September 2014.
- Kim, H. Y., Y. H. Jeon, J. I. Hwang, J. H. Kim, J. W. Ahn, D. H. Jeong and J. E. Kim (2011) Monitoring of pesticide residue and risk assessment for cereals and leafy vegetables of certificated and general agricultural products. *Kor. J. Environ. Agric.* 30(4):440-445.
- Korea Crop Protection Association (2014) Agrochemicals Use Guide Book. Korea Crop Protection Association, Korea, pp. 676-677.
- Lee K. Y., S. E. Strand and S. L. Doty (2012) Phytoremediation of Chlorpyrifos by *Populus* and *Salix*. *Int. J. Phytoremediation.* 14(1):48-61.
- Lu M. X., W. W. Jiang, J. L. Wang, Q. Jian, Y. Shen, X. J. Liu and X. Y. Yu (2014) Persistence and Dissipation of Chlorpyrifos in Brassica Chinensis, Lettuce, Celery, Asparagus Lettuce, Eggplant, and Pepper in a Greenhouse. *Plos One* 9(6): doi: 10.1371/journal.pone.0100556.
- Macbean, C. (2012) The pesticide manual, 16th ed.; British Crop Production Council: Alton, Hampshire, UK, pp. 199-201.
- Marin A., J. Okiva, C. Garcia, S. Navarro and A. Barba (2003) Dissipation Rates of Cyprodinil and Fludioxonil in Lettuce

- and Table Grape in the Field and under Cold Storage Conditions. J. Agric. Food Chem. 51:4708-411.
- Ministry of Environment (2014) Soil Environment Conservation Act. <http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=153597#AJAX>. Accessed 28 September 2014.
- Ministry of Food and Drug Safety (2012) MRLs for Pesticides in Foods. Ministry of Food and Drug Safety, Korea, pp. 74, 248.
- National Agricultural Products Quality Management Service (2014) Statistical information for Environmental-Friendly Agricultural Products Certification in 2013. http://www.enviagro.go.kr/portal/info/Info_statistic_cond.do#a. Accessed 28 September 2014.
- Park B. J., B. M. Lee, C. S. Kim, K. H. Park, S. W. Park, H. Y. Kwon, J. H. Kim, G. H. Choi and S. J. Lim (2013) Long-Term Monitoring of Pesticide Residues in Arable Soils in Korea. Kor. J. Pestic. Sci. 17(4):283-292.
- Paterson S. and D. Mackay (1994) A Model of Organic Chemical Uptake by Plants from Soil and the Atmosphere. Environ. Sci. Technol. 28:2259-2266.
- Racke K. D., D. D. Fontaine, R. N. Yoder and J. R. Miller (1994) Chlorpyrifos Degradation in Soil at Termiticidal Application Rates. Pest Manag. Sci. 42(1):43-51.
- Ricco R., M. Trevisan and E. Capri (2006) Effect of Surface Waxes on the Persistence of Chlorpyrifos-methyl in Apples, Strawberries and Grape Fruits. Food Addit. Contam. 23(7): 683-692.
- Rural Development Administration (2000) Physicochemical properties of soil, In Analytical method for soil and plant; Ihm, J.N.; Sam Mi: Suwon, Republic of Korea, pp. 103-130.
- Singh, D. P., J. I. S. Khattar, J. Nadda, Y. Singh, A. Garg, N. Kaur and A. Gulati (2011) Chlorpyrifos degradation by the cyanobacterium *Synechocystis* sp. strain PUPCCC 64. Environ. Sci. Pollu. Res. 18:1351-1359.
- Spark K. M. and R. S. Swift (2002) Effect of Soil Composition and Dissolved Organic Matter on Pesticide Sorption. Sci. Total Environ. 298(7):147-161.

토양에 잔류된 살충제 Chlorpyrifos의 오이 흡수이행 및 분포 양상

황정인 · 전상오 · 이상협 · 이성은 · 허장현¹ · 김권래² · 김장억*

경북대학교 응용생명과학부, ¹강원대학교 바이오자원환경학과, ²경남과학기술대학교 농학한약자원학부

요 약 토양 중 잔류하는 chlorpyrifos의 오이 흡수 · 이행과 잔류분포를 조사하기 위하여 생장상 내 실내시험과 시설재배 포장에서의 실외시험을 실시하였다. 실내 및 실외시험 기간에 토양 중 chlorpyrifos의 분해 반감기는 각각 25.8~73.0일과 32.4~42.3일로 비슷하였다. 실내시험 오이 중 chlorpyrifos의 잔류량은 정식 후 15일까지 증가하다가 그 이후로 감소하는 양상을 나타내었으며 오이 뿌리로부터 흡수된 농약의 양은 초기 처리된 질대량의 1.0~1.3% 수준이었다. 흡수된 농약의 대부분은 뿌리에서 가장 많았으며 그 다음 줄기와 잎 순이었다. 반면에 실외시험 중 수확된 오이열매에서 chlorpyrifos의 잔류량은 LOQ (0.02 mg/kg) 미만으로 안전한 수준이었으며 오이 부위별 시료 분석결과, 실내시험에서의 결과와 마찬가지로 뿌리에서 대부분의 잔류량이 검출되었다. 실외시험에서 오이 한 개체에 흡수된 chlorpyrifos는 초기 토양에 살포된 양의 0.03~0.04%로 실내시험에서의 흡수율에 비해 30배 낮은 수준이었다. 따라서 실제 토양환경 중 chlorpyrifos의 잔류수준은 본 시험에서 시험된 고농도(40 mg/kg) 처리구보다 낮은 수준이므로 안전한 농산물의 생산이 가능하다고 할 수 있다.

색인어 오이, 클로르피리포스, 작물흡수이행, 잔류분포, 토양관리기준