

# 살충제 성분이 함유된 농약제품의 에어로졸 분사에 따른 금속 및 식물의 부식 영향에 관한 연구

김정훈<sup>\*</sup>

호서대학교 안전소방학부

(2018. 8. 2. 접수 / 2018. 10. 10. 수정 / 2018. 12. 10. 채택)

## A Study on the Influence of Corrosion of Metals and Plants through Aerosol Type Spraying of Agricultural Pesticide Products Containing Insecticide Ingredients

Jeong Hun Kim<sup>\*</sup>

Division of Safety and Fire Protection Engineering, Hoseo University

(Received August 2, 2018 / Revised October 10, 2018 / Accepted December 10, 2018)

**Abstract :** Recently, serious problems occurred such as insecticide eggs, sanitary pads with carcinogens, radon(Rn) emitting beds in domestic. It had not been establishing the inspection system to evaluate safety and human harmfulness before occurring real accidents. This research was conducted to test preliminary experimental inspection for consideration of safety insensibility. The influence of corrosion of metals and plants was studied through aerosol type spraying of agricultural pesticide products coming into the market. These products contain primary three insecticide ingredients(Flufenoxuron, Etoxazole, Fipronil) in recent accidents. Visual examination, SEM-EDS and optical microscope were used for the analysis for corrosion effect. Results show that a lot of ingredients contain in the crop protection products, and various type of corrosion exist in the surface of metals and plants. Therefore, it is necessary to provide health warning and accurate range of use for crop protection products containing insecticide ingredients.

**Key Words :** aerosol, agricultural pesticide product, etoxazole, fipronil, flufenoxuron, insecticide egg, sanitary pad, spray, radon

### 1. 서론

최근 국내에서는 살충제 계란, 발암물질 생리대, 라돈방출 침대 등의 사건을 계기로 평소 안전하다고 생각되던 생필품 혹은 생활용품에서 심각한 문제가 발생되고 있다. 위와 같은 사례들은 최근까지 사고사례가 없었기 때문에 문제점 발견에 관심을 두지 않은 것이 사실이다. 특히 안전성 및 인체 유해성 평가 측면에서 효과적인 검증 체계가 수립되지 않아 실제 사고 발생 후에 대책이 수립되는 모순이 나타나고 있다<sup>1)</sup>.

먼저 살충제 계란 사건의 발단은 네덜란드에서 시작되어 인접 유럽 국가 등으로 파동이 확산되자 국내에서도 이에 대한 조사를 수행하는 과정에서 그 파급성이 밝혀지게 되었다. 이와 달리 발암물질 생리대 사건

은 인터넷 여성 커뮤니티에 특정 생리대 부작용에 대한 글이 올라오면서 여성환경연대가 유해 VOCs(휘발성유기화합물류) 조사를 의뢰하면서부터 각종 결과가 공개되었다<sup>2)</sup>. VOCs에 관한 연구는 매우 광범위하게 수행되고 있으나, 안전공학적 측면에서는 VOC와 폼알데히드의 농도 변화<sup>3)</sup>와 Pc(Phthalocyanine) 화합물 박막의 센서 특성 연구<sup>4)</sup> 등에서 제한적으로 수행되고 있다. 그리고 라돈방출 침대는 소비자의 자가 측정과 신고를 시초로 특정 방송사에서 유명 브랜드 침대에서 대량의 라돈이 검출되었다는 기사 보도를 하게 됨으로써 확산되었다<sup>5)</sup>. 살충제 및 생리대 사건과 달리 라돈 관련 선행 연구로는 이미 박훈희 등<sup>6)</sup>이 대학의 실내 라돈가스 농도를 강의실별로 준공연도, 용적 및 환기에 따라 측정하고 라돈농도 감소 효과를 예측한 바 있다.

<sup>\*</sup> Corresponding Author : Jeong Hun Kim, Tel : +82-41-540-5726, E-mail : kjh0789@hoseo.edu

Division of Safety and Fire Protection Engineering, Hoseo University, 20 Hoseo-ro, 79beon-gil, Baebang-eup, Asan-si, Chungnam 31499, Korea

이와 같이 개별 사건의 표출과정은 관계 당국의 선행 대처보다는 언론과 일반인을 통해 우연하게 이슈화 되었다고 할 수 있다.

이 중 특히, 살충제 계란 파동의 여파가 부각되었던 이유는 안전하다고 생각했던 친환경 인증 계란에서도 고농도의 유해성분이 검출되었기 때문이다. 사과, 배, 고추, 배추 등 농작물에 사용되어야 할 농약이 양계농가에 그대로 사용되어 온 것이다. 농약에 함유되어 있는 유해 독성 성분이 소, 돼지, 닭 등의 체내에 흡수되어 잔류하게 되고, 계란과 같은 무가공 식품을 사람이 섭취할 경우 체내에 축적된 독성 성분들이 시간이 경과한 후 심각한 문제를 초래할 수 있다.

농약은 1850년대 이전까지는 주로 재, 유향 증기, 청산가스, 담뱃잎 추출물, 비누 등으로 경험적으로 사용하였다. 19세기 후반에 들어와서 살충효과가 있는 피레트린(Pyrethrin)이라는 물질이 함유된 제충국(Insect Flower)을 이용하여 벌레를 퇴치하거나 죽이는 데 사용하기도 하였다<sup>7)</sup>. 오늘날 유기합성농약들은 1930년대 후반부터 본격적으로 사용되기 시작하였다. 이 시기 과학의 발달로 농약도 획기적인 변화를 맞이하였고, 이후 많은 유기합성 농약들이 개발·사용되었다. 그러나 생태계 및 사람에게 미치는 영향이 사회적 문제로 대두되면서 일부 농약들은 사용 및 제조가 금지되었다. 현재는 유기합성 농약들과 함께 생물농약 등 새로운 형태의 농약들이 개발되고 있다. 생물농약 또는 저독성 농약들은 향후 기술발전과 더불어 빠른 속도로 시장을 점유할 것으로 예상되고 있다.

본 연구에서는 최근 부각되고 안전 불감의 실제 사례 중 살충제 계란 파동과 관련한 예비 실험적 검증을 수행하고자 한다. 인체 유해성 평가의 선행 단계로서 금속과 식물을 대상으로 가습 방식에 의한 에어로졸 분사를 실시하고자 한다. 실제 양계농가에서 적용하고 있는 대표적인 농약제품 일부를 수거하고, 동일 적용 방식에 따라 실험 조건을 설정하였을 경우, 유해 성분에 노출시의 금속 부식 정도와 식물 표피의 조직 변화 정도를 관찰, 평가하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 금속 부식

금속 부식은 주위 환경에 존재하는 각종 물질과 화학적 혹은 전기화학적 반응에 의해 표면에서부터 파괴 및 변질을 일으키는 현상이다. 수분과 공기가 존재하는 조건에서의 부식으로 금속체 표면에 접하는 환경 중 액체의 존재 유무에 따라 습식과 건식으로 구분된다<sup>8)</sup>.

금속 부식의 종류에는 전면 부식, 국부 부식, 틈새 부식, 결절 부식, 응력 부식, 임계 부식 등이 있다. 이 중 특히 중요한 전면 부식은 금속이 강한 산성용액 속에 함침하게 되면 표면 전체가 거의 균일하게 녹는 부식 형태이다. 국부 부식과는 다르게 비교적 내식성이 낮은 금속, 합금이나 강한 부식 환경에서 일어나는 것이 특징이다. 또한, 전면에 걸쳐 분포하는 임의 형태의 침식을 전면 침식이라 하고, 전면에 걸쳐 거의 동일한 속도로 진행되는 부식을 균일 부식으로 분류한다<sup>8,9)</sup>.

금속 부식에 관한 연구로 강영구 등<sup>10)</sup>은 녹 제거 폴리머젤을 제조하여 금속 표면의 산화 반응에 의한 녹 생성물을 효과적으로 제거하기 위한 acid based 겔 조성물에 의한 제반 특성들을 연구하였다.

### 2.2 살충제

살충제란 곤충을 중독사시키는 약제로 농림 해충 구제용으로 사용시 농약, 위생 해충을 구제하기 위해 사용할 경우 소독용 살충제(또는 살충제)로 명명한다. 살충제는 체내 침입 경로에 따라 섭취시 치사하는 식독제, 피부 접촉시 치사하는 접촉 독제, 가스상으로 흡입시 치사하는 흡입 독제로 구분하고, 해충의 체내 침투 정도에 따라 침투성과 비침투성으로 구분한다. 또한 주성분에 따라 유기염소계, 유기인계, 카바메이트계, 피레스로이드계로 분류한다. 기타 유인 치사용 유인제, 냄새로 농작물이나 저장 농산물에 접근하지 못하게 하는 기피제, 해충이 번식하지 못하게 하는 화학 불임제 등이 있다.

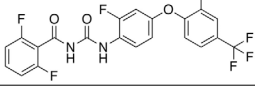
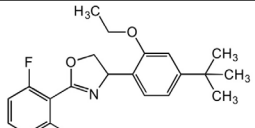
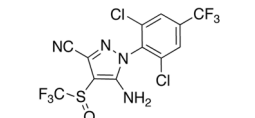
살충제의 대부분은 해충의 신경 전달을 차단하여 죽게 하며, 해충의 표피 구성 성분인 왁스 생성을 막거나 질식시켜 죽이는 것도 있다. 최근에는 해충의 성장 속도를 조절하는 곤충 생장조정제, 해충에 병을 일으키는 미생물 살충제나 해충을 잡아먹거나 해충에 기생하는 천적도 해충방제용으로 사용하고 있다<sup>7)</sup>.

## 3. 실험

### 3.1 원료물질

본 연구에서는 살충제 계란 파동 당시에 문제되었던 대표적인 검출 성분인 플루페녹수론(Flufenoxuron), 에톡사졸(Etoxazole)이 함유된 액상형 농약제품 2종[명중유제-(주)성보화학, 주움 액상수화제-(주)동방아그로]을 사용하였다. 또한 전량 수거되어 미확보하였으나 농약제품과의 비교군으로 피프로닐(Fipronil) 성분이 포함된 겔형 살충제 1종[킴베트 프로페셔널 스트립겔-Henkel]을 사용하였다. 겔형 살충제는 겔타입 적용이 원칙이

Table 1. Chemical properties of raw materials<sup>1)</sup>

|              | Molecular Formula<br>(Molecular Weight)  | Structural Formula  |
|--------------|--|---|
| Flufenoxuron | C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O<br>(488.8)               |  |
| Etoxazole    | C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>2</sub><br>(359.4)                  |  |
| Fipronil     | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> OS<br>(437.2) |  |

지만 농약제품 2종과 동일한 조건을 설정하기 위해 물에 희석시키는 방식을 적용하였다. 실험에 사용된 제품은 Table 1에 나타난 원료물질이 함유된 제품으로 상세 사양은 Table 2와 같다.

### 3.2 금속종 및 식물종

농약제품의 금속 부식을 평가하기 위해 일상생활에서 흔히 접할 수 있는 철, 구리, 아연의 금속 3종을 선택하였다. 그리고 식물종은 Fig. 1과 같이 공기정화능에



(a) Common Ivy

(b) Evergreen Spindle

Fig. 1. Plant species.

Table 2. Detailed specification of crop protection products<sup>1)</sup>

| Products<br>Spec. | P1   | P2  | P3   |
|-------------------|--|---|--|
| type<br>(series)  | · agricultural insecticide<br>(synthetic pyrethroid, acylurea)   | · agricultural insecticide(oxazoline)   | · cockroach insecticide(phenylpyrazole)  |
| ingredients       | · flufenoxuron(2%)<br>· alpha-cypermethrin(2%)<br>· surfactant, solvents(96%)                              | · etoxazole(10%)<br>· surfactant, stabilizer, defoaming agent,<br>antiseptic, adjuvant, solvents(90%) | · fipronil 0.01%   |
| capacity          | · 300 ml   | · 125 ml  | · 20 g   |
| safety usage      | · no more than three times   | · no more than three times  | -  |
| features          | · exterminate broadly with highly killing<br>insects effect, and appear rapidly, continue<br>for long time | · sterility effect for imago, slow action<br>drugs with excellent effect for egg and<br>larva-nymph   | · continue for long time with unhardened<br>gel formulation as conditioner extracted<br>from foods |

효과가 크고 환경적응력이 상대적으로 우수한 Common Ivy(아이비), Evergreen Spindle(황금사철)의 2종을 사용하였다. Common Ivy는 폼알데하이드(formaldehyde) 제거 능력이 뛰어난 공기정화 식물로 알려져 있고, 실내 환경에서 적응이 뛰어나고 건조 조건에서도 견딜 수 있다. 또한, Evergreen Spindle 역시 공기정화식물로 잘 알려져 있고, 민감한 식물이 아니기 때문에 특별한 관리가 요구되지 않는 특징이 있다.

### 3.3 실험방법

실험은 외부 영향을 통제하기 위해 일반 투시창으로 개폐가 가능한 실험실용 후드 안에서 수행하였다. 후드 내부 크기에 적합하게 25 cm(W)×40 cm(L)×40 cm(H)의 투명 아크릴상자 3개를 준비하였다. 흡 후드 내부 상자 간격은 2.5 cm로 각각 이격시키고, 상자 내부 중앙에 위치하도록 동일한 소형 가습기를 위치시켰다. 상자 순서대로 A, B, C로 구분하고 균등 분사각을 고려하여 식물 2종의 간격은 가습기 후면으로부터 4 cm 간격, 금속 3종(3 cm×3 cm)의 간격은 전체 2열로 각 열은 가로 3 cm, 세로 3 cm 간격을 두고, 열간 간격은 1.5 cm 이격하여 가습기 전면에 배치하였다. A, B 상자에 설치한 가습기 내부 농약의 희석 조건은 실제 양계 농가에서 적용하는 조건(농약 후면에 기재되어 있는 희석 조건과 동일)으로 하였다. 구체적으로 A 상자 속 가습기에는 Flufenoxuron 성분이 들어간 농약을 물 1 L에 1 ml를 희석한 시료를 넣고, B 상자 속 가습기에는 Etoxazole 성분이 들어간 농약을 물 1 L에 0.25 ml를 희석한 시료를 넣었다. 또한 유사조건을 설정하기 위해 C 상자 속 가습기에는 Fipronil 성분이 포함된 Gel형 살충제를 물 1 L에 20 g을 희석시킨 시료를 넣었다. 예비 실험을 통해 데이터의 신뢰성을 확보하였으며, 본 실험은 농약의 안전사용기준 3회 기준으로, 3일에 걸쳐 1회 1시간씩 분무를 총 3회 실시하였다. 회당 분무가 끝난 후 30분간 흡 후드를 작동하여 내부 농약잔류 성분



Fig. 2. Diluted samples and experimental conditions.

이 완전히 제거되도록 하였다. Fig. 2는 실험에 사용한 농약의 희석시료와 실험 조건을 나타낸 것이다.

실험장비로는 육안검사와 SEM(Lyra 3, Tescan)을 사용하여 부식에 의한 금속 표면의 형상을 관찰하였다. 또한 EDS(XFlash 5010-123eV, Bruker)를 사용하여 살충제 성분 노출에 의한 금속의 성분 변화를 분석하였다. 그리고 형광금속현미경(BX60M, Olympus)을 사용하여 형광성색소를 흡착시켜 자외선을 통해 식물 표면의 부식 영향을 관찰하였다. 또한, Fig. 3은 실험 과정을 순서대로 나타낸 것이다. Fig. 3(a)는 가슴기 가동 시작, Fig. 3(b)는 가동 완료, Fig. 3(c)는 흡후드 가동, Fig. 3(d)는 실험 종료의 전체 1개 사이클로 3회 반복 실험하였다.

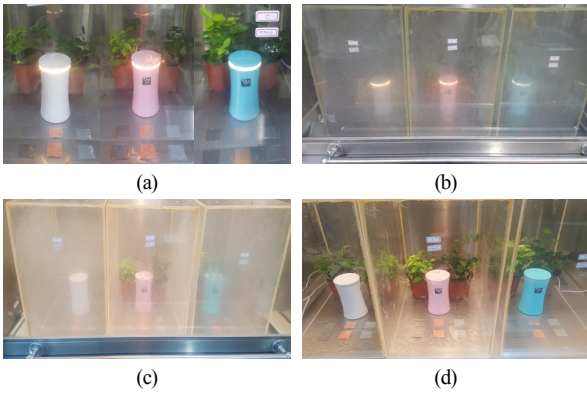


Fig. 3. Experimental photos(a; start of operation, b; end of operation, c; operation of fume hood, d; end of experiment).

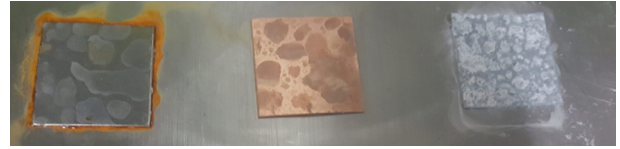
## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 금속 부식

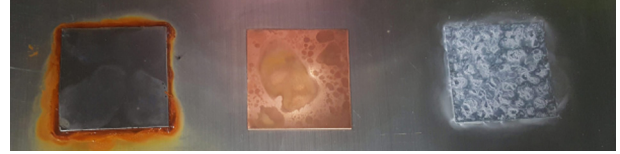
#### 4.1.1 육안 검사

금속 3종에 대한 부식 정도를 분무 횟수에 따라 육안을 통해 Fig. 4와 같이 확인하였다.

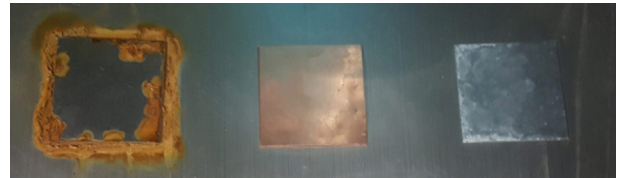
분무 횟수 증가에 따라 금속 표면에 녹 발생 정도와 형태가 금속마다 확연히 다른 것을 확인할 수 있다. 철은 녹이 계면을 따라 매우 빠르게 진전되었으며, 구리와 아연은 표면 침식 형태를 띄며 부식을 통한 입계가



(a) end of first spraying



(b) end of second spraying



(c) end of third spraying

Fig. 4. Metal corrosion photos(left; iron, center; copper, right; zinc).

확대되는 것을 알 수 있다. 또한, 구리보다는 아연의 경우 입계 부식이 점 부식 형태로 진행되는 것을 볼 수 있다.

#### 4.1.2 SEM

금속 표면의 부식을 미세 관찰하기 위해 SEM (Scanning Electron Microscopy)을 통해 36x, 1000x, 3000x, 5000x의 배율로 확인하였다(Fig. 5). Flufenoxuron에 의한 부식은 Fe-Flufenoxuron의 경우 3000x에서 국부적 표면 부식이 발생한 것을 뚜렷하게 확인할 수 있었으며, Cu-Flufenoxuron의 경우는 Cu의 결정상 표면 부식이 국부적으로 형성된다. 또한 Zn-Flufenoxuron은 Cu와 달리 균열과 결정이 생긴 것으로 보아 전면부식이 발생한 것을 확인할 수 있다.

Etoazazole에 의한 부식은 Cu-Etoazazole의 경우 1000x에서 표면이 미세하게 변화한 것을 관찰할 수 있고, 3000x, 5000x에서 Cu의 표면이 균열된 것을 관찰할 수 있다. 그리고 Zn-Etoazazole은 36x에서도 표면 형태가 확연하게 변화한 것을 관찰할 수 있고, 표면에 전면적으로 부식이 발생하여 돌출된 형상을 띄고 결정이 생긴 것을 확인할 수 있다. Fipronil에 의한 부식은 Cu-Fipronil의 경우 Flufenoxuron, Etoazazole과 다르게 국부적으로 미세하게 부식이 형성된 것을 확인할 수 있다. 그리고 Zn-Fipronil은 1000x에서 미세 결정이 생긴 것을 확인할 수 있고, 3000x와 5000x에서 표면에 불균일 입자를 형성하며 부식이 진전된 것을 확인할 수 있다.



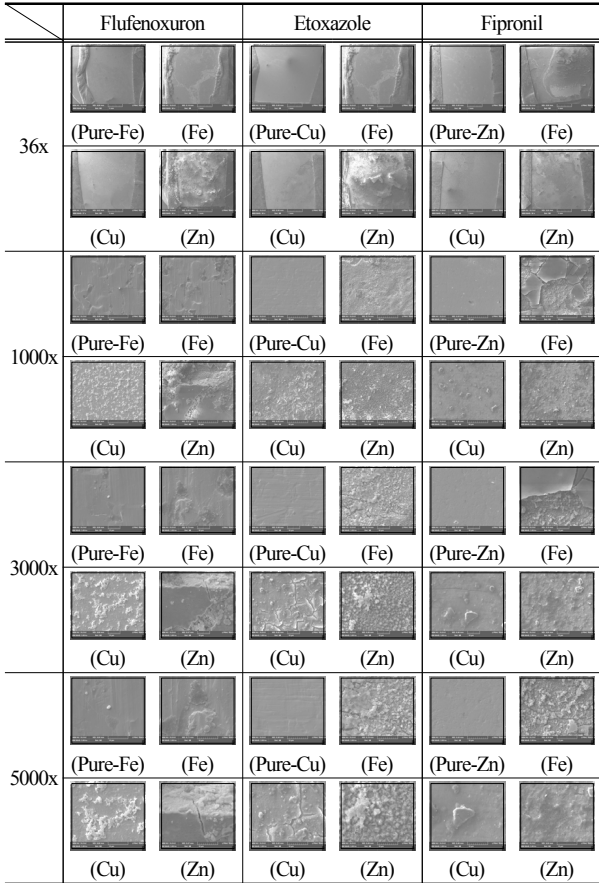


Fig. 5. SEM images of metal corrosion as the magnification.

#### 4.1.3 EDS

금속의 부식에 의한 잔류 성분과 함량을 측정하기 위해 금속별 중축 기준으로 상·중·하 임의의 세 지점(point)과 면을 대상으로 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 실시하였다. 대표적인 예로 Fig. 6 과 같이 point별로 검출 원소가 다르게 나타났으며, 최대 원소가 검출된 point와 Fig. 7의 면분석 데이터는 비교적 일치하는 것으로 나타났다.

구체적으로 Fe-Flufenoxuron의 경우 point 2에서 Fe, O, C, Ca, Na, Mg의 6종이 검출되었고, Fe-Etoxazole은 point 2에서 Fe, O, C, Al의 4종이, 그리고 Fe-Fipronil은 모든 point와 면에서 Fe, O, C의 3종의 원소가 검출되었다. Cu-Flufenoxuron의 경우는 point 2에서 Cu, Ta, O, C, Si, Cl, Mg의 7종이, Cu-Etoxazole은 point 2에서 O, C, Cu, Na, Mg, Cl, Ca, Si, S의 9종과 면분석에서 Cu, Ta, C, O, Mg, Ca, Si, Cl의 8종이 검출되었다. 또한, Cu-Fipronil은 point와 면에서는 Cu, Ta, C, O, Ca 성분이 검출되었으나 면분석에서는 Ca이 미검출되었다. Zn-Flufenoxuron은 point와 면분석 모두에서 Zn, Re, C, O의 4종이, Zn-Etoxazole은 Zn, Re, C, O가 공통 성분으

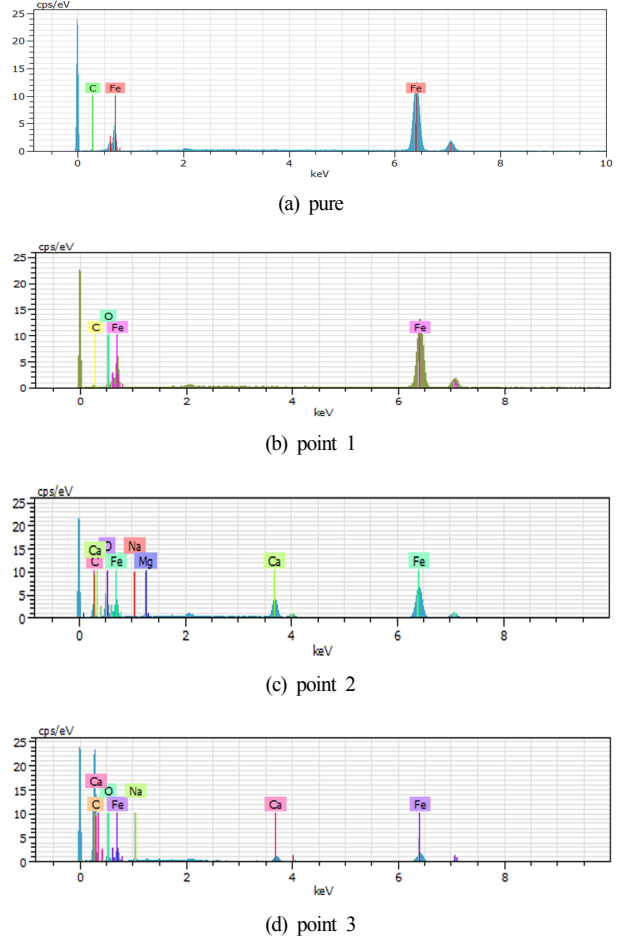


Fig. 6. Three point analysis of Fe-Flufenoxuron.

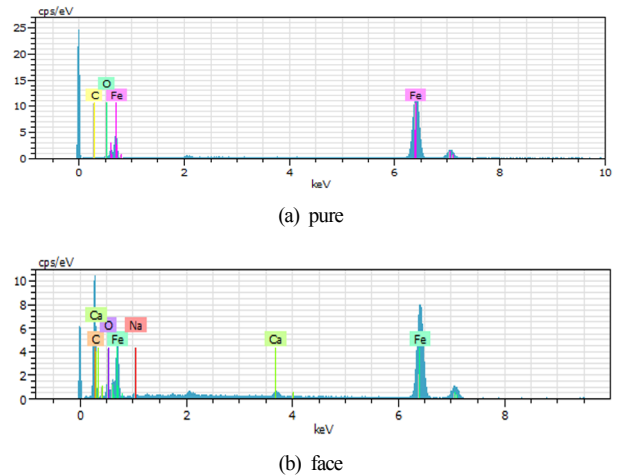


Fig. 7. Face analysis of Fe-Flufenoxuron.

로, Mg과 Ca이 미량 검출되었다. 그리고 Zn-Fipronil은 Zn, Re, C, O 성분이 공통적으로 검출되었다.

Table 3은 금속별 살충제 성분에 따른 EDS 데이터 중 Norm. C와 Atom. C에 대해 최소 성분 검출시와 최대

Table 3. Composition data by EDS

|    | Norm. C (wt.%) |            | Atom. C(at.%) |            |            |
|----|----------------|------------|---------------|------------|------------|
|    | min.           | max.       | min.          | max.       |            |
|    |                |            |               |            |            |
| Fe | Flufenoxuron   | Fe 93.53*  | Fe 36.35*     | Fe 76.77*  | Fe 13.97*  |
|    |                | C 4.94     | O 34.67       | C 18.86    | O 46.51    |
|    |                | O 1.53     | C 18.38       | O 4.37     | C 32.83    |
|    |                | Ca 7.93    | Ca 4.25       | Na 1.60    | Mg 0.85    |
|    |                | Na 1.71    |               |            |            |
|    |                | Mg 0.96    |               |            |            |
|    | Etoazole       | Fe 86.00   | Fe 83.21      | Fe 60.40   | Fe 55.85   |
|    |                | C 7.49     | O 9.58        | O 18.37    | O 22.44    |
|    |                | O 6.50     | C 6.76        | C 21.24    | C 21.09    |
|    |                |            | Al 0.45       | Al 0.62    |            |
|    | Fipronil       | Fe 61.86   | Fe 66.66      | Fe 28.67   | Fe 33.37   |
|    |                | O 20.23    | O 18.94       | O 32.72    | O 33.10    |
|    |                | C 17.91    | C 14.40       | C 38.60    | C 33.53    |
| Cu | Flufenoxuron   | Cu 60.37   | Cu 48.61      | Cu 45.18   | Cu 26.43   |
|    |                | Ta 25.46   | Ta 21.76      | Ta 6.69    | Ta 4.16    |
|    |                | O 8.10     | O 16.48       | O 24.08    | O 35.60    |
|    |                | C 6.07     | C 10.77       | C 24.05    | C 30.97    |
|    |                |            | Si 0.88       | Si 1.08    | Cl 0.80    |
|    |                |            | Cl 0.82       | Mg 0.96    |            |
|    |                |            | Mg 0.68       |            |            |
|    | Etoazole       | Cu 53.46   | Cu 19.51      | Cu 20.90   | Cu 5.56    |
|    |                | C 21.04    | O 35.96       | C 43.53    | O 40.69    |
|    |                | O 19.35    | C 28.73       | O 30.04    | C 43.30    |
|    |                | Mg 3.51    | Na 5.55       | Mg 3.59    | Na 4.37    |
|    |                | Ca 1.52    | Mg 3.06       | Ca 0.94    | Mg 2.28    |
|    |                | Si 1.12    | Cl 3.03       | Si 0.99    | Cl 1.54    |
|    |                |            | Ca 1.89       | Ca 0.85    | Si 0.99    |
|    |                |            | Si 1.53       | S 0.41     |            |
|    |                |            | S 0.73        |            |            |
|    | Fipronil       | Cu 51.42** | Cu 52.23**    | Cu 27.72** | Cu 29.23** |
|    |                | Ta 23.08   | Ta 22.78      | Ta 4.37    | Ta 4.48    |
|    |                | C 18.73    | C 16.67       | C 53.41    | C 49.36    |
|    |                | O 6.77     | O 7.15        | O 14.50    | O 15.89    |
|    |                |            | Ca 1.17       | Ca 1.04    |            |
| Zn | Flufenoxuron   | Zn 36.56   | Zn 45.84      | Zn 15.81   | Zn 24.45   |
|    |                | O 38.81    | O 27.89       | O 68.60    | O 60.78    |
|    |                | Re 19.26   | Re 22.65      | Re 2.93    | Re 4.24    |
|    |                | C 5.38     | C 3.62        | C 12.66    | C 10.52    |
|    | Etoazole       | Zn 33.17   | Zn 44.50      | Zn 13.19   | Zn 22.72   |
|    |                | O 42.58    | O 27.43       | O 69.19    | O 57.24    |
|    |                | Re 16.83   | Re 21.88      | Re 2.35    | Re 3.92    |
|    |                | C 6.89     | C 5.63        | C 14.92    | C 15.65    |
|    |                | Ca 0.53    | Ca 0.55       | Ca 0.34    | Ca 0.46    |
|    | Fipronil       | Zn 44.24   | Zn 45.57      | Zn 19.11   | Zn 21.33   |
|    |                | C 23.23    | C 22.00       | C 54.63    | C 3.62     |
|    |                | Re 19.30   | C 21.48       | Re 2.93    | C 54.73    |
|    |                | O 13.22    | O 10.40       | O 23.34    | O 19.89    |
|    |                |            | K 0.56        | K 0.43     |            |

\* : the biggest difference \*\* : the smallest difference

성분 검출시의 조성비를 나타낸 것이다. 이 경우 Fe-Flufenoxuron은 Norm. C에서 57.18(wt.%), Atom. C에서 62.8(at.%)과 같이 조성비 변화가 매우 커 부식에 의한 영향이 상대적으로 크다고 해석할 수 있다.

#### 4.2 식물표피의 부식 변화

Fig. 8은 Common Ivy와 Evergreen Spindle 2종의 식물 표피를 광학현미경으로 관찰하여 부식에 의한 영향을 나타낸 것이다. Common Ivy에 Flufenoxuron을 노출시킨 표피의 경우 비노출 대조군과 비교하였을 때, 농

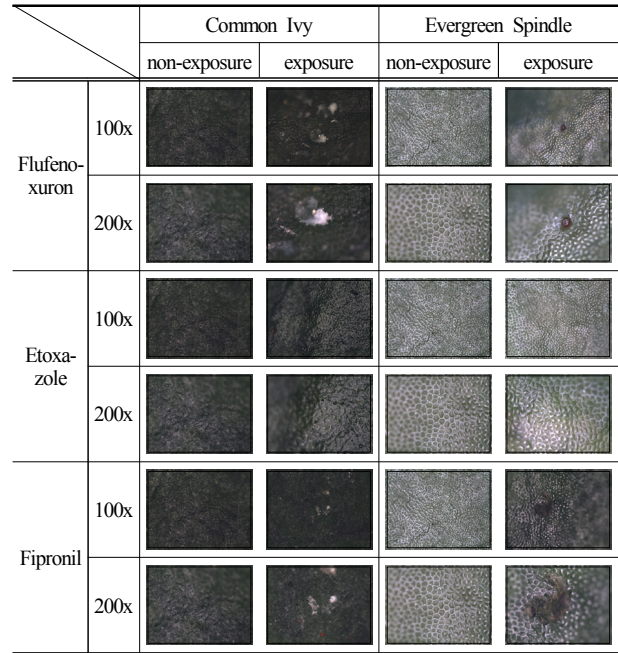


Fig. 8. Optical microscope images of plant epidermis.

약 성분이 표피에 침투하지 못하고 백색 결정이 생긴 것을 확인할 수 있다. 그러나 Etoazole의 경우는 농약 성분이 표피로부터 침투·흡수되어 표피상 잔류 결정들이 사라진 것을 볼 수 있다. Fipronil의 경우 백색 결정과 붉은색 반점이 관찰됨으로서 식물 표피에 영향이 가장 크게 작용한 것으로 볼 수 있다.

이와는 달리 Evergreen Spindle의 경우 Flufenoxuron을 노출시켰을 때 표피에 구형의 붉은 반점이 생긴 것을 확인할 수 있다. Etoazole의 경우 표피 주위에 크게 달라진 것은 없으나 약간의 변색이, 그리고 Fipronil의 경우 표피에 변질이 생긴 것을 육안으로 확인할 수 있었다. 종합적으로 식물표피에 대한 부식은 Fipronil 성분이 들어간 경우 반점 또는 변색 등이 생성됨으로서 직·간접적인 영향이 크다고 할 수 있다.

#### 5. 결론

최근 안전 불감증 사례로 이슈화된 살충제 계란 사건을 계기로 유해 독성 성분의 무분별한 유통과 안전 검증 체계에 대한 문제점이 광범위하게 지적되고 있다. 본 연구에서는 관련 사례들의 심각성 인식을 위한 선행연구 차원에서 주요 살충제(Flufenoxuron, Etoazole, Fipronil) 성분이 함유된 농약제품이 금속(Fe, Cu, Zn)에 노출되었을 때의 금속 부식 특성과 식물(Common Ivy, Evergreen spindle)에 노출되었을 때의 표피에 작용하는 영향을 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

독성 성분인 Flufenoxuron, Etoxazole, Fipronil이 Fe, Cu, Zn의 표면에 노출되었을 경우 녹과 같은 부식이 급속도로 진전되는 것을 육안으로도 확인할 수 있었다. SEM을 통해 미세 관찰한 결과 Fe, Cu, Zn 표면에 결정, 균열, 돌출 형상의 다양한 부식 형태가 존재하며, 이것이 전면 부식과 국부 부식을 형성하는 것을 알 수 있었다. EDS 분석 결과 Fe-Fipronil에서 최소 3종의 원소가, 그리고 Cu-Etoxazole에서 최대 9종의 원소가 검출되었다. 또한, Fe-Flufenoxuron에서 가장 큰 조성비 변화에 의한 부식이 발생하였다. 그리고 살충제 성분의 함량은 거의 대부분 1wt% 미만이었으나 Cu-Flufenoxuron의 경우 Ta이 7.2% (at.%)로 최대치를 나타내었다.

식물 노출 실험 결과, 살충제에 함유된 Flufenoxuron, Etoxazole, Fipronil의 흡수 또는 흡착으로 인한 식물 표피의 변색과 침착이 확인되었다. 또한, 표피 주위에 결정체와 붉은 반점이 생긴 것을 확인하였다. 따라서, 본 연구를 통하여 살충제 성분이 함유된 농약의 무분별한 사용은 대상물의 부식에 심각한 영향을 주어 농약에 함유된 성분의 유해성 정보를 사용자에게 제공하고, 그 사용 범위에 대한 정확한 가이드라인 제시가 필요하다.

## References

- 1) TVchosun, "Insecticide Egg Toxicity, Sanitary Pads, Radon Beds... Betrayal of Authentication System", 2018.05.28.
- 2) S. K. Kim, "Reviewing the Korean Episodes of Environmental Chemicals in Summer 2017", The Korean Journal of Public Health, pp. 3-12, 2017.
- 3) Y. S. Yi, I. B. Kim and W. K. Ko, "A Study on the Concentration Variations of VOCs and Formaldehyde on the Type of Interior Materials of New Vehicles by Simulation Program", J. Korean Soc. Saf., Vol. 27, No. 3, pp. 89-95, 2012.
- 4) D. H. Kim, Y. G. Kang and Y. J. Kang, "Volatile Organic Compounds(VOCs) Sensing Properties of Thin Films Based on Copper Phthalocyanine and Dilithium phthalocyanine Compounds", J Korean Soc. Saf, Vol. 28, No. 2, pp. 37-41, 2013.
- 5) SBS News, "First-class Carcinogen Radon in Famous Beds...Our Bed is?", 2018.05.04.
- 6) H. H. Park et al., "Assesment of Indoor Radon Gas Concentration Change of College", Journal of Radiological Science and Technology, Vol. 40, No. 1, pp. 127-134, 2017.
- 7) Pesticides and Health, "Toxic Information of Pesticides", 2012.
- 8) Hantap Eng., "Corrosion and Anticorrosion of Metals", 2006.
- 9) KS D ISO 7383, General Requirements of Corrosion in Artificial Atmosphere, Korean Agency for Technology and Standards.
- 10) Y. G. Kang and J. H. Kim, "Preparation and Properties of Rust-Removing Polymer Gel", J. Korean Soc. Saf., Vol. 19, No. 2, pp 41-46, 2004.
- 11) TRC Canada, Ingredients and MSDS of Flufenoxuron, Etoxazole, Fipronil, 2011.