Research Article

Open Access

시설재배지에서 토양처리농약 Cadusafos, Ethoprophos와 Probenazole 입제 처리 후 휘산 양상과 농작업자 노출

박병준, 이지호*

농촌진흥청 국립농업과학원

Worker Exposure and Volatilization Pattern of Cadusafos, Ethoprophos and Probenazole after Applying Granular Type Formulation on Soil in Greenhouse

Byung-Jun Park and Ji-Ho Lee* (Chemical safety Division, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Suwon 441-707, Korea)

Received: 30 March 2011 / Accepted: 15 May 2011

© The Korean Society of Environmental Agriculture

Abstract

BACKGROUND: This study carried out to fate of pesticide and investigate worker exposure of pesticide in air after applying granular type pesticide formulation on soil in greenhouse for preventing farmer's pesticide intoxication.

METHODS AND RESULTS: The recovery of pesticide, cadusafos, ethoprophos and probenazole on absorbent in air were ranged 80.9~121.1% in charcoal and 90.6~99.0% in XAD-4, respectively. Emission rate of in lysimeter was higher 3~5 times than that of pesticides from topsoil not added water at 35°C plot after applying a mixture of granular formulation and soil. The ethoprophos concentration in air, 50 cm high from soil surface at greenhouse, was reached the highest 186.4 µg/m³ within 13 hours and were ranged 17.8~186.4 µg/m³ during 46 hours after applying granular formulation at dose rate 150 g a.i./245 m². The cadusafos concentration in air at greenhouse was reached the highest 37.3 µg/m³ within 39 hours and were ranged 10.0~ 37.3 µg/m³ during 46 hours after applying granular formulation at dose rate 180 g a.i./245 m². The probenazole concentration in air at greenhouse was reached the highest 1.45 µg/m³ within 37 hours and were ranged 0.23~1.45 µg/m³

during 46 hours after applying granular formulation at dose rate 144 g a.i./245 m².

CONCLUSION(s): The result of the reentry interval study demonstrated that reentry intervals for ethoprophos and cadusafos are longer than 48 hours.

Key Words: Greenhouse, Pesticide, Volatilization, Worker exposure

서 론

농식품안전성과 더불어 농작업자에 대한 농약의 안전성에 대한 관심 증가되고 있다. 선진국에서는 농약살포자와 살포한 농장이나 온실에서 작업하는 농작업자에 대한 위해성을 평가하여 안전성이 인정되는 농약에 한해 등록되도록 하고 있다(Woodrow *et al.*, 2001). 미국 EPA에서는 농작업자 보호를 위해서 Worker Protection Standard (WPS)을 만들어 농약의 재출입기간(Restricted-Entry Intervals, REIs), 보호장비, 응급처치 요령 등을 대학교와 연계하여 농민들에게 교육시키고 있다(Seiber *et al.*, 1989; Baker *et al.*, 1996; Woodrow *et al.*, 1997). EU에서는 농약에 대한 농작업자 노출량을 산정하기 위해 예측모델을 사용하며 영국(UK-POEM)과 독일 모델이 있다. 이들 모델들은 농작업형태, 제형, 농약살포 기기 등을 이용해 노출량을 예측한다(Ross *et al.*, 1997; Aden *et al.*, 2000).

농작업자에 대한 농약의 노출은 농약살포할 때와 살포 후

*교신저자(Corresponding author):

Tel: +82-31-290-0527 Fax: +82-31-290-0505

E-mail: jhlee76@rda.go.kr

재출입에 의해서 피부노출과 호흡에 의한 흡입노출이 대부분이다(Ramsey *et al.*, 1984). 농촌진흥청이 지난 2006년 전국의 농민 천 2백여명을 대상으로 농약중독에 대해 설문조사한 결과 심하게 지친다는 응답이 전체의 42.8%, 두통과 현기증이 나타난다는 응답이 36.6%, 구토증세가 나타난다는 응답이 19.8%로 나타났다. 농약중독을 예방하기 위해서는 농가 특성에 맞는 안전장비를 갖추고 농작업을 수행해야 한다. 2001년 국립농업과학원에서 조사에 의하면 농약 살포시 주로 착용하는 안전장비는 모자(79.3%), 일반마스크(69.9%), 장화(68.8%), 방제복 하의(62.1%), 긴팔 상의(58.5%) 순이었으나, 예방효과가 큰 방진마스크와 방제모·방제복의 착용율은 상대적으로 적게 착용하고 작업하는 것으로 보고되고 있다.

특히 우리나라는 시설하우스 재배면적이 2006년에 98,857 ha이며 단위면적당 농약사용량 12.6 kg/ha 수준으로 세계최고이다. 따라서 시설재배지내의 밀폐공간에서 토양처리농약의 살포 후 작물이식과 파종 등 많은 농작업으로 작업자의 농약중독 우려가 상존하므로 농약중독예방 방지를 위해 살포농약의 휘산양상과 농작업자 노출량 산정 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

시험농약

국내시설하우스에서 가장 많이 사용하고 있는 토양처리 살충제 ethoprophos, cadusafos, 살균제 probenazole에 대해서 실험을 수행하였다. 뿌리혹선충을 방제하기 위하여 수박, 들깨, 감자재배에 등록되어 사용되는 cadusafos, 뿌리혹선충과 거세미나방을 방제하며 고추, 감자에 등록되어 있는 ethoprophos, 살균제로 무름병, 세균성점무늬병을 방제하기 위하여 등록된 probenazole의 이화학적 특성은 Table 1과 같다.

공기 중 시험농약 분석방법

공기중 잔류되어 있는 시험농약을 검출을 위해 ISO 9001-2000에 등록된 XAD-4가 충전되어 있는 지름(외경) 8 mm 길이 150 mm의 tube(SK, USA)와 ISO 9001에 등록된 charcoal이 충전된 지름(외경) 8 mm 길이 1,150 mm의 tube(SK, USA)를 사용하였다. 농약포집 tube와 흡입 펌프를 연결하여 농약을 살포한 후 일정 시간 공기를 통과시켜 공기 중 농약을 포집한다. 이때 흡입시의 공기의 유속은 100 mL/min 이고 포집시간은 1 tube 당 2~3시간 측정하였다. 농약 포집

Table 1. Physicochemical properties of pesticides

Pesticide	Molecular weight	Vapor pressure	Amount of treatment (kg/10a)
Cadusafos	270.3922	120 mPa(25℃)	6
Ethoprophos	242.3390	78 mPa(25℃)	6-12
Probenazole	223.2480	0.133 mPa(20℃)	9

이 끝난 filter와, 고체 흡착제의 경우는 유리판을 절단하여 acetone과 ethyl acetate 용매로 추출하여 기기분석 하였다(Park *et al.*, 2005).

공기중에 잔류된 농약성분의 흡착효율 확인시험을 위해 acetone에 용해된 일정농도의 표준품을 100 mL 가지달린 삼각플라스크에 spiking하여 amberite XAD-4 tube와 charcoal tube를 연결하여 펌프로 흡입하여 회수율을 구하였다. 측정기간 동안 삼각플라스크를 60℃ 이상에서 유속 100 mL/min으로 2시간 동안 진공펌프를 이용 흡입시킨 후 흡착제에 흡착된 농약성분을 ethyl acetate로 추출하여 흡착제간의 흡착효율과 회수율을 조사하였다. 흡착효율은 다음과 같이 계산하였다.

Amberite XAD, charcoal의 흡착효율(%) =

$$\frac{(XAD, \text{charcoal에 검출된 양})}{(\text{최초 spiked된 양}) - (\text{삼각플라스크에 남아있는 양})} \times 100$$

Amberite XAD-4, charcoal에 흡착된 잔류농약 추출

공기를 통과시킨 XAD-4와 charcoal tube를 유리 cutting 하여 15 mL vial에 넣고 acetone 5 mL를 가하여 shaker에서 10분간 격렬하게 진탕 한 후 1시간 정치시키고 상정액을 GLC-ECD와 GLC-NPD로 분석하였다.

Lysimeter 이용 온도, 습도에 따른 살포농약의 휘산과 잔류성

시험농약의 온도와 수분함량에 따른 휘산성을 실험하기 위하여 스테인레스 column (12 i.d. 70 cm)이용을 사용하여 토양을 충전한 후 상층부분 20 cm에 시험농약을 혼화처리하여 온도 25℃, 35℃와 수분 조건별 농약 휘산양상 조사를 조사하였다(Rudel *et al.*, 1989). Lysimeter 상층 20 cm의 토

Fig. 1. Establish of experiment facility for pesticide capture in air.

양 무게는 1,811 g으로 ethoprophos 16.3 mg (a.i.)과 cadusafos 5.45 mg (a.i.), probenazole 9.8 mg (a.i.)을 처리하였다. 공기 중 농약을 측정할 수 있는 측정장비 시스템을 제조하였고, 측정장비의 시간과 유량을 제어할 수 있게 마이크로 로거(Campbell Micro logger)를 사용하였다(Fig. 1). 수분조건에서 농약의 휘산 양상을 조사하기 위해서 lysimeter의 토양표면에 55 mL/day로 주사기를 이용하여 수분을 첨가하였다.

온도에 따른 토양 중 시험농약의 잔류성 시험

토양 중 시험농약의 잔류성을 측정하기 위해서 25 mL의 vial에 시험농약 표준품과 혼합된 토양 10 g을 넣고 25°C, 35°C 항온 chamber에서 정치하였다. 시료분석은 2, 6, 16, 22일 간격으로 sampling하여 vial에 직접 10 mL acetone을 첨가한 후에 30분간 rotary shaker로 250 rpm의 속도로 진탕하여 2시간 정치시킨 후 상정액을 gas chromatograph로 정량분석 하였다. 토양에서의 회수율 실험은 10 g의 토양에 각각 acetone에 용해되어 있는 1, 3.2, 10, 100 µg의 농약을 첨가한 후 acetone을 날려 보내고 상기와 동일한 방법으로 수행하였다.

시설재배지에서 살포농약의 이동성 측정

시설하우스에서 농약살포 후 휘산양상을 조사하기 위해서 충남 청양군 청남면 대흥리 비닐하우스 (48 m 5.1 m = 245 m²)에서 토양을 정지한 후 작물 정식전 토양처리농약 ethoprophos 입제 150 g (a.i.), cadusafos 입제 180 g (a.i.), probenazole 입제 144 g (a.i.)을 처리하고 공기중의 잔류농약을 측정하였다. 측정조건은 amberite XAD-4 tube와 charcoal tube를 연결하고 유속 200 mL/min으로 흡입 진공펌프를 이용하여 공기를 통과시켰으며 2시간씩 연속하여 5일간 측정하였다. 추출방법은 위의 XAD-4와 charcoal 추출방법과 동일하게 수행하였다(Fig. 1).

결과 및 고찰

시험농약의 흡착제별 회수율

공기 중 시험농약의 흡착력을 확인하기 위하여 charcoal, XAD-4를 선택하여 회수율을 조사한 결과 Table 2와 같으며

Table 2. Recovery(%) of pesticides in air different absorbents

Pesticide	Absorbent	Recovery(%)
Cadusafos	Charcoal	80.9
	XAD-4	98.4
Ethoprophos	Charcoal	102.2
	XAD-4	90.6
Probenazole	Charcoal	121.1
	XAD-4	99.0

ethoprophos, probenazole 농약성분은 XAD-4 보다 charcoal이 97.2~121.1%로 더 효율성이 좋았으며 cadusafos는 charcoal 80.9% 보다 XAD-4가 98.4%로 효율이 더 좋게 나타났다.

Lysimeter를 이용한 작물재배전 토양처리제농약의 휘산량

온도와 수분함량에 따른 휘산성을 구명하고자 스테인레스 column (12 70 cm)이용을 이용하여 토양을 충전한 후 상층부분 20 cm에 시험농약을 혼합 처리하여 온도 25°C, 35°C와 수분 조건별로 휘산양상을 조사한 결과 Fig. 2와 같다. 25°C 항온조건에서 16.3 mg (a.i.)을 처리한 ethoprophos의 휘산량은 초기 12시간동안 0.20 ng이었으며, 0.08~0.65 ng/(12시간) 수준으로 휘산되었다. 반면 35°C 항온조건에서 ethoprophos의 휘산량은 초기 12시간 동안 0.76 ng이었으며, 0.60~1.14 ng/(12시간) 수준으로 휘산되었으며 25°C 조건에서 보다 약 2~3배 높은 수준으로 휘산되었다. 35°C 수분처리 lysimeter의 휘산은 ethoprophos의 휘산량은 초기 12시간동안 0.93 ng이었으며, 2.23~4.40 ng/(12시간) 수준으로 휘산되었으며 35°C 조건에서 보다 약 3~4배 높은 수준으로 휘산되었다.

항온 25°C에서 5.45 mg (a.i.)을 처리한 cadusafos의 휘산량은 초기 12시간 동안 0.01 ng이었으며, 0.05~0.19 ng/(12시간) 수준으로 휘산되었다. 반면 35°C 항온조건에서 cadusafos의 휘산량은 초기 12시간 동안 0.28 ng이었으며, 0.12~0.15 ng/12시간 수준으로 휘산되었다. 온도 35°C에서 수분처리 lysimeter의 휘산은 cadusafos의 휘산량은 초기 12시간동안 1.01 ng이었으며, 1.24~2.01 ng/12시간 수준으로 휘산되었으며 35°C 조건에서 보다 약 10배 높은 수준으로 휘산되었다. Probenazole은 25°C 조건에서 0.03~0.17 ng, 35°C 조건에서는 0.01~0.03 ng이었으며 35°C 수분이 첨가된 처리구에서도 0.01~0.02 ng 수준으로 휘산되어 온도와 수분의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다. 이는 증기압이 0.133 mPa (20°C)수준으로 ethoprophos 78 mPa (25°C), cadusafos 120 mPa (25°C)보다 훨씬 낮기 때문이다. 또한 높은 온도조건으로 수분이 첨가된 처리구에서 휘산이 잘되었는데 이는 수분이 증발될 때 농약성분도 같이 휘산되기 때문인 것으로 생각된다.

토양 중 온도조건에 따른 시험농약의 잔류성

온도조건에 따라 시험농약의 토양 잔류성을 조사하기 위하여 시험한 결과 ethoprophos는 25°C에서 반감기가 3.4일 ($y = 5.726 e^{-0.204x}$, $r^2 = 0.8817$) 수준이었고, cadusafos는 5.8일($y = 1.3243 e^{-0.118x}$, $r^2 = 0.8531$), probenazole은 1.2일($y = 2.5781 e^{-0.601x}$, $r^2 = 0.8437$) 수준이었다. Ethoprophos는 35°C에서 반감기가 2.7일($y = 5.5495 e^{-0.254x}$, $r^2 = 0.9356$) 수준이었고, cadusafos는 5.0일($y = 1.3477 e^{-0.138x}$, $r^2 = 0.9469$), probenazole은 1.2일($y = 1.3667 e^{-0.564x}$, $r^2 = 0.8817$) 수준으로 온도에 의한 토양 중 잔류성은 시험토양 모두 분해속도에는 차이가 없는 것으로 나타났다(Fig 3).

Fig. 2. Volatilization of pesticides dependence on soil moisture and temperature using lysimeter.

Fig. 3. Degradation pattern of pesticides dependence in soil temperature.

시설포장조건에서 토양처리제 농약의 휘산양상

시설재배하우스에서 정식전 토양훈화처리제 농약인 ethoprophos입제(150 g.a.i.), cadusafos입제(180 g.a.i.), fosthia-zate입제(80 g.a.i.), probenazole입제(144 g.a.i.)을 처리한 후 휘산된 공기중의 잔류농약을 측정하였다(Fig. 5~7). Ethoprophos는 초기에 3시간 동안 23.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 공기중 농도를 보였으며 약제 처리 후 13시간에는 186.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 최대 공기중 잔류량을 보였다. 처리 후 46시간 동안 ethoprophos

의 공기중 농도범위는 17.8~186.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 공기중 농도를 나타냈다. 시설재배 하우스에 작물을 정식 할 수 있는 양의 수분을 공급한 후 ethoprophos의 공기중 농도는 처음 20분 동안 환기한 후 3시간 동안의 하우스내의 공기중 잔류량은 56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 수준으로 잔류되었고 수분공급 후 47시간째에는 239.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타냈다. 수분공급 후 ethoprophos의 공기 중 잔류량은 13.9~239.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위 수준으로 공기 중에 잔류되었다. Cadusafos는 초기에 3시간 동안 20.2

Fig. 4. Volatilization of pesticides dependence on soil moisture and temperature in green house.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 공기중 농도를 보였으며 약제 처리 후 39시간에는 $37.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 최대 공기중 잔류량을 보였다. 처리 후 46 시간 동안 cadusafos의 공기중 농도는 $10.0\sim 37.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타냈다. 시설재배 하우스에 작물을 정식할 수 있는 양의 수분을 공급한 후 cadusafos의 공기중 농도는 처음 20분 동안 환기한 후 3시간 동안의 하우스내의 공기중 잔류량은 $9.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 수준으로 잔류되었고 수분공급 후 47시간째에는 $24.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타냈다. 수분공급 후 cadusafos의 공기 중 잔류량은 $5.4\sim 24.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위로 공기 중에 잔류되었다. Probenazole는 초기에 5시간 동안 $0.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 공기중 농도를 보였으며 약제 처리 후 37시간에는 $1.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 최대 잔류량을 보였다. 처리 후 46시간 동안 probenazole의 공기중 농도는 $0.23\sim 1.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타냈다. 시설재배 하우스에 작물을 정식 할 수 있는 양의 수분을 공급한 후 probenazole의 공기중 농도는 처음 20분 동안 환기한 후 5시간 동안의 하우스내의 공기중 잔류량은 $0.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 수준으로 잔류되었고 수분공급 후 45시간째에는 $0.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타냈다. 수분공급 후 probenazole의 공기 중 잔류량은 $0.58\sim 0.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위로 공기 중에 잔류되었다. 토양처리제농약을 살포한 후 시설하우스내의 공기중 농약 잔류량은 증기압이 높은 이화학적 특성을 가진 ethoprophos > cadusafos > probenazole 순으로 휘산이 잘되었으며 수분을 첨가하였을 때 ethoprophos는 휘산이 더 잘되는 것으로 나타났다. 참고로 하우스내에서 농약의 공기중 작업자 허용기준(OEL : Occupational Exposure Limits)은 chlorpyrifos의 경우 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정되어 있다. 약제처리 후 하우스내 공기중 농약성분의 최대잔류량은 13~39시간 사이에 최대잔류가 되기 때문에 농작업에게 농약의 노출을 예방하기 위해서는 적어도 1~2일은 출입과 농작업을 피해야 될 것으로 사료되며 농작업시 밀폐된 조건에서 장기간작업은 금해야 되며 반드시 환기조건에서 작업을 수행해야 될 것으로 생각된다. 또한 농약성분의 이화학적 특성과 독성정도에 따라 각 성분별로 재출입 기간을 설정해야 될 것으로 생각된다.

요 약

시설재배지내의 밀폐공간에서 토양처리농약의 살포 후 농작업으로 작업자의 농약중독 우려가 상존하므로 농약중독 예방 방지를 위해 살포농약의 휘산양상과 농작업자 노출량 산정 연구를 수행하였다. 흡착제를 이용한 공기 중 ethoprophos, cardusafos, probenazole의 회수율은 각각 charcoal 흡착제 80.9~121.1%, XAD-4 흡착제가 90.6~99.0% 수준으로 양호하였다. lysimeter에 토양을 혼화처리 한 후 온도별 농약의 휘산은 온도가 높을수록 휘산이 잘되었으며, 특히 수분이 존재 하는 35°C 조건에서는 ethoprophos의 경우 3~5배 휘산량이 증가하였다. 면적 245 m^2 시설하우스 재배포장에서 ethoprophos 입제를 150 g (a.i.) 토양과 혼화처리하고 지면으로부터 50 cm 상층에서 처리 46시간까지 토양처리제인 ethoprophos의 휘산량은 $17.8\sim 186.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 동일조

건에서 cadusafos 180 g a.i./ 245 m^2 약량을 처리했을 때 처리 39시간째에 최고 농도를 보였으며 46시간까지 공기중 농도는 $10.0\sim 37.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. Probenazole은 144 g a.i./ 245 m^2 약량을 처리했을 때 처리 37시간째에 최고 농도를 보였으며 46시간까지의 공기중 농도는 $0.23\sim 1.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 수준이었다. 약제처리 후 하우스내 공기중 농약성분의 최대잔류량은 13~39시간 사이에 최대잔류가 되었고 토양처리농약인 ethoprophos 입제와 cadusafos 입제는 휘산성이 높음으로 농작업자 재출입 기간은 살포 후 48시간 이후로 설정해야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호: pj006355)의 지원에 의해 이루어진 것임.

참고문헌

- Aden, K., Dieckkruger, B., 2000. Modeling pesticide dynamics of four different sites using the model system SIMULAT. *Agri. Water Manag.* 44, 337-355.
- Baker, L. W., Fitzell, D. L., 1996. Ambient air concentration of pesticides in califonia. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1365-1368.
- Biljana, R.P., Vodeb, L.B., 2002. Determination of dazomet in basamid granulat using reversed phase HPLC, CCACAA. 75, 225-234.
- Seiber, J., N., McChesney, M. M., Woodrow, J. E., 1989. Airborne residues resulting from use of methyl parathion, molinate and thiobencarb on rice in the sacramento valley, California. USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 577-588.
- Ramsey, J.R., Andersen, M. E., 1984. A physiologically based description of the inhalation pharmacokinetics of styrene in rats and humans, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 73, 159-175
- Ross J. H., Dong, M. H., 1997. The use of probabilistic modeling to determine Reentry intervals, Operator exposure and agrochemicals. The Lensbury conference centre Teddington, Middlesex, UK
- Park, B. J., Choi, J. H., Kim, C. S., Im, G. J., Oh, B. Y. Shim, J. H., 2005. Volatilization of molinate in paddy rice ecosystem and its concentration in air causing phytotoxicity to chili pepper, *Korean J. Pesti. Sci.* 9, 70-80.
- Rudel, H., Schmidt, S., Kordel, W., Klein, W., 1993. Degradation of pesticide in soil-comparison of laboratory experiments in a biometer system and outdoor lysimeter experiments. *Sci. the Total Environ.*

-
- 132, 181-200.
- Woodrow, J. E., Seiber, J. N., 1997. Correlation techniques for estimating pesticide volatilization flux and downwind concentrations, *Environ. Sci. Technol.* 31, 523-529.
- Woodrow, J. E., Seiber, J. N., Dary, C., 2001. Predicting pesticide emission and downwind concentrations using correlation with estimated vapor pressures. *J. Agric. Food Chem.* 49, 3841-3846.
-