

착색단고추 시설재배시 에토프 입제의 처리방법별 잔류특성

김진배* · 송병훈 · 이수형 · 남홍식 · 손경애¹

농촌진흥청 농업과학기술원 유해물질과, ¹경남농업기술원 식물환경과

요약 : 시설하우스에서 재배되고 있는 착색단고추에 대한 ethoprophos의 잔류특성을 구명하기 위하여 흡수와 휘산의 조건으로 비교 시험한 결과 양액관주에 의한 흡수 시험시 처리 후 10일경에는 열매중 잔류량이 피망의 잔류허용기준(0.02 ppm)에 근접하였으며, 30일 후에 최고 0.06 ppm 이었고 40일 후 까지 잔류허용기준을 초과하는 경향을 보였다. 휘산에 의한 영향은 밀폐된 시험장치의 지표면에 농약을 처리 후 휘산되는 ethoprophos가 열매에 부착되어 72시간 후에 잔류허용기준을 초과하였고 최고 0.62 ppm까지 검출되어 휘산에 의해서도 잔류량에 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 따라서 착색단고추 재배기간에 시설내의 해충 방제를 위해 에토프입제를 사용할 경우 잔류허용기준을 초과할 가능성이 매우 높은 것으로 평가되었다. (2004년 5월 30일 접수, 2004년 6월 25일 수리)

Key words : Sweet pepper, ethoprophos, residue, translocation, volatilization.

서 론

착색단고추는 일본과 네덜란드에서 파프리카(paprika)로 불리우는 화려한 색상을 가진 피망(pimento)의 일종으로서 1994년에 도입, 수출용으로 재배를 시작하여 현재 국내에서는 약 180 ha가 재배되고 있으며 재배면적이 계속 증가하고 있다. 재배양식은 동절기 재배와 하절기 재배형태로서 주년재배를 하고 있으며, 시설하우스에서 양액 또는 토경재배를 하고 있으나 1ha 이상의 대규모 유리온실과 비닐하우스의 대부분이 양액재배를 선호하고 있다. 이와 같이 재배작형 및 재배면적이 확대되면서 진딧물류, 응애류, 총채벌레류 등의 주요해충이 문제되고 있는데 특히 과거에 화훼류를 재배하였던 재배시설중 환경이 불량한 시설에서 민달팽이의 방제가 문제되고 있다. 1999년부터 착색단고추의 병해충방제기술 및 고추류에 등록된 농약의 착색단고추에 대한 적용확대가능성을 검토(김 등, 2000)하였고, 2004년 5월 현재 방제대상약제 80품목이 등록되었으며 102성분에 대한 잔류허용기준이 설정되었으나 재배규모의 대형화와 노동력 부족해소를 위해 방제의 편리성 및 효율성을 높이는 방제기술개발이 시급한 상황이다. 한편 일부농가에서 농약안전사용

미준수와 자의적 약제사용으로 인하여 문제를 야기하기도 하는데 최근 외국에 수출한 착색단고추에서 살충제인 ethoprophos가 잔류허용기준을 초과검출되어 무역마찰을 초래하였고 이로 인하여 수출농업 전반에 커다란 영향을 미치고 있다.

이 농약은 우리나라에서 입제(유효성분 5%)의 형태로 감자, 고추, 담배, 땅콩, 마늘, 뽕나무, 소나무, 시금치, 잔디 등 9개 작물에 등록되어 주로 파종기 또는 정식기에 토양처리형태로 사용되고 있으며 이 농약의 주성분인 ethoprophos의 잔류허용기준이 작물에 따라 0.005~0.02 ppm으로 낮게 설정되어 있다.

Ethoprophos는 유기인계 살충제로서 물에 대한 용해도가 750 ppm정도이고 증기압은 46.5 mPa(26℃)로 비교적 높아 휘발성이 큰 편이다. Ethoprophos 분해율은 온도 및 토양수분에 비례하여 분해반감기가 25℃에서 2.5일, 토양수분 19%에서 6.9일이고(문 등, 1993), 토양중 이동성은 토양흡착성 정도에 따라 유기물함량, 점토함량, CEC 등에 영향을 받아 대체로 2 cm 이하에서는 검출이 되지 않아 수직이동성이 낮은 것으로 보고되었으며(문 등, 1993; 송 등, 1999), 폴리에틸렌 멀칭재배시 노지보다 토양 중 ethoprophos함량이 높게 나왔고(양 등, 1988) 표면 휘산이 빠르게 진행되어 토양 중 감소량이 큰 편(Tiktak, 1998)으로 보고되었 배추에 오염된다는 보고가 있었다(이 등, 1997). 그러나

*연락처

최근 주요 재배유형인 양액관주 시설재배에서 사용가능성이 높은 농약의 관주 및 시설내 전면산포에 의한 잔류특성에 대해서는 구체적인 연구가 부족한 편이다. 따라서 본 시험에서는 문제가 된 ethoprophos의 사용형태별로 착색단고추중 잔류특성을 조사하여 잔류허용기준을 초과한 원인을 구명하고 안전성의 확보 및 올바른 농약사용을 위하여 시험을 실시하였다.

재료 및 방법

시험작물 및 농약

시험작물은 양액관주시설로 재배되고 치상 후 60일이 경과한 착과기의 착색단고추로 하였으며 시험농약은 국내 유통중인 에토프 입제(유효성분 : ethoprophos 5%)를 사용하였다. Ethoprophos의 화학적 구조는 그림 1과 같다.

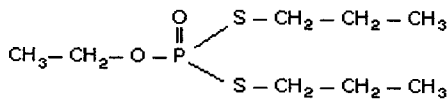


Fig. 1. Chemical structure of ethoprophos.

양액관주처리

양액관주시 사용의 편의성을 고려하여 농약을 양액에 녹여 관주하여 처리하는 방법과 매트에 입제를 직접 흩뿌리는 방법을 가정하였으며 식물체의 증발산에 의한 농약의 흡수가 용이하도록 맑은 날 오전에 관주 처리하였다. 시험용 농약은 고추에 적용되는 표준사

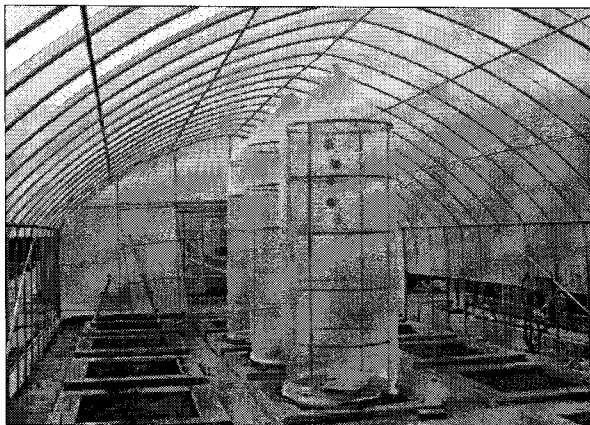


Fig. 2. Picture of closed chambers for pesticide volatilization test

용량에 준하여 에토프입제를 3 kg/10 a 약량을 양액에 녹여 150 ppm의 용액을 만들고 착색단고추 1주당 100 mL(제품 1 g 상당)씩 1일 1회 3일간 주입하였다.

매트살포처리

매트살포처리는 그림 2와 같이 직경 1.0 m, 높이 2.5 m의 원통형 틀(2.1 m³)을 만들어 바깥쪽을 0.5 mm 두께의 비닐 필름으로 밀폐된 장치에 출하규격의 착색단고추 5개를 1.5~2.0 m의 높이에 공간 배치한 후 밀폐하였다. 농약 처리는 지표면을 흠뻑 적신 습윤 조건과 육안으로 물기가 없을 때까지 통풍하여 말린 건조조건으로 구분하고 에토프입제를 착색단고추 재배용 비닐하우스의 규모를 참고하여 2 g/m²씩 토양 표면에 직접 살포 또는 알루미늄 판 위에 처리하였다.

시료채취

양액관주처리 시험구에서 시료채취는 출하규격으로 성숙한 열매와 암면블록내에 남아있는 양액을 대상으로 약제처리 후 1일부터 50일까지 10회에 걸쳐 채취하였다. 매트처리 시험구에서는 장치내에서 채취시료의 손상을 감안하여 처리약제에 72시간 노출시킨 후 장치 안쪽에 매달아둔 열매에 휘발된 약제가 부착된 양과 공기중의 잔류량, 비닐벽면의 부착량을 함께 조사하였다.

잔류분석 방법

적당한 양(열매 50 g, 양액 100 mL, 공기중 20 L/min×30 min 포집량, 비닐 20×20 cm²)의 시료를 취하여 열매는 유회기컵에 넣고 아세톤 100 mL를 가한 다음 고속유회기를 이용하여 10,000 rpm에서 5분간 균질화 시켜 여과하였고 공기중 포집한 시료와 비닐은 아세톤 100 mL로 씻어내었다. 여액을 분액여두에 옮기고 포화식염수 50 mL와 증류수 450 mL를 가하고 dichloromethane 50 mL를 가한 다음 분액여두 진탕기에서 120 rpm으로 5분간 진탕하였다. 용매층이 완전히 분리될 때까지 정치한 다음 아래쪽의 유기용매층을 증류후라스크에 무수 sodium sulfate를 통과시켜 탈수여과하였다. 이 분배과정을 2회 반복하였다. 모아진 유기용매는 농축기를 이용하여 농축한 후 남은 잔류물질은 n-hexane에 녹여 정제에 이용하였다. 활성화시킨 Florisil 5 g을 채운 유리칼럼에 위의 농축

액을 옮겨 넣고 n-hexane:dichloromethane:acetonitrile (49.65:50:0.35, v/v/v) 혼합액 50 mL를 2 mL/min의 유속으로 유출시켜 버리고 n-hexane:dichloromethane:acetonitrile (45:50:5, v/v/v) 혼합액 70 mL를 유출시켜 증류후라스크에 받았다. 유출액을 감압하에 농축시킨 후 n-hexane에 녹여 GLC 분석용 시료로 하였다. 분석에 사용한 GLC분석조건은 표 1과 같다.

Table 1. GLC conditions for the analysis of ethoprophos

Instrument	HP6890 series GC (Agilent, USA)
Detector	Nitrogen phosphorus detector(NPD)
Column	Rtx [®] -OPPesticides2(Fused Silica, 30 m L.× 0.32 mm i.d.× 0.32 μm film thickness)
Temperature	Oven 100°C→10°C/min→270°C(2 min) Injection port 220°C Detector block 250°C
Flow rate	Carrier (N ₂) 2.6 mL/min Makeup (N ₂) 10 mL/min Hydrogen 3.5 mL/min Air 60 mL/min
Sample size	1 uL, splitless mode

결과 및 고찰

Ethoprophos의 회수율 및 검출한계

분석법의 신뢰성을 검증하기 위하여 조사한 열매중 ethoprophos의 회수율은 99.4~110.4%이었으며, 최소검출량은 0.05 ng이었고 검출한계는 0.002 mg/kg로 우리나라와 일본의 잔류허용기준의 1/10수준이었다(표 2). 한편 양액에 대하여는 물을 분석시료로 한 것으로서 추가적인 확인절차는 생략하였다.

양액관주처리에 의한 잔류특성

양액관주처리에 의한 착색단고추와 양액 중 ethoprophos의 경시적인 잔류량은 그림 3에서 보는 바와 같이 착색단고추중의 잔류량은 처리 후 점진적으로 증가하여 10일후에는 잔류허용기준인 0.02 ppm에 근접하였고 20일 이후부터는 급속히 증가하여 30일후에 최고치에 도달하였다. 이 후 급속히 잔류량이 감소하여 40일을 전후하여 잔류허용기준인 0.02 ppm을 하회하였다. 따라서 착색단고추를 재배하는 과정에 ethoprophos를 관주처리할 경우 처리 후 10일 후부터 40일 후까지는 잔류허용기준인 0.02 ppm을 초과할 가능성이 매우 높은 것으로 평가되었다. 한편 베드의 암면블록의 양액에 남아 있는 ethoprophos의 농도는 처리 후 10일 후까지 급속히 감소하였고 이후 서서히 줄어들어 처리 50일 후에는 거의 잔존하지 않는 것으로 나타났다.

이와 같은 결과는 ethoprophos가 침투이행성이 거의 없는 것으로 알려진 농약(BCPC, 2000)임에도 불구하고 열매중 잔류량은 뿌리로부터 흡수되어 지상부의 열매까지 이행된 것으로 판단되며 암면블록에 있는 양액중의 농도가 처리 후 10일까지 급속히 감소한 것은 휘산에 의한 영향일 수도 있으나 상당부분이 식물체의 증발산에 의해 비의도적으로 뿌리를 통해 흡수되어 감소한 것으로 생각된다. 다만 암면블록의 양액중 농도가 처리 후 10일차 까지 급속히 감소함 반면에 열매중 농도는 처리 후 20일차부터 급속히 증가한 것과 정량적인 측면에서 시간적으로 일치하지 않은 것은 ethoprophos의 침투이행성이 매우 약하여 약 10일간의 시차를 두고 감소와 증가 현상을 보인 것으로 생각된다. 또한 처리 30일후에 열매 중 최고농도의 경우에도 잔류량은 0.06 ppm정도에 불과하여 이 시험 농약의 침투이행성은 약하다는 것을 보여주었다.

매트살포처리에 의한 잔류특성

시험장치내 매트처리시 착색단고추 열매와 공기 및

Table 2. Recovery and detection limit of ethoprophos in sweet-pepper

Fortified concentration (ppm)	Recovery(%)				LOD ^{a)} (ng)	LOQ ^{b)} (ppm)
	A	B	C	Mean±sd		
0.01	110.4	105.3	99.4	105.0±5.5	0.05	0.002
0.02	106.8	109.3	102.6	105.9±3.9		

^{a)}Limit of detection

^{b)}Limit of quantification

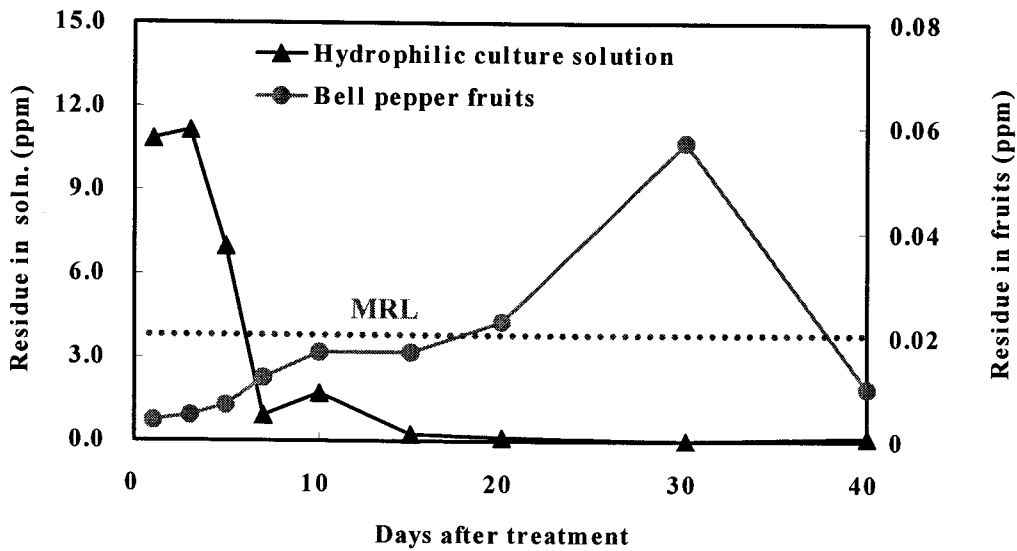


Fig. 3. Residual pattern of ethoprophos with elapsed day after pouring treatment.

Table 3. Residue of ethoprophos scattered in model by different matrix

Water condition	Treatment position	Residue		Aerial (mg/m ³)
		Sweet pepper (mg/kg)	On PE film (mg/m ²)	
Dry	Tray	0.18	0.42	4.55
	Soil	0.02	0.03	0.46
Wet	Tray	0.37	0.19	10.70
	Soil	0.62	0.75	11.75

비닐벽면에 ethoprophos의 휘산에 의한 오염정도를 조사한 결과는 표 3과 같다. 착색단고추 열매 중 잔류량은 ethoprophos입제의 모든 처리방법에서 잔류허용기준량을 초과하여 최고 0.62 ppm까지 검출되었다. 이는 ethoprophos의 물리화학적 성질, 이 등(1997)과 Tiktak(1998)의 보고에서와 같이 시설하우스의 바닥에 ethoprophos입제를 사용하였을 때 휘산에 의한 오염으로 상당기간 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

약제를 처리한 지면의 수분조건에 따라서 건조 상태에서는 트레이처리구 쪽이 훨씬 높은 잔류량을 보였고, 습윤 상태에서는 토양처리구 쪽이 훨씬 높은 잔류량을 보였다. 그 원인은 현재의 시험에서는 명확히 확인할 수 없었으나 이 농약성분의 휘산속도와 관련이 있을 것으로 추정된다. 즉 건조 상태에서는 트레이에 농약을 처리한 경우 약제의 휘산이 건조한 토양에서보다 빨리 진행되었고 토양에 처리한 경우에는 약제의 휘산이 상대적으로 느리게 진행되었으며, 습윤 상태에서는 농약

이 공기중으로 휘산뿐 아니라 토양수분에 녹아 증발의 형태로 시설내에 이동이 더 빠르게 진행된 것으로 판단된다. 본 시험은 약제처리 72시간 후를 종료시점으로 1회만 조사하였으나 원인을 구명하기 위해서는 시간대별로 여러 차례로 나누어 휘산량과 오염량을 조사하여야 될 것으로 생각된다.

인용문헌

- BCPC (2000) The pesticides manual (12th) pp.365~366.
- Tiktak, A. (1998) Application of the pesticide transport assessment model to field study in a humic sandy soil in Vredepeel, the Netherlands. Pesticide Science 52(4):321~336.
- 김진배, 임양빈, 김갑철 (2000) 수출용 착색단고추의 농약안전사용기준 설정. 2000작물보호연구. pp.423~430.
- 문영희, 김연태, 김영석, 한수곤 (1993) 토양중 살충제

ethoprophos의 분해성 및 이동성의 측정과 예측에 관한 모델 연구. 한국환경농학회지 12(3):209~218.

송철, 황인택, 장경수, 조광연 (1999) 토양중 유기물함량 차이에 따른 고구마뿌리혹선충(*Meloidigne incognita*)에 대한 Cabofuran과 Ethoprophos의 효력변동, 수직이동성 및 잔효성조사. 한국응용곤충학회지 38(1):47~52.

양환승, 문영희, 김낙웅 (1988) 폴리에틸렌 멀칭재배시 농약의 토양 및 작물체중 잔류에 관한 연구. 한국환경농학회지 7(1):8~13.

이자영, 한일근, 이상윤, 여익현, 이서래 (1997) 배추에 살포된 몇 가지 농약제제에 따른 성분의 휘산과 비산. 한국환경농학회지 16(4):373~381.

Residual properties of ethoprophos with treatment methods in sweet pepper under greenhouse condition

Jin Bae Kim*, Byung Hun Song, Soo Hyung Lee, Hong Shik Nam and Kyung Ae Son¹(*National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea, and ¹Gyeongsangnam-do Agricultural Research & Extension, Jinju 660-360, Korea*)

Abstract : Two experiments were carried out in greenhouse under hydrophilic culture facilities and simulation model to provide residual characteristics of ethoprophos treated in sweet pepper's growth. To identify the pattern of absorption-translocation through the plant roots, ethoph 5% GR were diluted in hydrophilic culture solution and drenched at a time per day for three days. The residue in fruit came closed to 0.02 ppm of MRL at 10 days after treatment(DAT) and reached peaked 0.06 ppm at 30 DAT and remained excess MRL level until around 40 DAT. To confirm the pattern of contamination by volatilization of ethoprophos, ethoph 5%GR was scattered 2 g per cubic meter. At 72 hours after treatment, the residue in sweet pepper fruit was exceed the MRL and the maximum residual amount were 0.62 ppm by volatilization. Consequently the use of ethoprophos during the growth of sweet pepper would be strong possibility to exceed the MRL.

*Corresponding author (Fax : +82-31-290-0506, E-mail : jinbkim@rda.go.kr)