

전국 농경지 토양 중 농약 잔류량 모니터링 및 연차별 변화

박병준* · 이병무¹ · 김찬섭 · 박경훈 · 박상원² · 권혜영 · 김진호 · 최근형 · 임성진
 농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹국립한경대학교, ²농촌진흥청 연구정책국

Long-term Monitoring of Pesticide Residues in Arable Soils in Korea

Byung-Jun Park*, Byeong-Moo Lee¹, Chan-Sub Kim, Kyung-Hun Park, Jin-Hyo Kim, Hyeyoung Kwon, Sang-Won Park², Geun-Hyoung Choi and Sung-Jin Lim

Department of Agro-food Safety, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Suwon, 441-707, Korea

¹Hankyong National University, Anseong, 456-749, Korea

²Research Policy Planning Division, Research Policy Bureau, RDA, Suwon, 441-707, Korea

(Received on November 12, 2013. Revised on November 20, 2013. Accepted on November 29, 2013)

Abstract A series of monitoring studies were carried out to evaluate the residue level of pesticides in different native soils from 1999 to 2006. The nation-wide collection of soil samples from paddy, greenhouse, upland and orchard, were analyzed by GLC (ECD or NPD) and GC/MS. The results obtained are summarized as follows; out of 14 pesticides detected from paddy soils in 1999, the highest residue level was 0.25 mg kg⁻¹, and the frequency was 21.7% as butachlor, 20.0% as isoprothiolane, and 16.7% as iprobenfos. In 2003, 7 pesticides were detected and their frequencies were 0~36.0%; the frequency was 36.0% as isoprothiolane and 33.3% as oxadiazon. In the year 2000, 57 pesticides in the greenhouse soil samples were detected with the highest frequency of 65.3%. Of the pesticides detected, endosulfan and procymidone showed the frequency of 65.3 and 50.0%, respectively. In 2004, 19 pesticides were detected from greenhouse soils, and their frequencies and residue levels were decreased. Endosulfan and procymidone showed high detection frequencies and concentrations of 21.3 and 9.3% and 0.76 and 0.31 mg kg⁻¹, respectively. In 2001, a total of 25 pesticides were detected through monitoring in 170 upland soils and the highest residue level was 2.24 mg kg⁻¹. The detection frequencies showed the range of 0~53.5%. Especially, endosulfan showed the highest frequency of 53.5%. Residue levels and frequencies of pesticide in the year 2005 were almost the same compared with that of the year 2001. As a result of monitoring in 150 orchard soils in 2002, 26 pesticides were detected and the highest residue level was 1.43 mg kg⁻¹. Of them, the frequency of endosulfan showed the highest as 45.3%. In 2006, 20 pesticides were detected in orchard soils. The frequency of total endosulfan was the highest as 5.3% but was lower than that of the year 2002.

Key words Pesticide residue, monitoring, arable soils

서 론

작물재배시 병해충과 잡초를 방제하기 위하여 살포되는 농약은 작물체에 부착되고 일부는 대기 중으로 비산되나 대

부분이 토양에 투하된다. 농약잔류는 토양입자, 유기물, 토양수분 등에 잔류하게 되며 작물체에 부착된 농약도 강우나 바람에 의해 이탈된 후 토양으로 이동되어 잔류된다. 특히, 작토층은 토양에 직접 처리되는 입체농약과 직접 접촉되는 주요 장소인 동시에 분해 장소가 된다(Chen 등 1978; Deuel 등 1978; Imai 등 1984; Lynton 등 1996; Park 등 2005).

경작지 토양의 농약잔류 양상은 농약성분, 제형, 사용방법, 사용량, 살포시기, 토성 및 유기물의 함량 등에 따라 다르게

*Corresponding author

Tel: +82-31-290-0521, Fax: +82-31-290-0506

E-mail: bjpark@korea.kr

나타나게 된다. 토양에 유입된 농약은 광분해, 가수분해, 미생물분해, 휘산, 식물체로서의 흡수 및 토양 하층으로의 용탈 등 여러 가지 과정을 밟아 소실된다(Chen 등 1978; Nicholls 등 1988; Park 등 2006; Park 등 2011). 따라서 농경지에 잔류하는 농약성분은 작물에 흡수이행되거나 수분 등에 의해 수평 및 수직 이동되어 환경오염을 시킬 수 있어 재배환경보전과 안전농산물생산에 중요한 부분을 차지한다.

과거 국내의우리나라에서는 농경지 토양에 대한 잔류농약의 체계적인 조사는 1982년에 처음으로 전국 농경지 토양에 대한 유기염소계 농약잔류실태가 보고되었다. 그 후에 농업기술연구소에서 전국 논토양 중 유기염소계농약과 유기인계농약의 잔류에 대하여 보고되었으며, 그 외에 지방자치단체별로 한정된 지역에서 조사된 바 있다. 또한 1995년부터 1998년까지 토양정점 조사시 4년 1주기로 하여 논토양, 시설재배지 토양, 밭토양, 과원토양에 대하여 잔류농약을 조사하였다(Park 등 1982; Suh 등, 1982; Lee 등, 1983).

본 조사는 환경농업육성법 제 11조에 따라 우리나라 농경지 토양 중 농약잔류 실태를 파악하고 농업환경보존과 안전한 농산물 생산의 기초자료를 위해 전국 주요 논토양(1999, 2003), 시설재배지토양(2000, 2004), 밭토양(2001, 2005), 과수원토양(2002, 2006)을 대상으로 등록되어 사용되고 있는 약제는 물론 토양잔류 가능성이 큰 성분을 대상으로 농약잔류량의 변동 추이를 조사하였다.

재료 및 방법

농약의 표준용액 조제와 시약

표준 용액 조제는 작물별 사용토록 등록된 농약 중 분석이 가능하고 잔류가능성이 높은 농약을 선정하였으며 기기분석 가능성, 추출, 각각 성분별 컬럼 머무름 시간(retention time)을 확인한 후 조합하여 표준용액을 그룹별로 제조하였다.

분석에 사용된 유기용매 hexane, acetone, dichloromethane, acetonitrile, sodium sulfate anhydrous 등은 모두 잔류분석용으로 사용하였고, sodium chloride는 증류수에 포화시킨

후, 포화 용액을 dichloromethane으로 세척하여 불순물을 제거한 후 분석에 이용하였다. 정제용 florisil은 Sigma Co. (USA) 60~100 mesh를 130°C에서 8시간 활성화시켜 사용하였고, 여지는 Whatman NO. 6을 사용하였다.

회수율 및 검출한계 시험

토양 중 분석농약의 회수율과 검출한계의 시험은 2011년 동지에 발표된 박 등의 논문과 동일하게 수행하였다. 풍건 토양 50 g을 acetone에 녹인 살균제 36종, 살충제 63종 및 제초제 31종의 표준액 10 mg L⁻¹의 혼합액 1 mL를 토양에 처리하여 용매가 날아가도록 후드에서 1시간 방치한 후 0.2 N ammonium chloride 용액 30 mL를 가하여 토양을 팽윤 시키고 acetone 100 mL로 2시간 동안 진탕추출하였다. 추출물을 흡인 여과하고 acetone 50 mL 정도로 토양 잔사 및 용기를 씻어 여과액과 합하였다. 추출여액에 포화식염수 50 mL, 증류수 500 mL를 가한 후 dichloromethane 100 mL (50 mL × 2회)로 추출한 후 sodium sulfate anhydrous층을 통과시켜 수분제거 후 유기용매 층을 감압 농축하고 hexane 10 mL로 재용해하여 정제 과정에 사용하였다. 추출액 중 5 mL를 취하여 활성 florisil을 이용한 정제 방법에 따라 정제 후 수집된 용출분획을 감압 농축하고 재용해 하여 분석하였다.

정제는 칼럼크로마토그래피법을 이용하였다. 직경 1 cm의 pyrex glass column 하단부를 탈지면으로 막고 130°C에서 24시간 동안 활성화시킨 florisil 10 g을 가하여 충전하고 그위에 무수 Na₂SO₄를 1.5 cm 높이로 깔고 n-hexane 50 mL를 흘려보낸 다음 hexane에 녹인 시료액을 loading 한 후 용매의 극성을 증가시켜가면서 분획별로 50 mL 용출시켜 40°C에서 감압농축 후 n-hexane 5 mL로 재용해하여 GLC로 분석하였다. 분석대상 농약성분의 회수율은 70~110% 수준으로 양호하였으며 정량한계(LOQ)는 0.001~0.005 mg kg⁻¹ 수준이었다(Kim 등 2010; Park 등 2011).

시료채취 및 조제

토양시료는 논토양(1999, 2003년), 시설재배지토양(2000,

Table 1. Number of sampling site by provinces and year for pesticide monitoring in Korea

	Gyeon ggi	Gang won	Chung buk	Chung nam	Jeon buk	Jeon nam	Gyeongbuk	Gyeongnam	Jeju	Total
1999	26	14	17	26	23	24	26	24	-	180
2000	7	-	22	32	19	15	21	54	-	170
2001	20	20	15	20	20	20	20	20	15	170
2002	12	6	15	16	6	14	39	22	20	150
2003	20	14	14	22	20	17	21	22	-	150
2004	5	-	20	30	18	15	18	44	-	150
2005	15	10	15	20	20	17	18	20	15	150
2006	12	6	15	16	6	17	39	22	20	150

2004년), 밭토양(2001, 2005년), 과수원토양(2002, 2006)을 3월부터 4월말까지 토양변동 조사시에 시료를 채취하였고 시료채취 내역은 Table 1과 같다. 채취방법은 토양시료채취기를 이용하여 10 cm 깊이로 10개 지점에서 채취하여 잘 섞어 500 g 정도를 취한 후 음건, 분쇄하고 2 mm 체를 통과시켜 분석용 시료로 하였다.

추출 및 정제

토양시료 50 g을 칭량하여 30 mL의 0.2 N NH₄Cl 수용액을 가하고 30분간 정치 후 100 mL의 acetone을 가하여 2시간 동안 진탕, 추출, 감압여과하고 잔사를 50 mL의 acetone으로 씻어 두 여액을 합하였다. 여액을 용량 1 L의 분액여두에 옮긴 후 50 mL 포화식염수, 450 mL의 증류수와 dichloromethane 50 mL를 가하여 10분간 격렬하게 진탕하고 정치 후 dichloromethane 층을 무수 Na₂SO₄층에 통과시켜 탈수하였고, dichloromethane 50 mL를 가하여 같은 조작을 반복하였다. 탈수시킨 dichloromethane 층은 40°C의 water bath 상에서 감압농축, 건조시킨 후 10 mL hexane으로 정용하여 florisil column chromatography를 행하였다. 즉 정제용 column에 활성화시킨 florisil 5 g을 채우고 그 위에 1 g의 무수 Na₂SO₄를 넣은 후 50 mL hexane으로 세척하고 상기 10 ml의 hexane 농축액 중 5 mL를 취하여 로딩하고 E₁용액(hexane/dichloromethane, v/v, 80/20), E₂용액(hexane/dichloromethane/ acetonitrile, v/v, 49.65/50/0.35), E₃용액(hexane/dichloromethane/acetonitrile, v/v, 48.5/50/1.5), E₄용액(hexane/dichloromethane/acetonitrile, v/v, 45/50/5), E₅용액(dichloromethane/acetonitrile, v/v, 50/50) 순으로 각각 50 mL씩의 혼합액으로 용출시켜 각각을 감압 농축하여 5 mL

의 hexane에 재용해하여 기기 분석하였다.

기기분석

분석대상 농약은 ECD와 NPD가 부착된 Hewlett Packard 5890II Series gas chromatography와 6890 Series GC System을 이용하였고, column은 DB-5 30 m × 0.25 mm이었고, oven 온도는 60°C (2 min) → 20°C/min → 120°C → 5°C/min → 270°C (15 min)로 승온하였다. 주입부 온도는 230°C, 검출기 온도는 ECD 300°C, NPD 270°C이었으며 주입량은 splitless 모드에서 ECD 1 µL, NPD에는 2 µL이었다.

결과 및 고찰

논 토양

전국 주요 논토양에서 채취한 토양시료 180점('99)에 대한 잔류농약 분석결과는 Table 2에서 보는 바와 같이 분석 대상 100약제 중 14종 농약이 검출되었으나, 그 밖의 약제는 검출되지 않았다. 또한 검출된 약제의 검출빈도는 0.6~21.7%이었으며, butachlor가 21.7%로 가장 높았고, isoprothiolane이 다음으로 높았는데, 이는 1998년도의 농약 사용량이 성분량으로 각각 1,000톤과 700톤(농약공업협회, 2002)으로 다른 농약의 사용량에 비해 많았고, 토양 중 반감기도 isoprothiolane이 27~28일, butachlor는 24~27일로 다른 약제들에 비해 길기 때문인 것으로 추정된다.

유기인계 농약 중 검출된 농약은 3종으로 iprobenfos, chlorpyrifos 및 diazinon으로 검출율은 각각 16.7, 1.1 및 1.6%이었으며, 이는 이(1983) 등이 보고에 비하여는 상당히 낮은 수준이었고 농업과학기술원 조사결과(1995)보다도 검

Table 2. Number of pesticide detections, detection frequency, and concentrations observed in samples collected at the paddy field soils in 1999

	Pesticide	No. of detections	Detection frequency (%)	Range of concentration (ppm)
Fungicide (3)	Hexaconazole	13	7.2	0.016~0.117
	Iprobenfos	30	16.7	0.013~0.245
	Isoprothiolane	36	20.0	0.010~0.142
Insecticide (5)	Buprofenzin	14	7.8	0.009~0.212
	Chlorpyrifos	2	1.1	0.001~0.009
	Diazinon	3	1.6	0.001~0.003
	Endosulfan	18	10.0	0.002~0.105
	Fipronil	1	0.6	0.020
Herbicide (6)	Butachlor	39	21.7	0.010~0.181
	Molinate	5	2.8	0.009~0.027
	Oxadiazon	21	11.7	0.004~0.113
	Piperophos	2	1.1	0.004~0.018
	Pendimethalin	10	5.6	0.004~0.137
	Thiobencarb	6	3.3	0.024~0.088

Table 3. Number of pesticide detections, detection frequency, and concentrations observed in samples collected at paddy field soils in 2003

	Pesticide	No. of detections	Detection frequency (%)	Range of concentration (ppm)
Fungicide (3)	Butachor	9	6.0	0.016~0.083
	Endosulfan	25	16.7	0.003~0.193
	Hexaconazole	11	7.3	0.020~0.236
Insecticide (2)	Iprobenfos	17	11.3	0.003~0.103
	Isoprothiolane	54	36.0	0.004~0.425
Herbicide (2)	Oxadiazon	50	33.3	0.004~0.211
	Pyridaphenthion	17	11.3	0.004~0.012

출빈도가 낮게 나타났다. 이러한 결과는 이 시기에 개발된 약제의 단위 면적당 투하량이 점차 낮아지는데 기인되었다고 추정된다.

2003년에 1999년과 동일한 지역 또는 인근지역에서 150 점을 채취하여 잔류농약을 분석한 결과 총 7종의 농약성분이 검출되어 4년 전인 '99년도에 14종 농약성분에 비하여

낮았으나 검출된 성분의 검출빈도는 6.0~36.0%로 오히려 높았으며, 그 중 isoprotholane이 36.0%로 가장 높았고, 다음으로 oxadiazon이 33.3%, endosulfan이 16.7%로 높은 경향을 나타냈다(Table 3). 제초제의 경우 1999년도의 6종 성분검출에 비해 2종만 검출되었다(Table 4).

Table 4. Number of pesticide detections, detection frequency, and concentrations observed in samples collected at the plastic house soils in 2000

	Pesticide	No. of detections	Detection frequency (%)	Range of concentration (ppm)
Fungicide (25)	Bitertanol	1	0.6	0.018
	Chlorothalonil	4	2.4	0.042~0.225
	Cyprodinil	1	0.6	0.002
	Diethofencarb	1	0.6	0.017
	Dimethomorph	10	5.9	0.052~0.226
	Fenarimol	24	14.1	0.004~0.057
	Fenbuconazole	3	1.8	0.018~0.042
	Hexanconazole	12	7.1	0.008~0.058
	Folpet	1	0.6	0.08
	Iprobenfos	1	0.6	0.011
	Iprodione	11	6.5	0.007~0.114
	Isoprothiolane	21	12.4	0.017~0.205
	Metalaxyl	3	1.8	0.054~0.227
	Myclobutanil	7	3.5	0.004~0.034
	Nuarimol	2	1.2	0.004~0.008
	Ofurace	1	0.6	0.059
	Oxadixyl	1	0.6	0.126
	Procymidone	85	50.0	0.005~0.681
	Pyrazophos	9	5.3	0.003~0.037
	Tebuzonazole	1	0.6	0.052
	Tolclofos-methyl	1	0.6	0.011
	Tolyfluanid	1	0.6	0.068
	Triadimefon	2	1.2	0.005~0.013
	Triadimenol	1	0.6	0.063
	Vinclozolin	14	8.2	0.002~0.043

Table 4. continued

	Pesticide	No. of detections	Detection frequency (%)	Range of concentration (ppm)
Insecticide (22)	Bromopropylate	1	0.6	0.015
	Buprofezin	4	2.4	0.002~0.005
	Cadusafos	20	11.8	0.006~0.780
	Carbofuran	4	2.4	0.013~0.196
	Carbosulfan	1	0.6	0.156
	Chlorfenapyr	38	22.4	0.003~0.109
	Chlorpyrifos	9	5.3	0.003~0.390
	Cypermethrin	10	5.9	0.008~0.089
	Diazinon	1	0.6	0.004
	Endosulfan	111	65.3	0.002~2.929
	EPN	4	2.4	0.019~0.048
	Esfenvalerate	3	1.8	0.009~0.022
	Ethoprophos	31	18.2	0.004~0.188
	Fenazaquin	3	1.8	0.004~0.014
	Fipronil	1	0.6	0.012
	Isazofos	3	1.8	0.018~0.093
	Methidathion	3	1.8	0.005~0.214
	Parathion	5	2.9	0.008~0.164
	Prothiofos	8	4.7	0.002~0.012
	Pyridaben	3	1.8	0.020~0.132
Tebufenpyrad	8	4.7	0.011~0.118	
Tebufos	1	0.6	0.177	
Herbicide (10)	Alachlor	3	1.8	0.017~0.024
	Butachlor	1	0.6	0.110
	Dimethametryn	8	4.7	0.007~0.067
	Ethalfuralin	2	1.2	0.014~0.015
	Mefenacet	1	0.6	0.006
	Metolachlor	1	0.6	0.027
	Napropamid	1	0.6	0.009
	Oxadiazon	1	0.6	0.019
	Pendimethalin	7	4.1	0.021~0.457
	Thiobencarb	1	0.6	0.011

시설재배지 토양

전국 주요 시설재배지 토양 170점을 작물별 시료를 채취하여 토양 중 잔류농약을 분석한 결과는 Table 4에서 보는 바와 같이 분석대상 108약제 중 57종 농약이 검출되었으나 그 밖의 51종 농약은 전혀 검출되지 않았다. 검출된 약제의 검출빈도는 0.6~65.3%로 높은 경향이었으며, 그중에서도 토양살충제인 endosulfan과 잿빛곰팡이병 방제 약제인 procymidone이 65.3과 50%로 높았다. 이는 시설하우스 내에서는 작물의 생육기간이 짧아 재배작물이 자주 변환되고 또한 온도와 습도가 높아 작물의 각종 병해의 발생이 많아져 이들 병해충 방제를 위해 자주 약제를 살포하기 때문인 것으로 추정되며, 비닐하우스 내에서는 자외선 등이

일부 차단되므로 분해가 느리게 진행되는 것으로 생각된다. 한편, 검출된 농약성분 수가 57종으로 토양시료 채취시기가 작물의 생육시기와 같아 병해충, 잡초를 방제하기 위해 농약을 살포하는 시기와 비슷하기 때문에 검출량과 빈도가 높게 나타난 것으로 추정된다.

2000년과 같은 방법으로 2004년에 동일지역 또는 인근 지역에서 150점의 토양을 채취하여 동일한 방법으로 분석한 결과 분석대상농약 110종 성분 중 19성분이 검출되었으며, 이는 2000년 분석시 57성분 검출에 비하여 상당히 낮은 검출빈도를 보였으며, 이는 재배자의 농약안전사용기준을 준수하려는 노력이 향상되어 무분별하게 농약을 살포하지 않은 결과인 것으로 생각된다(Table 5). 특히 2000년도

Table 5. Number of pesticide detections, detection frequency, and concentrations observed in samples collected at the plastic house soils in 2004

	Pesticide	No. of detections	Detection frequency (%)	Range of concentration (mg kg ⁻¹)
Fungicide (7)	Fenarimol	12	8.0	0.012~0.058
	Hexaconazole	6	4.0	0.010~0.042
	Iprobenfos	1	0.7	0.014
	Isoprothiolane	11	7.3	0.009~0.036
	Metalaxyl	1	0.7	0.011
	Procymidone	14	9.3	0.023~0.757
	Vinclozolin	1	0.7	0.029
Insecticide (8)	Buprofenzin	2	1.4	0.004~0.006
	Cadusafos	9	6.0	0.004~0.310
	Carbofuran	1	0.7	0.361
	Chlorfenapyr	18	12.0	0.010~0.200
	Chlorpyrifos	2	1.4	0.041~0.080
	Endosulfan	32	21.3	0.002~0.282
	Ethoprophos	9	6.0	0.003~0.044
	Parathion	1	0.7	0.096
Herbicide (4)	Butachlor	2	1.4	0.025~0.075
	Metolachlor	1	0.7	0.028
	Oxadiazon	1	0.7	0.048
	Pendimethalin	11	7.3	0.017~0.518

Table 6. Number of pesticide detections, detection frequency, and concentrations observed in samples collected at the upland soil in 2001

	Pesticide	No. of detections	Detection frequency (%)	Range of concentration (mg kg ⁻¹)
Fungicide (6)	Chlorothalonil	2	1.2	0.061~0.085
	Fluazinam	1	0.6	0.111
	Isoprothiolane	11	6.5	0.042~0.215
	Penconazole	1	0.6	0.028
	Procymidone	3	1.8	0.113~0.173
	Tebuconazole	4	2.4	0.046~0.593
Insecticide (11)	Cadusafos	3	1.8	0.007~0.694
	Carbofuran	2	1.2	0.050~0.185
	Chlorfenapyr	6	3.5	0.010~0.063
	Chlorpyrifos	5	2.9	0.014~0.182
	Diazinon	4	2.4	0.001~0.069
	T-?endosulfan	91	53.5	0.010~2.236
	EPN	6	3.5	0.018~0.085
	Esfenvalerate	1	0.6	0.033
	Ethoprophos	1	0.6	0.083
	Prathion	4	2.4	0.022~0.736
	Prothios	3	1.8	0.004~0.068
Herbicide (8)	Alachlor	16	9.4	0.012~0.639
	Butachlor	6	3.5	0.112~0.237
	Chloronitrofen	2	1.2	0.104~0.151
	Ethalfuralin	3	1.8	0.033~0.174
	Metabenthiuron	1	0.6	0.152
	Metolachlor	11	6.5	0.015~0.064
	Napropamid	5	2.9	0.004~0.006
	Pendimethalin	31	18.2	0.007~0.580

Table 7. Number of pesticide detections, detection frequency, and concentrations observed in samples collected at the upland soils in 2005

	Pesticide	No. of detections	Detection frequency (%)	Range of concentration (mg kg ⁻¹)
Fungicide (8)	Chlorothalonil	2	1.4	0.090~0.129
	Fenarimol	2	1.3	0.262~0.276
	Hexaconazole	11	7.3	0.003~0.104
	Iprodione	1	0.7	0.018
	Isoprothiolane	11	7.3	0.017~1.314
	Myclobutanil	2	1.3	0.005~0.012
	Nuarimol	4	2.7	0.022~0.048
	Procymidone	25	16.7	0.011~0.988
Insecticide (11)	Cadusafos	1	0.7	0.012
	Carbofuran	5	3.3	0.037~0.294
	Chlorfenapyr	7	4.7	0.007~0.039
	Chlorpyrifos	14	9.3	0.007~0.133
	Cyhalothrin	1	0.7	0.041
	Cypermethrin	11	7.3	0.007~0.111
	Diazinon	7	4.7	0.002~0.096
	Endosulfan	105	70.0	0.007~3.383
	Ethoprophos	9	6.0	0.003~0.038
	Fenpropathrin	2	1.3	0.016~0.019
Fipronil	9	6.0	0.003~0.043	
Herbicide (6)	Alachlor	27	18.0	0.006~0.861
	Butachlor	8	5.3	0.014~0.553
	Metolachlor	4	2.7	0.017~0.032
	Napropamid	7	4.7	0.003~0.161
	Pendimethlin	46	30.7	0.006~1.981
	Pretilachlor	1	0.7	0.007

에는 endosulfan의 경우 65.3%, procymidone 성분이 50.0%로 높은 검출빈도를 보였으나, 2004년도에는 endosulfan, procymidone 성분이 각각 21.3과 9.3%로 보다 낮은 검출빈도를 나타냈다.

밭 토양

2001년 전국 밭 토양에서 채취한 170점 토양에 대한 잔류농약 분석결과는 Table 6에서 보는 바와 같이 분석대상 110약제 중 25종 농약성분이 검출되었으나, 그 밖의 85종 농약은 전혀 검출되지 않았다. 또한 검출된 약제들의 빈도를 보면 논, 시설재배지 등에 비하여 현저히 낮은 검출빈도를 보였는데, 이는 노지 밭작물의 경우 소규모 재배이고, 고추 등의 과채류를 제외하고는 일반적으로 농약사용량이 낮고, 또한 경사지 밭이 대부분이어서 토양유실 등에 의한 것으로 추정된다. 그러나 밭토양 중에서도 토양살충제인 endosulfan은 53.5%의 높은 검출빈도를 보였는데 이는 토양중 반감기가 길고 sulfate 상태로 되어 오랫동안 잔존하기 때문인 것으로 추정되며, 제초제인 pendimethalin도 상당히 높은 검출빈도를 보였는데 이는 초기 밭 잡초방제를 위하여 연간 평균 200 M/T (성분량) 정도로 많이 살포하기 때문으로 인정된다. 한편 이(1983,1984) 등과 박 (1982) 등의 보고와는 달리 과거에 사용되었던 유기염소계 약제인 BHCs, heptachlor, DDTs 등의 농약은 전혀 검출되지 않았다.

2001년과 같은 방법으로 2005년도에 동일한 지역 또는 인근지역에서 150점 토양을 채취하여 추출 정제 후 분석한 결과 분석대상 농약 110종 성분 중 25종 농약성분이 검출되었으며, 이는 2001년 분석시와 검출된 성분 수는 동일하나 각각의 농약성분은 상이하였다(Table 7). 검출된 농약성분 중 살충제인 endosulfan이 70.0%의 가장 높은 검출빈도를 보였으며, pendimethalin과 alachlor가 각각 30.7과 18.0%의 대체로 높은 검출빈도를 보였는데 이는 밭 작물재배 시 농촌 노동력 부족으로 인한 제초제의 빈번한 살포와 병해충의 다양성에 따라 나타난 현상으로 보인다.

과수원 토양

주요 과수원토양 150점을 2002년 3~4월에 채취하여 토양 중 잔류농약을 분석한 결과는 Table 8과 같이 분석대상 110약제 중 26종 농약이 검출되었을 뿐 그 밖의 84종 농약은 검출되지 않았다. 검출빈도는 0.7~45.3%로 나타났으나 그 중 endosulfan이 45.3%로 가장 높게 나타났고, chlorfenapyr와 EPN이 16.7과 14.0%로 다소 높은 경향이였다. 검출된 농약성분 수는 시설재배지 다음으로 높게 나타났는데 이는 과수의 종류에 따라 등록된 농약이 다양하고 다른 작물에 비하여 병충해가 다양하게 나타나기 때문인 것으로 추정된다. 한편 제초제는 논이나 밭에 비하여 검출된 성분수가 2종뿐으로 검출빈도가 낮았는데 이는 논이나 밭시설재배지에

Table 8. Number of pesticide detections, detection frequency, and concentrations observed in samples collected at the orchard soils in 2002

	Pesticide	No. of detections	Detection frequency (%)	Range of concentration (mg kg ⁻¹)
Fungicide (9)	Chlorothalonil	2	1.3	0.087~0.102
	Fenarimol	15	10.0	0.012~0.074
	Fluazinam	1	0.7	0.053
	Hexaconazole	4	2.7	0.067~0.147
	Iprodione	1	0.7	0.024
	Nuarimol	1	0.7	0.051
	Penconazole	1	0.7	0.089
	Procymidone	9	6.0	0.010~0.045
	Tebuconazole	8	5.3	0.046~0.909
Insecticide (15)	Buprofezin	10	6.7	0.002~0.023
	Bromopropylate	1	0.7	0.819
	Carbofuran	2	1.3	0.216~0.874
	Chlorfenapyr	25	16.7	0.007~0.125
	Chlorpyrifos	12	8.0	0.004~0.019
	Cypermethrin	3	2.7	0.075~0.246
	Endosulfan	68	45.3	0.003~1.433
	EPN	21	14.0	0.011~0.140
	Fenpropathrin	2	1.3	0.013~0.043
	Mecarbam	1	0.7	0.056
	Phenthoate	1	0.7	0.009
	Phosalon	2	1.3	0.204~0.227
	Pyridaben	5	3.3	0.029~0.568
	Tetradifon	10	6.7	0.026~0.144
	Triazophos	1	0.7	0.057
Herbicide (2)	Alachlor	27	18.0	0.005~0.013
	Metolachlor	1	0.7	0.055

Table 9. Number of pesticide detections, detection frequency, and concentrations observed in samples collected at the orchard soils in 2006

	Pesticide	No. of detections	Detection frequency (%)	Range of concentration (mg kg ⁻¹)
Fungicide (7)	Chlorothalonil	9	6.0	0.007~0.086
	Fenarimol	18	12.0	0.023~0.119
	Hexaconazole	22	14.7	0.007~0.304
	Myclobutanil	6	4.0	0.011~0.023
	Penconazole	2	1.3	0.010~0.080
	Procymidone	9	6.0	0.0035~0.132
	Propiconazole	1	0.7	0.014
Insecticide (11)	Chlorofenapyr	23	15.3	0.005~0.080
	Chlopyrifos	7	4.7	0.017~0.056
	λ -cyhalothrin	1	0.7	0.029
	Dicofol	11	7.3	0.027~0.494
	Endosulfan	8	5.3	0.033~1.330
	EPN	2	1.3	0.067~0.197
	Fenpropathrin	1	0.7	0.107
	Methidation	1	0.7	0.528
	Prathion	2	1.3	0.156~0.636
	Prothiofos	4	2.7	0.016~0.216
	Tetradifon	12	8.0	0.012~0.307
Herbicide (2)	Butachlor	1	0.7	0.030
	Oxyfluorfen	26	17.3	0.011~0.439

비하여 토양침식을 방지하기 위한 초생재배 등 재배법을 수행함으로써 제초제 사용이 적었기 때문으로 추정된다.

2002년과 같은 지점이나 인근지역에서 2006년 150점의 토양을 채취하여 잔류농약성분에 대해 분석한 결과는 Table 9에서와 같이 분석대상 농약 110종 성분 중 20성분이 검출되었으며, 이는 2002년의 경우 26종 성분에 비하여 다소 낮은 양상이었고, 2002년의 경우 endosulfan 성분은 45.3%로 높은 검출빈도를 보였으나 2006년에는 5.3%의 낮은 검출빈도를 보였는데 이는 점차 소비자의 기호에 따라 친환경 농업의 확대, 보급과 안전농산물 생산을 위한 농약안전사용기준의 철저한 이행에 의한 것으로 인정된다. 또한 검출빈도도 대체로 2002년에 비해 낮게 나타났으며 제초제의 경우 oxyfluorfen 성분은 잔류기간이 대체로 포장조건에서 16~31일, 실내조건에서 43~134일로 약간 길기 때문에 나타난 것으로 추정된다.

Acknowledgements

This study was carried out with the support of “Cooperative Research Program for Agricultural Science & Technology Development (PJ 009219)”, Rural Development Administration and “Research Program for Agricultural Science & Technology Development (PJ008468)”, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea.

Literature Cited

- Chen Y. L. and T. C. Wu (1978) Degradation of herbicide butachlor by soil microes. *J. Pesticide Sci.* 3:411-417.
- Deuel, L. E., F. T. Turner, K. W. Brow and J. D. Price (1978) Persistence and factors affecting dissipation of molinate under flooded rice culture. *J. Environ. Qual.* 7:373-377.
- Imai, Y. and S. Kuwatsuka (1984) Uptake, translocation, and metabolic fate of the herbicide molinate in plants. *Journal of Pesticide Science.* 9:79-90.
- Kim, C. S., B. M. Lee, K..H. Park, B. J. Park, J. E. Park and Y. D. Lee (2010) Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Soils by Dichloromethane Partition - Adsorption Chromatography - GC-ECD/NPD Analytical Methods, *The Korean Journal of Pesticide Science* 14(4):361-370.
- Lee, H. K., Y. D. Lee, Y. S. Park and Y. H. Shin (1983) A Survey for Pesticide Residues in Major Rivers of Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 2(2):83-89.
- Lynton W. Baker, Donald L. Fitzell. 1996. Ambient air concentration of pesticides in califonia. *Environ. Sci. Technol.*, 30:1365-1368.
- Nicholls, P. H. (1988) Factors influencing entry of pesticides into soil water. *Pestic. Sci.* 22:123-137.
- Park, B. J., C. S. Kim, K. H. Park, H. J. Park, G. J Im, J. H. Choi, J. H. Shim and G. H. Ryu (2006) Distribution and Mobility of Herbicide ¹⁴C-Molinate in a Rice-Paddy-Soil Lysimeter. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 10(3):172-182.
- Park, B. J., H. J. Park, B. M. Lee, Y. B. Ihm, J. H. Choi and G. H. Ryu (2005) Persistence and degradation of herbicide molinate in paddy-soil environment, *The Korean Journal of Pesticide Science*, 9(1):60-69.
- Park, B. J. and J. H. Lee (2011) Pesticide Residue Monitoring and Environmental Exposure in Paddy Field Soils and Greenhouse Soils, *The Korean Journal of Pesticide Science*, 15:134-139.
- Park, C. K. and Y. S. Ma (1982) Organochlorine Pesticide Residues in Agricultural Soils. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 1(1):1-13.
- Suh, Y. T., R. D. Park and J. H. Sim (1982) Levels of Organochlorine Pesticide Residues in the Cultivating Soils in the Suburbs of Gwangju - City , Jeollanam-Do. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 1(2):83-88.

전국 농경지 토양 중 농약 잔류량 모니터링 및 연차별 변화

박병준* · 이병무¹ · 김찬섭 · 박경훈 · 박상원² · 권혜영 · 김진호 · 최근형 · 임성진

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ¹국립한경대학교, ²농촌진흥청 연구정책국

요 약 작물재배지 토양에서 농약잔류량의 연차별 변동량을 파악하기 위해 1999년부터 2006년까지 8년간 4년 1 주기로 전국의 논, 시설재배지, 밭, 과수원 순으로 농경지 토양에 대하여 동일지점과 동일시기에 농약잔류분포와 변동 경향을 조사하였다. 논토양에 대한 농약잔류는 1999년도에 butachlor 등 14종 농약이 최고 0.25 mg kg⁻¹ 수준까지 검출되었고, 검출 빈도는 0~21.7%로 butachlor가 가장 높았다. 2003년에 논토양의 경우 7성분이 검출되어 0~36.0% 검출빈도를 나타냈고, 그 중 isoprothiolane과 oxadiazinon이 36.0과 33.3%로 가장 높은 검출 빈도를 나타냈다. 시설재배지에 대한 농약잔류는 2000년에 57종 농약성분이 검출되었으며, 검출빈도는 0~65.3%로 토양살충제인 endosulfan과 살균제인 procymidone이 65.3과 50.0%로 높게 잔류되었다. 2004년에는 19종의 농약성분이 검출되었으며, 검출빈도는 0~21.3%로 2000년에 비해 상당히 낮아지는 경향이였다. 특히, endosulfan과 procymidone의 검출 빈도는 각각 21.3과 9.3%로 2000년에 비해 낮게 검출되었다. 밭토양에 대한 농약잔류는 2001년도에 25종 농약이 최고 2.24 mg kg⁻¹까지 검출되었고, 검출빈도는 0~53.5%이었으며 endosulfan과 pendimethalin이 각각 53.5과 18.2%로 높게 검출되었다. 2005년에는 2001년과 같이 검출된 성분의 수는 동일하였으나 endosulfan 성분의 검출빈도가 70.0%로 높게 나타났다. 2002년 과수원토양에 대한 농약잔류는 26종 농약이 검출되었고 endosulfan 성분이 최고 1.43 mg kg⁻¹ 수준까지 검출되었으며 검출빈도는 45.3%이었다. 2006년은 20종 농약성분이 검출되어 2002년보다 검출빈도가 낮았다. Endosulfan 성분은 2002년에 비해 5.3%로 낮게 검출되어 잔류분포가 점차 낮아지는 경향을 나타냈다.

색인어 농약잔류, 모니터링, 농경지, 토양