

## 석회보르도액 반복 사용이 토양과 인삼 체내 구리농축에 미치는 영향

정원권<sup>1\*</sup> · 안덕종<sup>1</sup> · 최진국<sup>1</sup> · 류태석<sup>1</sup> · 장명환<sup>1</sup> · 권태룡<sup>1</sup> · 박준홍<sup>2</sup> · 박상조<sup>2</sup>

경상북도농업기술원 풍기인삼시험장, 경상북도농업기술원 농업환경연구과

## Effects of Repetitive using Lime Bordeaux Mixture in the Copper Concentration of the Soil and Ginseng Root

Won-Kwon Jung<sup>1\*</sup>, Deok-Jong Ahn<sup>1</sup>, Jin-Kook Choi<sup>1</sup>, Tae-Suk Ryu<sup>1</sup>, Myeong-Hwan Jang<sup>1</sup>,  
Tae-Ryong Kwon<sup>1</sup>, Jun-Hong Park<sup>2</sup> and Sang-Jo Park<sup>2</sup><sup>1</sup>Punggi Ginseng Experiment Station, Institute of Gyeongsangbukdo Agricultural Research and Extension Services, YeongJu 750-870, Korea<sup>2</sup>Institute of Gyeongsangbukdo Agricultural Research and Extension Services, Daegu 702-708, Korea

(Received on October 10, 2014. Revised on October 15, 2014. Accepted on November 2, 2014)

**Abstract** Three type of Lime Bordeaux mixture (LBM) that has been used since 1800's for control plant disease are used for eco-friendly ginseng (*Panax ginseng*) disease control. But it was restricted the use in the crops cultivation in some countries of Europe recently, because there is a possibility that the copper component is concentrated in the soil and plants with using LBM containing copper. According to the concentration and number of LBM spraying treatment, it was investigated copper and other components in soil and ginseng root. In case of LBM sprayed 33 times for three years, copper concentration was increased up to 75.9 ppm in the soil. However copper concentration of ginseng root was increased with 9.9~23.0 mg/kg in comparison with 8.38~11.39 mg/kg at LBM non-treatment. It has shown that the copper components can be concentrated to in the soil if used continuously in the long term.

**Key words** Copper, Ginseng, Lime Bordeaux Mixture (LBM), Residue

## 서론

석회보르도액은 19세기 말 프랑스의 보르도시 지역 포도 재배지에서 황산구리와 석회의 혼합물이 포도 노균병에 효과가 있는 것을 발견한 이래 지금까지 과수나 화훼작물의 보호살균제로 이용되고 있다. 인삼의 점무늬병(*Alternaria panax*)과 탄저병(*Colletotrichum panacicola*)은 5~9월에 지상부에 발생하여 조기 낙엽을 유도하는 주요 병해이다. 최근에는 잣빛곰팡이병의 발생이 증가하고 있다. 석회보르도액은 농약 사용이 상용화되기 전, 인삼 병해 관리를 위하여 주로 사용하였다. 3년생 인삼의 점무늬병과 탄저병에 대한 예방 효과는 농약 살포한 것과 유사하였다(Jung et al.

2013). Lee 등도 석회보르도액을 3, 4년생에 살포하였을 때, 무처리에 비하여 지상부 생육에는 차이가 없었으나 지상부엽 생존율이 높았고, 주당 뿌리무게도 높았으나, 화학약제 살포한 시험구보다는 약간 낮았다고 하였다(Lee et al., 2010, 2012).

석회보르도액의 병에 대한 예방효과는 좋은 편이나, 농업인이 직접 조제하기가 번거롭기 때문에 화학 농약 위주의 방제가 이루어져 왔다. 그러나 약제 잔류에 의한 문제가 대두되면서, 수확하는 연도의 인삼포장이나, 친환경 재배를 하는 포장에서 석회보르도액을 사용한다. 인삼은 농약 잔류 검사가 철저하게 이루어지고 그 결과에 따라 법적인 처분이 이루어지고 있어, 이러한 잔류 문제를 회피하기 위하여 그리고 석회보르도액 제조업체가 늘어나면서 화학농약 대체제로 석회보르도액을 살포하는 빈도가 늘어나고 있다. 그러나 최근 유럽 국가들은 석회보르도액의 구리가 토양 및 작물에

\*Corresponding author

Tel: +82-54-632-1250, Fax: +82-54-632-1250

E-mail: jwonkwon@korea.kr

농축되는 것을 우려하여 유기농업에 활용할 수 없도록 금하고 있어 이에 대한 자료가 필요한 실정이며, 국내 감귤 농장에서 구리제 사용에 따른 새순의 구리피해가 발생하기도 하여 검토가 필요하다(Hyun et al, 2005, Moonenaar et al, 1998). 일본의 사과원 토양 중금속 조사결과, 사과원 표토 0~15 cm 깊이에 집중적으로 구리가 농축되어 평균 412.6 ppm이었으며, 이러한 토양에는 지렁이 등 토양동물의 개체수와 종류수가 대조토양보다 현저하게 적었다(望月武雄 et al., 1975).

일부 나라에서 석회보르도액의 사용을 제한하는 이유는 석회보르도액에 포함되어있는 구리 성분이 토양에 지속적으로 농축되어 환경을 파괴한다는 이유 때문이다(Clark, 1902). 국내 토양환경보전법 시행규칙[시행 2012.7.4][환경부령 제 463호, 2012.7.4, 타법개정]에 의한 [별표 3] 구리의 토양오염우려기준(제1조의5관련)은 150 ppm이다. 따라서 본 시험에서는 3~5년생 인삼 포장에 석회보르도액 살포농도와 횟수에 따라 토양내 구리 농축 정도를 조사하여 적정 사용량을 제시하고자 본 연구를 수행하게 되었다.

## 재료 및 방법

### 석회보르도액 조제

석회보르도액의 주재료는 생석회(Ca 80%)와 황산동(Cu 24%)이며, 4-4식, 6-6식, 8-8식을 각각 비율별로 조제하였다(Table 1). 생석회와 황산동을 각각의 용기에서 따뜻한 물에 넣어 충분히 저어서 녹인 후 황산동액을 생석회액에 부으면서 저어주었다. 용액의 잎 부착율을 높여주기 위해서 파라핀 오일을 계면활성제로 첨가하여 조제를 완성하였다.

### 석회보르도액 처리

본 시험은 3년생 인삼 포장에서 시작하여 5년생까지 3년에 걸쳐 실시하였다. 석회보르도액 4-4식, 6-6식, 8-8식을 각각 4월 중순부터 9월 중순까지 15일 간격으로 연간 11회, 3년간 총 33회 살포 처리하였다. 1회 살포시 약 1.6 m<sup>2</sup>당 1 L의 석회보르도액이 수동식 분무기를 이용하여 살포하였고, 각 처리는 3반복으로 수행하였다.

### 시료 채취

석회보르도액 처리 포장의 작토층 0~10 cm 이내의 토양을 한 시험구에서 10개 지점에서 채취 후 혼합하여 분석용 토양시료를 준비하였다. 시료의 조제는 토양 및 식물체 분석법(농업과학기술원, 2000)과 토양오염공정시험법(Ministry of Environment, 2003)에 준하여 실시하였다. 채취된 토양시료는 음건 후 막자와 유발을 이용하여 잘게 부수어 10 mesh (<2 mm)로 체질한 후 시료의 4분의 1을 취하여 소량 정밀분쇄기를 이용하여 분쇄한 후, 200 mesh (<0.074 mm) 입도로 체질하여 사용하였다. 한편, 인삼 뿌리는 처리구당 10뿌리를 채취 후 50°C에서 건조 후 시료분쇄기로 곱게 갈아 분석시료로 사용하였다(Park et al, 2009).

### 토양 중금속 분석

조제된 분석용 시료 10 g을 100 ml 플라스크에 넣고 0.1N 염산용액 50 ml를 첨가하여 항온수평 진탕기(100 rpm, 진폭 10 cm)를 사용하여 30°C를 유지하면서 1시간 진탕한 다음 여과하였다. 여과된 시료는 ICP-AES (Integra XL Dual, GBC, Australia)로 분석하였다.

### 인삼 시료 중금속 및 성분 분석

조제된 분석용 시료 0.25 g을 취하여 마이크로웨이브(Mars5, CEM, USA) 분해용기(XP1500 vessel)에 넣고 진한 질산 9 ml와 과산화수소 1 ml를 첨가한 뒤 분해용기를 후드 안에서 1일간 정치시켜 발생하는 가스를 제거한 후 분해용기의 마개와 밸브를 연결한 후 마이크로웨이브 회전판에 장착시키고 온도와 압력을 설정한 뒤 분해를 시작하였다. 산 농도를 낮추기 위해 농축장치(NicroVap, CEM, USA)를 이용하여 분해액을 1 ml 이하로 농축하였으며, 농축시료에 탈이온수를 가하여 50 ml로 희석한 뒤 내부 표준물을 첨가하고 ICP-TOF-MS(Optimass 8000, GBC, Australia)를 이용하여 분석을 수행하였다.

## 결 과

### 석회보르도액 처리에 따른 토양 성분 변화

석회보르도액을 살포하면서 년 2회 토양 성분을 조사한 결과, pH는 5.7~6.6으로 일정한 변동의 경향이 없었고, EC

**Table 1.** The rate of Lime and Copper for making Lime-Bordeaux Mixture by type

| Type     | Lime <sup>a)</sup> (g) | Copper sulfate <sup>b)</sup> (g) | Wetting agent <sup>c)</sup> (mL) | Water (L) |
|----------|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------|
| 4-4 type | 40                     | 40                               | 15                               | 10        |
| 6-6 type | 60                     | 60                               | 15                               | 10        |
| 8-8 type | 80                     | 80                               | 15                               | 10        |

a)Lime: quicklime active component 80% over

b)Copper sulfate: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (249.69 g), copper 24% over

c)Wetting agent: sticking paraffin oil (Boron : 0.2%, Molybdenum : 0.0005%)

**Table 2.** Changes of the Components of Soil by Treatment LBM

| Type of LBM | Number of LBM treatment <sup>a)</sup> | pH (1:5) | EC (dS m <sup>-1</sup> ) | OM (%) | Cu (mg/kg) | Exch. cation, cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> |      |      |
|-------------|---------------------------------------|----------|--------------------------|--------|------------|--|------|------|
|             |                                       |          |                          |        |            | K  | Ca   | Mg   |
| 4-4         | 0                                     | 6.6      | 0.5                      | 1.3    | 1.2        | 0.65   | 2.29 | 1.08 |
|             | 7                                     | 6.4      | 1.1                      | 0.7    | 2.1        | 0.67   | 1.81 | 1.18 |
|             | 11                                    | 6.5      | 0.8                      | 1.4    | 18.0       | 0.69   | 1.44 | 1.36 |
|             | 17                                    | 6.1      | 0.8                      | 1.8    | 18.5       | 0.35   | 7.74 | 1.62 |
|             | 22                                    | 6.1      | 1.5                      | 1.7    | 22.9       | 0.29   | 4.96 | 1.60 |
|             | 29                                    | 6.4      | 1.2                      | 1.5    | 75.9       | 0.23   | 4.35 | 1.28 |
|             | 33                                    | 5.6      | 2.3                      | 1.6    | 31.5       | 0.25   | 4.46 | 1.46 |
| 6-6         | 0                                     | 6.5      | 0.5                      | 1.0    | 0.9        | 0.67   | 2.13 | 0.96 |
|             | 7                                     | 6.4      | 0.9                      | 0.9    | 3.5        | 0.64   | 1.89 | 1.25 |
|             | 11                                    | 6.4      | 0.9                      | 0.9    | 17.2       | 0.65   | 1.97 | 1.23 |
|             | 17                                    | 5.8      | 0.9                      | 1.7    | 24.6       | 0.34   | 7.32 | 1.30 |
|             | 22                                    | 5.9      | 1.2                      | 1.7    | 20.5       | 0.27   | 4.55 | 1.51 |
|             | 29                                    | 6.1      | 1.3                      | 1.5    | 54.2       | 0.19   | 4.03 | 1.11 |
|             | 33                                    | 5.7      | 2.1                      | 1.5    | 56.4       | 0.25   | 4.47 | 1.29 |
| 8-8         | 0                                     | 6.4      | 0.5                      | 1.0    | 0.9        | 0.64   | 1.90 | 1.23 |
|             | 7                                     | 6.5      | 1.0                      | 1.1    | 2.5        | 0.57   | 1.31 | 1.15 |
|             | 11                                    | 6.4      | 0.8                      | 1.3    | 10.2       | 0.64   | 1.88 | 1.40 |
|             | 17                                    | 5.9      | 0.8                      | 2.1    | 27.9       | 0.33   | 7.73 | 1.50 |
|             | 22                                    | 5.9      | 1.2                      | 1.8    | 23.4       | 0.26   | 4.66 | 1.70 |
|             | 29                                    | 6.2      | 1.5                      | 1.8    | 73.3       | 0.25   | 4.42 | 1.32 |
|             | 33                                    | 5.7      | 2.2                      | 1.7    | 58.2       | 0.26   | 4.52 | 1.45 |
| Control     | 0                                     | 6.3      | 0.5                      | 1.0    | 0.9        | 0.65   | 1.82 | 1.12 |
|             | 7                                     | 6.4      | 1.0                      | 0.9    | 1.2        | 0.57   | 1.06 | 1.00 |
|             | 11                                    | 6.4      | 0.8                      | 1.2    | 2.2        | 0.67   | 2.01 | 1.43 |
|             | 17                                    | 5.7      | 0.8                      | 2.3    | 1.5        | 0.34   | 7.50 | 1.36 |
|             | 22                                    | 5.9      | 1.3                      | 1.8    | 0.0        | 0.29   | 4.31 | 1.71 |
|             | 29                                    | 6.1      | 1.2                      | 1.9    | 2.4        | 0.30   | 4.26 | 1.34 |
|             | 33                                    | 5.7      | 2.0                      | 1.7    | 2.0        | 0.21   | 4.21 | 1.29 |

a) Treatment time (The day of soil analysis) : 0 (2011.4.4), 7 (2011.7.18), 11 (2011.10.10), 17 (2012.7.1), 22 (2012.10.24), 29 (2013.8.13), 33 (2013.10.12)

는 지속적으로 증가하였다. 그러나 석회보르도액 처리농도 별 차이는 거의 없었다. 유기물 함량은 석회보르도액 처리 2년차인 17회 및 22회 살포 후 조사에서 약간 높았다. K와 Mg는 처리에 따른 차이가 거의 없었고, Ca는 처리 후기로 갈수록 증가하는 경향을 나타내었다. 처리전 Cu 함량은 0.9~1.2 mg/kg이었으며, 석회보르도액 처리 횟수가 증가할수록 토양내 함량이 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 4-4식 석회보르도액 29회 처리구에서는 최고 75.9 mg/kg이 검출되었다. 그러나 처리한 석회보르도액 중의 농도가 높다고 해서 토양 내에 Cu 함량이 비례적으로 높게 검출되지는 않았다. 석회보르도액을 총 33회 살포한 곳의 Cu 농도는 31.5~58.2 mg/kg으로 토양오염우려기준(150 mg/kg)에

비해 다소 낮았으나, 처리 농도와 횟수가 증가함에 따라 표토(0~10 cm)에 포함된 Cu 함량은 증가하는 경향을 나타내었다(Table 2).

#### 석회보르도액 처리에 따른 인삼 체내 성분 변화

석회보르도액을 농도별로 각각 22회와 33회 처리 후 인삼의 뿌리를 채취하여 성분을 분석한 결과, 6-6식과 8-8식 처리구의 인삼 뿌리에서 CaO가 다소 높아졌다. MgO의 함량은 거의 변화가 없었다. 그러나 Cu는 석회보르도액 무처리구 인삼 뿌리의 경우 8.38~11.39 mg/kg 범위였으나, 석회보르도액 처리구의 뿌리에서는 9.94~23.01 mg/kg 으로 약간 높았다.

**Table 3.** Changes of Copper, CaO and MgO in ginseng root by Number of LBM treatment

| Type of LBM | Number of LBM treatment <sup>a)</sup> | CaO (%) | MgO (%) | Cu (mg/kg) |
|-------------|---------------------------------------|---------|---------|------------|
| 4-4         | 22                                    | 0.54    | 0.31    | 18.48      |
|             | 33                                    | 0.48    | 0.24    | 9.94       |
| 6-6         | 22                                    | 0.64    | 0.32    | 23.01      |
|             | 33                                    | 1.58    | 0.26    | 11.64      |
| 8-8         | 22                                    | 0.50    | 0.28    | 17.86      |
|             | 33                                    | 1.73    | 0.26    | 13.05      |
| Control     | -                                     | 0.50    | 0.29    | 11.39      |
|             | -                                     | 1.57    | 0.26    | 8.38       |

a) Number of LBM treatment

## 고 찰

석회보르도액을 농도별로 연간 11회 살포 처리하였을 때, 토양 성분 중 pH나, 유기물의 변화는 거의 없었으나, EC와 Ca는 약간 증가하였고 Cu는 지속적으로 일정한 패턴을 가지고 증가하면서 0~10 cm 내의 표토에 축적되는 것을 확인하였다. EC의 증가는 시간이 경과할수록 토양내 염류가 표토로 상승하였기 때문이며 Ca는 석회보르도액에 포함된 Ca가 일부 토양에 축적된 것으로 보인다. Cu의 경우, 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었는데, 일본의 아오모리현 사과원에서 Cu의 농도가 400 ppm을 넘어선 함량이 검출된 것과 같이 표토에 Cu가 계속하여 농축되는 것으로 나타났다(望月武雄 et al., 1975). 그리고 국내토양오염우려기준(토양환경보전법 시행규칙(시행 2012.7.4), 환경부령 제463호, (별표 3) 토양오염우려기준 (제1조의5관련))인 150 ppm은 석회보르도액을 약 80회 살포시 도달될 것으로 예측된다. 그리고 석회보르도액을 살포하는 것이 아니라 관주한다면 더 적은 처리횟수 안에서 토양 내 Cu 농도가 빠르게 높아질 것으로 보인다. 그리고 Cu가 가장 많이 검출된 지점인 75.9 mg/kg을 기준하여 계산하면 약 65회 살포처리만 하여도 150 ppm에 이를 수 있다. 인삼 1작기(5~6년) 동안 석회보르도액 33회 살포는 토양오염에 치명적인 피해를 주지 않지만, 계속해서 사용한다면 토양 오염이 우려된다고 볼 수 있다. 제주도의 30년차 이상된 감귤원 토양 표층 0~10 cm 깊이의 토양에서 구리 잔류량이 최고 40.73 ppm까지 검출된 것과 비교하면, 인삼포장에 인위적인 석회보르도액 살포에 의하여 구리 잔류량이 최고 75.9 mg/kg은 상당히 높은 수치이다(Lee, 1985).

석회보르도액을 농도별로 각각 22회와 33회 살포 처리 후 인삼의 뿌리를 채취하여 성분을 분석한 결과, Cu 함량은 최고 23.01 mg/kg으로 석회보르도액 무처리구 인삼 뿌리보다 1.2~2.0 배정도 증가하였다. 한국인 영양섭취기준의 구리 상한 섭취량은 10 mg으로 제정되어있으나 하루 0.6 mg 이상 구리가 체내에 보유될 경우 문제점이 발생할 수 있다고 하

였다(Bae et al., 2013). 석회보르도액 처리구 인삼 체내 구리함량이 가장 높은 처리구 9.94~23.01 mg/kg 인 경우, 1일 섭취량은 0.10~0.23 mg/kg정도 섭취하는 것이 된다. 그리고 무처리구의 구리 함유량이 8.38~11.39 mg/kg이기 때문에 석회보르도액을 처리하는 것이 인삼 체내 구리함량 증가에 미치는 영향은 미미한 것으로 판단되며, 안전성에는 큰 문제가 없을 것으로 생각된다.

## 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 출연금 과제(PJ008813)로 수행된 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

## Literature cited

- Bae, Y. J., M. H. Kim and J. Y. Yeon (2012) Evaluation of dietary zinc, copper, manganese and selenium intake in female university students. *Korean J Community Nutr.* 17:146-155
- Clark and Judson F. (1902) On the toxic properties of some copper compounds with special reference to Bordeaux mixture. *Botanical gazette.* 33:26-48.
- Hyun, J. W., S. W. Ko, D. H. Kim, S. G. Han, H. S. Kim, H. M. Kwon and H. C. Lim (2005) Effective usage of copper fungicides for environment-friendly control of citrus diseases. *Res. Plant Dis.* 11:115-121
- Jung W. K., D. J. Ahn, J. K. Choi., M. H. Jang and T. R. Kwon (2013) Effect of spraying lime-Bordeaux mixture as concentration and applying time series on growth and disease occurrence of three-year-old ginseng (*Panax ginseng* C.A. Meyer). *Korean Journal of Medicinal Crop Science.* 21: 174-178.
- Lee, K. S. (1980). A survey of pesticide residues of citrus fruits and citrus orchard soil in Jeju Island. *J. Korean Agricultural Chemical Society.* 23:184-188.
- Lee, S. W., G. S. Kim, D. Y. Hyun, Y. B. Kim, S. W. Kang and S. W. Cha (2010). Effects of spraying lime-Bordeaux

- mixture on yield, ginsenoside and 70% ethanol extract contents of 3-Year-Old ginseng in *Panax ginseng* C. A. Meyer. Korean Journal of Medicinal Crop Science. 18:244-247.
- Lee, S. W., G. S. Kim, K. C. Park, S. H. Lee, I. B. Jang, J. Eo and S. W. Cha (2012). Growth characteristics and ginsenosides content of 4-year-old ginseng by spraying lime-Bordeaux mixture in *Panax ginseng* C. A. Meyer. Korean Journal of Medicinal Crop Science. 20:89-93.
- Ministry of Environment. (2003) Soil environmental conservation act. 3-23. <http://www.me.go.kr>
- Moolenaar, S. W. and P. Beltrami (1998) Heavy metal balances of an Italian soil as affected by sewage sludge and Bordeaux mixture applications. Journal of environmental quality. 27:828-835.
- Park S. W., J. S. Yang, S. W. Ryu, D. Y. Kim, J. D. Shin, W. I. Kim, J. H. Choi, S. L. Kim and A. F. Saint (2009) Uptake and translocation of heavy metals to rice plant on paddy soils in "Top-Rice" cultivation areas. Korean Journal of Environmental Agriculture. 28:131-138.
- National Academy of Agricultural Science (2000) The Method of the Soil and Plant.
- 望月武雄, 千葉滋男, 花田 慧 and 濟藤 寛 (1975) 農藥の撒布によって重金類の蓄積したりソゴ園土壤の動物生態學的研究. 日本土壤肥料學雜誌. 46:45-50

## ● ..... ● 석회보르도액 반복 사용이 토양과 인삼 체내 구리농축에 미치는 영향

정원권<sup>1\*</sup> · 안덕중<sup>1</sup> · 최진국<sup>1</sup> · 류태석<sup>1</sup> · 장명환<sup>1</sup> · 권태룡<sup>1</sup> · 박준홍<sup>2</sup> · 박상조<sup>2</sup>

경상북도농업기술원 풍기인삼시험장, 경상북도농업기술원 농업환경연구과

**요 약** 석회보르도액 처리에 따른 토양 화학성의 변화는 거의 없었으나, 석회보르도액의 주성분인 구리의 함량은 지속적으로 증가하였다. 3년간 총 33회 살포하였을 때, 토양 10 cm 이내 토양의 구리함량은 최고 73.3 mg/kg까지 증가하였다. 무처리 토양 내 구리함량이 0~1.5 ppm 정도인 것에 비하여 많이 증가하였으나, 토양오염우려수준(150 ppm)보다는 낮았으며, 인삼체내 구리함량도 9.9~23.0 mg/kg으로 무처리구의 8.38~11.39 mg/kg에 비하여 크게 늘어 나지 않았다.

**색인어** 구리, 인삼, 석회보르도액, 잔류

● ..... ●