

Research Article



CrossMark

Open Access

토양잔류 농약의 무 흡수양상 및 토양 안전관리기준 설정

황정인, 곽세연, 이상협, 강민수, 류준상, 강자군, 정혜현, 홍성현, 김장억*

경북대학교 응용생명과학부

Establishment of Safe Management Guideline Based on Uptake Pattern of Pesticide Residue from Soil by Radish

Jeong-In Hwang, Se-Yeon Kwak, Sang-Hyeob Lee, Min-Su Kang, Jun-Sang Ryu, Ja-Gun Kang, Hye-Hyeon Jung, Sung-Hyeon Hong and Jang-Eok Kim* (School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea)

Received: 28 October 2016 / Revised: 7 November 2016 / Accepted: 10 November 2016

Copyright © 2016 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Jang-Eok Kim

<http://orcid.org/0000-0003-1412-9393>

Abstract

BACKGROUND: Uptake patterns of α -, β -isomers and sulfate metabolite of endosulfan (ED) by radishes grown in treated soils with ED concentrations of 2 and 10 mg/kg were investigated to establish soil management guidelines for ensuring the safety of radishes from ED residues.

METHODS AND RESULTS: All samples of soils and radish plants separated into shoot and root parts were analyzed for ED residues using a gas-chromatography mass spectrophotometer, and the results were used to calculate the bioconcentration factor (BCF), indicating the ratio of ED concentrations between radishes and soils. During the experimental period, uptake and distribution rates of ED-sulfate in radishes were the highest, followed by α - and β -ED. The BCF values to initial ED concentrations in soils were greater for root parts (0.0077 to 0.2345) than for shoot parts (0.0002 to 0.0429) and used to obtain regression equations by time. Long-term BCFs estimated by the obtained equations (R^2 of 0.86 to 1.00) were evaluated with the maximum residue limit (0.1 mg/kg) of ED for radishes,

in order to suggest safe management guidelines of ED for radish-cultivating soils.

CONCLUSION: Suggested guidelines showed the significant dependency on duration for radish cultivation and exposed concentration of ED in soil.

Key words: Bioconcentration factor, Endosulfan, Plant uptake, Radish, Soil management guideline

서론

작물에 살포 후 토양환경에 유입된 농약 잔류물의 일부는 후에 재배되는 작물의 뿌리를 통해 흡수될 수 있다(Hwang *et al.*, 2014a). 토양 내 수분과 함께 작물로 흡수된 농약은 물관부를 따라 작물체 전역으로 이행될 수 있으나, 오이와 같은 과채류의 경우 물관부를 통한 가식부로의 장거리 이동은 어려운 것으로 보고되고 있다(Hwang *et al.*, 2014b). 또한 몇몇 연구결과들에 따르면 토양으로부터 흡수된 농약의 대부분은 작물의 뿌리에 잔류하는 것으로 보고되며(Esteve-Turrillas *et al.*, 2005; Hwang *et al.*, 2014b; 2015), 이러한 결과들은 근채류 작물들이 토양잔류 농약의 흡수에 의한 안전성 문제에 가장 취약할 수 있음을 보여준다.

무는 토양과 밀접히 재배되는 근채류 작물로서 우리나라에서는 지하부(뿌리)와 지상부(무청) 둘 다를 가식부로 하는 다소비 채소이다. 무는 재배기간 중 비대성장을 하기 때문에 수확시기에 따라 농약의 흡수 정도가 다를 수 있고 증체와 합

*Corresponding author: Jang-Eok Kim

Phone: +82-53-950-5720; Fax: +82-53-953-7233;

E-mail: jekim@knu.ac.kr

계 그 농도가 희석될 수도 있으므로 무의 수확시기별 흡수양상을 평가할 필요가 있다. 또한 무 뿌리로 흡수된 농약의 지상부로의 이행에 대한 연구가 부족하고 무청으로 소비되는 지상부에서 잔류성 문제가 야기될 수 있으므로 흡수된 농약의 무 부위별 분포양상을 조사할 필요가 있다.

현재 우리나라는 농산물 중 잔류농약 안전성 확보를 위하여 농약 잔류허용기준(maximum residue limits, MRL)을 설정하여 관리하고 있지만, 이 기준은 재배지 토양 중 잔류하는 농약의 작물흡수 가능성은 고려하지 않는다. 생물농축계수(bioconcentration factor, BCF)는 토양 중 잔류하는 농약의 작물 흡수이행능을 평가하기 위해 오래 전부터 사용되어 왔으며(Arnot and Gobas, 2006), 미국, 영국, 네덜란드와 같은 나라에서는 토양잔류 농약의 작물흡수 규모를 예측하고 안전관리기준을 설정하기 위해 BCF에 근거한 경험적인 수확 모델식을 개발하여 사용하고 있다(EPA, 1992; RIVM, 2001; EA, 2008). 하지만 이러한 모델식들은 실제 적용성이 매우 낮은 것으로 보고되고 있다.

유기염소계 살충제 endosulfan (ED)은 잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants)로 분류되어 인도와 중국을 제외한 대부분의 나라에서 사용이 금지되었다(Kataoka and Takagi, 2013). 우리나라에서도 2011년 이후부터 ED 사용을 금지하였지만, 2007-2011년 사이 ED의 생산 및 출하량이 연간 100톤 가량인 것을 감안하면(KCPA, 2009; 2013), 금지 이전 사용된 ED의 잔류물들이 여전히 농업환경에 잔류하고 있을 가능성이 있다. 실제로 2013-2015년까지 조사된 식품의약품안전처 잔류농약 모니터링 결과에 따르면, ED는 부적합 농산물 중 검출빈도가 높은 농약그룹에 속하며(MFDS, 2016), 이러한 결과는 재배지 토양에 잔류하던 ED가 작물체 뿌리를 통해 흡수되었을 가능성을 보여준다.

따라서 이 연구에서는 토양잔류 ED의 근체류 작물로의 흡수양상을 조사하기 위하여 무를 시험작물로 사용하였으며 무의 부위별 잔류분석을 통하여 흡수된 ED 이성질체 및 sulfate 대사체의 시간경과에 따른 분포양상을 평가하였다. 또한 시험결과들로부터 토양-작물 BCF 값을 산출하여 무 재배지 토양 중 ED의 안전관리기준을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

농약 및 시험

Alpha-, β -ED 및 ED-sulfate 표준품들은 Riedel-de Haën® (Deisenhofen, Germany)로부터 순도가 97% 이상인 것을 구입하여 사용하였으며, 흡수이행 시험에 사용된 약제는 지오릭스 35% 유제였다. Acetone, methylene chloride, ethyl acetate 및 *n*-hexane은 Burdick & Jackson Inc. (Muskegon, MI, USA)에서 구입하였으며, florisil (F9127, 60-100 mesh)은 Sigma-aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO, USA)로부터 구입하여 사용하였다. Sodium chloride (EP급)와 sodium sulfate (GR급)는 Junsei Chemical Co. (Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다.

무 흡수이행 시험

무 흡수이행 시험은 경상북도 김천시에 위치한 노지재배 무 포장에서 실시하였으며 사용된 무 종자는 금배평지무로 봄무 품종이었다. 시험 시기는 2016년 3월 28일부터 6월 6일까지였으며 약제 살포일을 0일차로 하여 70일간 시험하였다. 토양 중 ED 처리를 위해 지오릭스 35% 유제 4.6 및 22.9 g을 10 L의 물에 희석하고 압축식 분무기(KS-10-3, Kwang Sung Co., Daegu, Korea)를 이용하여 8×1 m의 토양 표면에 고르게 살포한 후 토양 중 명목상 농도가 각각 2 및 10 mg/kg이 되도록 지표로부터 10 cm까지 잘 균질화하였다. 처리된 토양은 12시간 동안 aging하였으며 각 처리구당 3개의 반복구와 1 m 이상의 완충구를 두었다.

무 과중은 20 cm 간격으로 실시하였으며, 과중 후 토양은 검정색 폴리에틸렌 필름으로 멀칭하였다. 재배기간 중 추가적인 ED 살포는 없었으며 관개수는 스프링클러를 이용하여 일주일 간격으로 0.2 L/min 유속으로 3시간씩 공급하였다. 슈아내기는 농가의 관행적인 방법에 따라 실시하였고, 시험기간 중 대조구는 무를 재배하지 않고 ED만을 처리한 토양 대조구와 ED를 처리하지 않고 무를 재배한 대조구 둘 다를 포함하였다. 시험기간 중 기온은 최저 1.2°C, 최고 31.1°C로 평균 17.4±3.5°C이었으며, 강우량은 70일간 23회에 걸쳐 총 224 mm이었으며 평균 9.7±11.2 mm이었다(http://www.kma.go.kr/).

시료 채취 및 전처리

토양시료는 약제 처리 후 0, 3, 7, 14, 21, 30, 60 및 70일에 표층 0-15 cm 깊이까지 채취하였으며, 채취된 시료는 즉시 실험실로 운반하여 음지에서 풍건한 후 2 mm 체로 체질하였다. 토양시료 중 일부는 농촌진흥청 토양 분석법에 따라 토성분석을 실시하였다(RDA, 2000). 한편, 무 시료는 약제 처리 후 40, 50, 60 및 70일에 뿌리와 잎을 한꺼번에 채취하였으며 지상부와 지하부로 구분하여 길이와 무게를 측정하였다. 무게측정 전, 무의 지하부는 토양 잔류물의 제거를 위해 세척되었고 남아있는 수분은 흡습종이를 이용하여 가볍게 닦아 내었다. 무의 각 부위별 시료는 분쇄기를 이용하여 드라이아이스와 함께 적절한 크기로 균질화하였으며 잔류농약 분석 직전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다.

Endosulfan의 잔류분석

토양 또는 무 부위별 시료 20 g에 acetone을 가하여 토양 시료는 shaking incubator에서 200 rpm으로 30분간 진탕·추출하고 무 시료는 homogenizer로 12,000 rpm에서 3분간 마쇄·추출하였다. 시료 추출액은 여과 후 물과 일정량의 dichloromethane으로 액-액 분배하여 분리된 dichloromethane 층은 감압·농축하였다. 정제는 *n*-hexane과 함께 florisil로 충전된 glass column (16 mm, I.D.)에 일정량의 *n*-hexane으로 용해한 시료 농축물을 부가하고 70 mL *n*-hexane/acetone (80/20, v/v)으로 용출시켜 받아 농축하여 2.0 mL acetone에 재용해한 후 Zebron ZB-SemiVolatiles [30 m

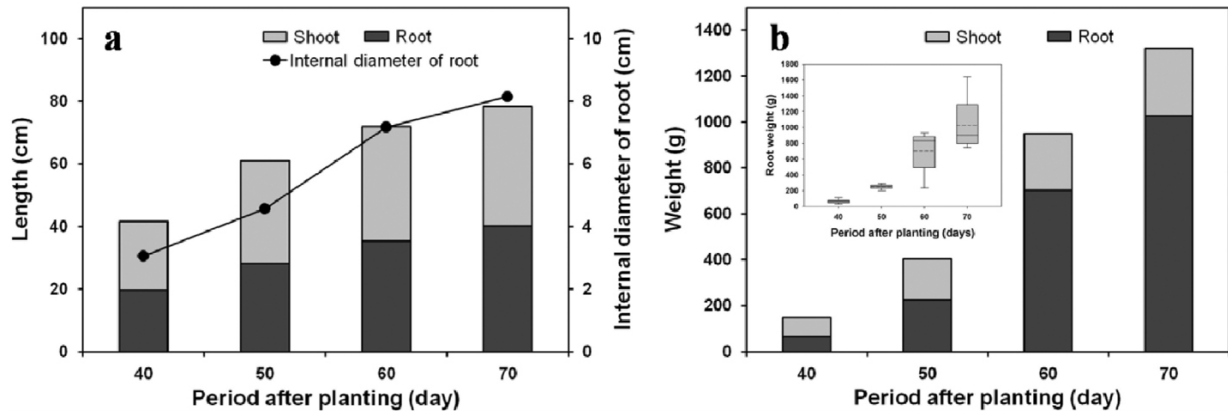


Fig. 1. Length (a) and weight (b) of each compartment of radish plants during the experimental period.

(L)×0.25 mm (I.D.)×0.25 μm (film thickness)] capillary column을 장착한 GC-MS (Shimadzu GC 2010 with GC-MS QP2010 Plus, Kyoto, Japan)로 분석하였다. GC-MS selective ion monitoring (SIM) 분석에 사용된 fragment ion들은 두 가지 이성질체에 대해 241 및 339 m/z, sulfate 대사체에 대해 272 및 387 m/z이었다.

회수율 시험은 각각의 무처리 시료에 ED 각 성분이 0.2 및 1.0 mg/kg이 되도록 처리하여 실시하였다. Matrix matched 검량선은 각각의 무처리 시료를 상기 분석법에 따라 전처리 하고 이 시료에 ED 각 성분이 0.1-10.0 mg/L가 되도록 표준용액을 첨가한 후 기기분석하여 작성하였다. 시험방법에 대한 정량한계(limit of quantitation, LOQ, mg/kg)는 시료 중 농약성분의 최소검출량(maximum detectable amount, MDA, ng)을 이용하여 아래 식에 따라 산출하였으며, total ED 잔류량은 두 이성질체와 대사체의 합으로 평가하였다.

$$\text{LOQ (mg/kg)} = \frac{[\text{MDA (ng)} \times \text{Final sample volume (mL)}]}{[\text{Injection volume (}\mu\text{L)} \times \text{Sample amount (g)}]}$$

토양 중 ED 이성질체의 생물학적 반감기(biological half-life, T)는 first order kinetics에 따라 아래의 식에 의해 계산되었으며 토양 중 ED의 일자별 잔류량 그래프로부터 지수감소식을 유도해냄으로써 감소상수(k)를 산출하였다.

$$T = \frac{\ln(2)}{k}$$

BCF 산출

BCF 값은 토양 중 농약의 초기농도(C_s)에 대한 무로 흡수된 농약의 농도(C_p) 비로써 아래식과 같이 산출되었으며, 산출된 BCF 값을 이용하여 회귀방정식을 얻었다.

$$\text{BCF} = C_p / C_s$$

얻어진 회귀방정식으로부터 무 재배 기간 중 BCF 값들이 예측되었고, 아래식과 같이 무 중 ED의 MRL 값에 예측된

BCF 값을 나누어줌으로써 무 재배 토양 중 ED의 허용농도 ($C_{\text{acceptance}}$)를 산출하였다.

$$C_{\text{acceptance}} = \text{MRL} / \text{BCF}$$

결과 및 고찰

Endosulfan의 잔류분석법

토양 및 무 부위별 시료 중 endosulfan의 잔류분석 방법은 다음과 같이 확립되었다. Matrix-matched 검량법에 따라 GC-MS SIM mode로 분석된 endosulfan 각 성분의 검량선은 상관계수(R^2) 0.99 이상으로 양호한 직선성을 보여주었으며, 각 시료들에 대한 회수율은 83.0-111.7%로 나타나 잔류농약분석 기준인 70-120% 이내를 만족하였다. 기기 분석 시 MDA는 0.1 ng이었으며, 토양 및 무 부위별 시료에 대한 LOQ는 0.01 mg/kg로 동일하였다. 또한 GC-MS로 분석된 각 시료별 크로마토그램에 간섭피크는 존재하지 않았다.

무 생육변화

시험기간 중 무의 생육변화 양상은 Fig. 1에 나타내었다. 무 파종 후 40일부터 70일 사이 지하부의 평균길이는 19.6 cm에서 40.2 cm로 약 20 cm 증가하였으며 지상부의 평균 길이는 21.9 cm에서 38.3 cm로 16 cm 가량 증가하였다. 같은 시기 무의 지하부 직경 역시 3.1 cm에서 8.2 cm로 약 2.6 배 증가하여 이 기간 수확된 무의 길이 변화는 상당하였다. 한편, 파종 후 40-70일 사이 무 지상부의 평균무게는 3.6배 증가하였으며, 지하부 평균무게는 15.8배 증가하여 상당한 무게 증가를 보여주었다. 따라서 무의 활발한 생장과 함께 토양 중 잔류하는 ED가 상당량 뿌리로 흡수될 수 있지만 흡수된 농약의 농도는 무의 무게 증가로 인해 희석될 수 있다.

토양 중 ED 잔류양상

무 재배지 토양의 토성은 유기물 함량이 2.6% 가량 포함된 사질양토였으며(Table 1), 이 토양에 ED를 2 및 10 mg/kg의 명목상 농도가 되도록 처리한 후 각각을 저농도

Table 1. Physicochemical properties of radish-cultivated soils

Cultivated crop	Soil texture	pH (1:5)	Exchangeable cations (cmolc/kg)			OM ^{a)} (g/kg)	EC ^{b)} (dS/m)	Particle distribution (%)		
			K	Ca	Mg			Sand	Silt	Clay
Radish	Sandy loam	5.6±0.0	0.8±0.0	2.3±0.0	0.5±0.0	26.3±2.4	1.7±0.1	87.5±0.7	9.6±0.5	2.9±0.2

^{a)}OM, organic matter; ^{b)}EC, electrical conductivity

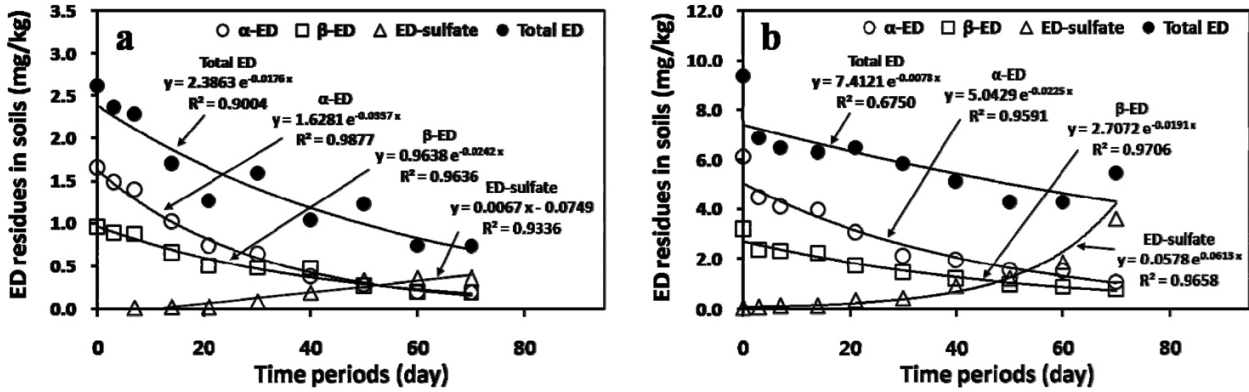


Fig. 2. Time-dependent residue patterns of endosulfan (ED) in soils planted with radishes (a - 2 mg/kg; b - 10 mg/kg).

및 고농도 처리구로 구분하였다. 토양 중 ED의 초기 잔류량은 저농도 처리구에서 2.6 mg/kg, 고농도 처리구에서 9.4 mg/kg로 나타났다.

Fig. 2와 같이, 실험 종료일에 무를 재배한 토양 중 ED 이성질체들의 분해율은 전체 처리구에서 75.9-89.0%로 나타났다. 또한 이성질체들의 분해와 함께 고농도 처리구에서 ED-sulfate의 생성량이 3.6 mg/kg까지 증가하면서, 시험 종료일에 total ED의 농도가 증가하는 경향이 있었다. 저농도 처리구에서 ED-sulfate의 생성량은 시험 종료일에 0.4 mg/kg으로 고농도 처리구에서 보다 9배 낮은 생성량을 나타내었으며 이는 ED 이성질체들의 분해량이 고농도 처리구에서 더 많기 때문인 것으로 생각된다. 저농도 처리구에서 토양 중 α 및 β 이성질체의 분해 반감기는 20.6일 및 28.6일이었으며 total ED의 반감기는 39.4일로 나타났다. 한편, 고농도 처리구 토양에서 분해 반감기는 α-ED에 대해 30.8일, β-ED에 대해 36.6일, total ED에 대해 88.8일로 나타났으며 저농도 처리구에서 보다 분해 반감기가 더 길었다. 이러한 결과와 비슷하게 Hwang 등(2015)은 20 및 40 mg/kg의 ED를 처리한 각각의 토양에 오이를 재배한 후 토양 중 total ED의 분해 반감기를 조사한 결과, 농도가 더 낮은 처리구 토양에서 고농도 처리구 보다 약 2.2배 더 빠른 분해 반감기를 확인하였다.

무를 재배하지 않은 대조구 토양에서 total ED의 분해 반감기는 저농도 처리구에서 49.5일, 고농도 처리구에서 27.4일로 나타나 고농도 처리구 토양에서의 분해 속도가 더 빨랐다. 또한 시험 종료일에 ED-sulfate의 생성량은 고농도 처리구에서 0.6 mg/kg으로 무를 재배한 토양에서 보다 6배 더 낮았다. 이러한 결과는 무를 재배한 토양에서의 결과와 대조적이

었으며 무 재배에 의해 토양 중 ED 잔류양상이 달라질 수 있음을 보여주었다. 대조구 토양 중 α-ED의 분해 반감기는 25.7-37.1일로 β-ED의 반감기인 30.8-55.0일 보다 더 빨랐으며 전체적으로 토양 중 ED 이성질체들의 반감기는 다른 문헌에서 조사된 결과와 비슷하게 나타났다(Awasthi *et al.*, 2000; Macbean, 2012).

무 흡수이행 양상

시험기간 중 무 한 개체로 흡수된 ED 이성질체 및 대사체의 잔류양상은 Fig. 3과 같다. 수확시기에 무 중 total ED의 농도는 저농도 처리구에서 0.02-0.06 mg/kg, 고농도 처리구에서 0.27-1.20 mg/kg이었으며, 재배기간이 길어질수록 무의 비대성장과 함께 ED 농도가 계속하여 감소하였다. 비슷한 결과로, Anderson 등(2013)은 토마토로 흡수된 cyantraniliprole 농약이 토마토의 성장과 함께 잎과 열매에서 55.5%까지 감소되는 것을 확인한 바 있다. 무 한 개체로 흡수된 total ED 농도에 대비하여 ED 각 성분들의 분포비율을 산출한 결과, 수확시기 내내 ED-sulfate가 48.5% 이상으로 가장 많이 분포하였으며 그 다음으로 α-ED가 많았다. 한편, 무 한 개체에 흡수된 β-ED는 다른 성분들에 비해 0.0~16.4%로 가장 적게 분포하였으며 저농도 처리구의 경우 50일 경과 후부터 무 체내에서 β-ED가 검출되지 않았다. 포장시험에 사용된 ED 제 품(지오릭스 35% 유제) 중 β-ED의 함량이 30%로 α-ED 보다 훨씬 적기 때문에 β-ED의 토양 중 분해속도가 α-ED보다 더 느림에도 불구하고 작물로 더 적게 흡수된 것으로 사료된다.

무 한 개체에 흡수된 ED의 무 부위별 잔류양상은 Fig. 4에 나타내었다. 무로 흡수된 ED 이성질체들은 재배기간 중 뿌리로부터 잎으로 이행되는 양상을 보여주었으며 토양 중

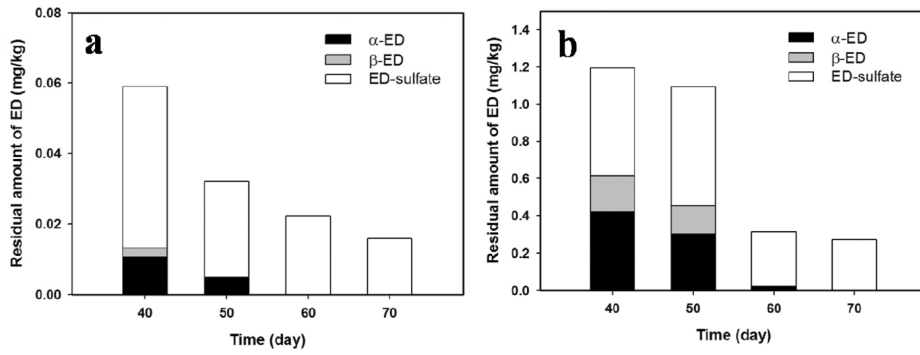


Fig. 3. Uptake patterns of endosulfan (ED) isomers and their sulfate metabolite by radishes grown in soils treated with ED concentrations of 2 (a) and 10 mg/kg (b).

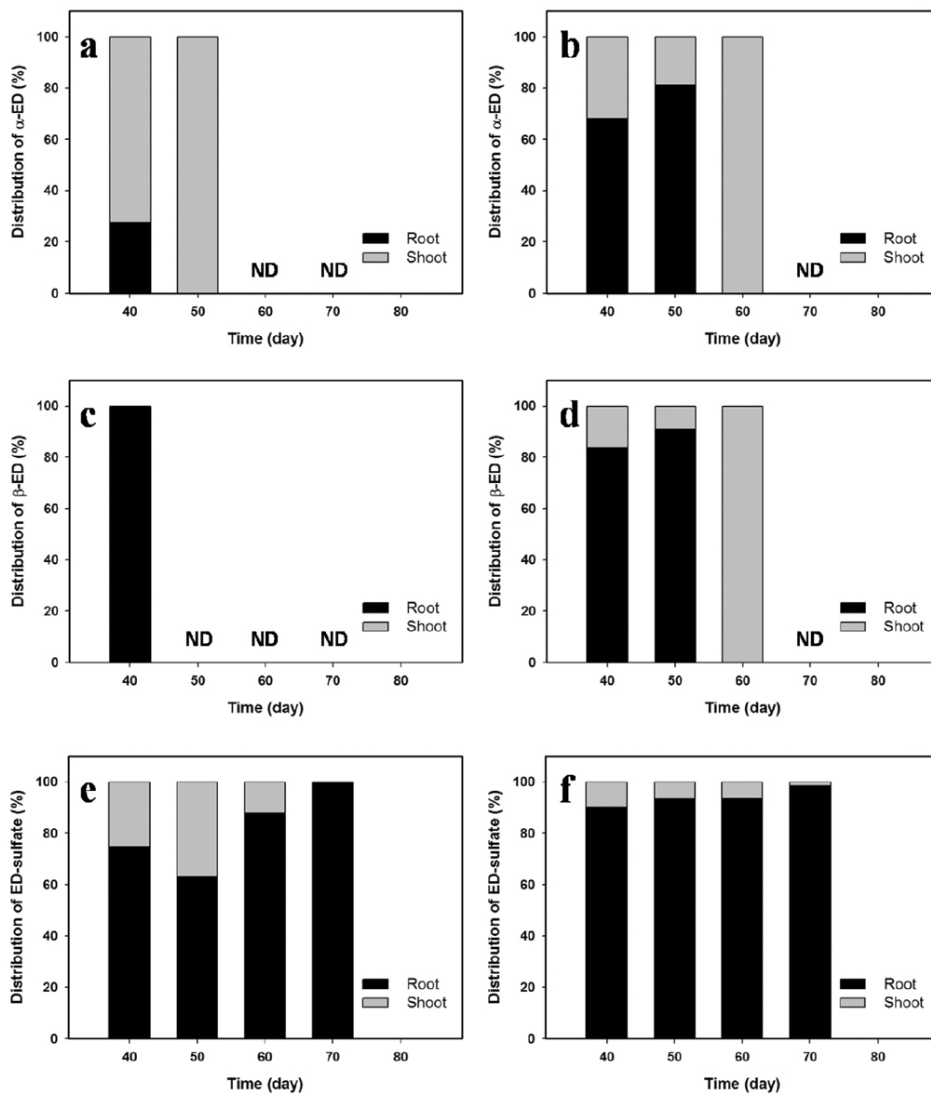


Fig. 4. Time-dependent distribution patterns of α - (a, b), β -isomers (c, d) and sulfate metabolite (e, f) of endosulfan (ED) between shoot and root parts of radish plant grown in the treated soils with 2 (a) and 10 mg/kg (b) of ED concentrations (ND means “not detected”).

ED의 초기 잔류농도가 낮을수록 지하부에 분포하는 이성질체의 비율이 낮았다. 또한 무의 지상부와 지하부의 비대성장

으로 인해 최종 수확인일 70일차에 수확된 모든 무 시료에서 이성질체들의 잔류량은 분석 가능한 LOQ (0.01 mg/kg) 미

Table 2. The plant-soil bioconcentration factor (BCF) values during uptake experiments

Pesticide	Radish part	Treatment Conc. (mg/kg)	BCF value			
			Days after pesticide application (d)			
			40	50	60	70
ED ^{a)}	Shoot	2	0.0133	0.0128	0.0039	0.0002
		10	0.0429	0.0269	0.0176	0.0018
	Root	2	0.0344	0.0119	0.0101	0.0077
		10	0.2345	0.1891	0.0391	0.0365

^{a)} Total endosulfan (ED) as a sum of α -, β -isomers and sulfate metabolite

Table 3. Regression equations of bioconcentration factor (BCF) values to time t

Pesticide	Radish part	Treatment Conc. (mg/kg)	Regression regression equation BCF versus time t	Correlation coefficient (R^2)
ED ^{a)}	Shoot	2	BCF = $-0.0081t^2 + 1.0656t - 39.2202$	0.997
		10	BCF = $-0.0045t^2 + 0.5814t - 21.7840$	0.970
	Root	2	BCF = $0.0020t^2 - 0.3448t + 10.1053$	0.960
		10	BCF = $0.0004t^2 - 0.1264t + 4.9627$	0.862

^{a)} Total endosulfan (ED) as a sum of α -, β -isomers and sulfate metabolite

만이었다. 한편, 무 한 개체에 흡수된 ED-sulfate는 시험기간 내내 63.1-99.6%의 비율과 함께 뿌리에 주로 분포하였으며 이성질체들과는 달리 최종 수확일까지 무 체내에서 상당량 검출되었다. 게다가 재배기간이 길어질수록 뿌리 중 ED-sulfate의 분포율이 더 증가하였는데 이러한 현상은 토양 중 ED-sulfate의 지속적인 생성과 상대적으로 높은 극성 ($\log K_{ow}=3.66$) 및 잔류성 ($T_{1/2}$ 약 100일) 때문인 것으로 사료된다 (Sethunathan *et al.*, 2004; Bakouri *et al.*, 2007; Burns *et al.*, 2008; EPA, 2014). ED 이성질체들에 비해 작물 중 ED-sulfate의 더 높은 분포율은 다른 연구의 결과에서도 확인된다 (Hwang *et al.*, 2015).

BCF 산출 및 토양관리기준 제시

수확시기 무 중 total ED 잔류량은 지상부 저농도 처리구에서 0.00-0.03 mg/kg, 고농도 처리구에서 0.02-0.40 mg/kg이었으며, 지하부 중 잔류량은 저농도 처리구에서 0.02-0.09 mg/kg, 고농도 처리구에서 0.34-2.20 mg/kg이었다. 수확시기 무 부위별 total ED 잔류량과 초기시간 토양 중 잔류량의 비로써 BCF 값을 산출한 결과는 Table 2와 같다. 무의 지상부에서 BCF 값은 저농도 처리구에서 0.0002-0.0133, 고농도 처리구에서 0.0018-0.0429로 나타났으며, 지하부의 BCF 값은 저농도 처리구에서 0.0077-0.0344, 고농도 처리구에서 0.0365-0.2345로 나타났다. 무의 재배기간이 길어질수록 BCF 값들은 감소하였으며 ED 처리농도가 높은 처리구에서 BCF 값이 더 높았다.

산출된 BCF 값들을 이용하여 시간에 따른 이차 회귀방정식을 얻었으며, 각각의 처리구에서 무의 부위별로 얻어진 회귀방정식의 R^2 값은 0.862-0.997로 양호하였다 (Table 3). 몇

몇 연구에서 농약의 K_{ow} 값과 BCF의 상관식을 개발하여 그 적용성을 평가해 왔지만 (Briggs *et al.*, 1982; Hsu *et al.*, 1990; Burken and Schnoor, 1998), 이러한 상관식들은 시간과 작물의 생장에 따른 BCF 변화를 반영할 수 없고 ED와 같이 서로 다른 물리화학적 성질을 가진 이성질체들과 대사체의 합으로 BCF를 평가할 경우 식의 적용이 어려운 문제가 있다. 비록 본 연구에서 제시된 BCF 상관식들은 다양한 농약과 작물들에 대해 공통적으로 적용하기는 어렵지만 시간의 흐름과 작물의 생장에 따른 영향을 고려할 수 있고 세 가지 ED 성분들의 합으로써 평가가 가능하다는 장점이 있다.

BCF 상관식들로부터 예측된 BCF 값들과 무와 무청에 대한 ED의 MRL (0.1 mg/kg)을 비교함으로써 (MFDS, 2015) 토양 중 ED의 허용농도를 산출한 결과는 Fig. 5와 같다. 봄 무의 수확시기인 60~70일의 재배기간 동안 지상부인 무청에 대한 토양 중 ED의 허용농도는 저농도 처리구에서 7.6-8.6 mg/kg, 고농도 처리구에서 2.2-2.3 mg/kg이었으며, 지하부인 무에 대한 허용농도는 저농도 처리구에서 3.0-6.9 mg/kg, 고농도 처리구에서 0.3-0.7 mg/kg이었다. 최악의 경우로 실험된 10 mg/kg 고농도 처리구의 결과를 바탕으로 토양관리기준을 제시하면 0.3 mg/kg이 기준농도로 제시될 수 있고, 이 농도 이하로 ED가 잔류하는 토양에 무를 60일 이상 재배할 시 무청과 무 둘 다에 대해 MRL을 초과하지 않을 수 있다. 하지만, Park 등 (2013)이 1999-2006년 사이 전국 농경지 토양 중 잔류농약 모니터링을 실시한 결과, 전체 재배지 토양 중 검출된 ED의 잔류량이 0.002-3.383 mg/kg 이었고 2011년 이후 우리나라에서 ED의 사용이 금지된 것을 감안하면 현재 재배지 토양 중 ED의 잔류 수준은 2 mg/kg에 가까울 것으로 예상된다. 따라서, 실제 재배지 토양 중 ED

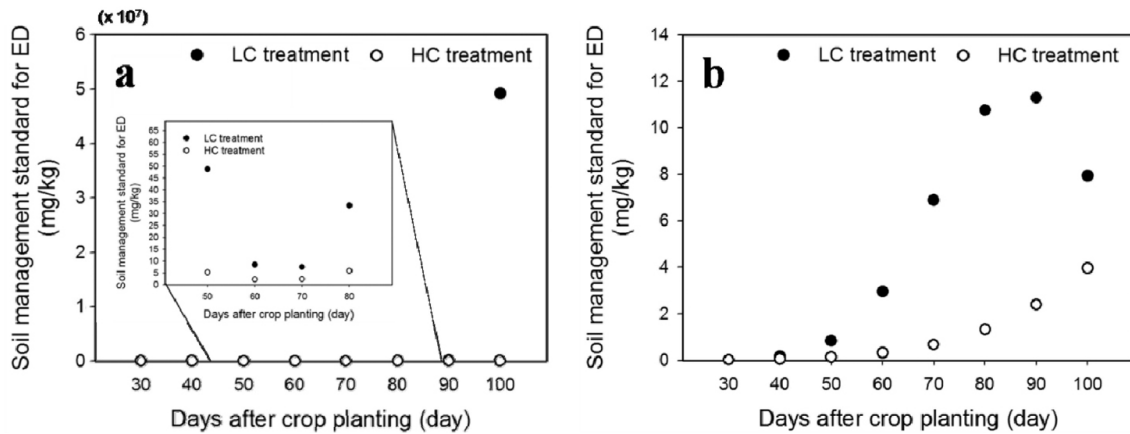


Fig. 5. Soil management guidelines ($C_{acceptance}$) of endosulfan (ED) estimated using bioconcentration factor (BCF) regression equations (a - shoot part; b - root part).

잔류량과 비슷한 농도로 실험된 2 mg/kg 저농도 처리구의 결과에 따라 3.0 mg/kg이 토양 중 ED의 안전관리기준으로 더 적합하나 재배지 토성, 기상조건, 재배방법 등의 차이와 분석에서 발생할 수 있는 오차를 고려하여 2.0 mg/kg으로 설정하는 것이 더 적절할 것으로 사료된다.

요 약

토양에 잔류된 엔도설판(ED) 살충제의 α , β 이성질체 및 sulfate 대사체의 무 흡수이행 양상을 조사하고 무 재배지 토양에 대한 ED의 안전관리기준을 설정하기 위하여 생물농축 계수(BCF)를 산출하였다. 토양은 2 및 10 mg/kg의 농도가 되도록 처리하였으며 각각의 처리구에 파종한 무를 40일부터 70일까지 재배 후 10일 간격으로 수확하고 수확된 무는 지상부와 지하부로 나누어 ED의 잔류분석을 실시하였다. 토양으로부터 무 한 개체로 흡수된 total ED (이성질체와 대사체의 합) 잔류량에 대해 ED-sulfate가 48.5-100.0%로 가장 많이 분포하였고 그 다음으로 α - (0.0-35.2%) 및 β -ED (0.0-16.4%) 순이었다. ED 잔류분석 결과를 바탕으로 무와 토양 사이에 total ED의 잔류량 비로써 BCF를 산출하였으며 그 값은 무 지상부에 대해 0.0002-0.0429, 지하부에 대해 0.0077-0.2345로 지하부의 BCF 값들이 더 컸다. 이 값들로부터 얻어진 회귀방정식($R^2 > 0.86$)을 이용하여 장기적인 BCF 값들을 예측하고 무에 대한 ED의 MRL 값인 0.1 mg/kg과 비교하여 무 재배지 토양 중 ED의 안전관리기준을 산출하고 발생할 수 있는 오차를 고려한 결과, 무와 무청 둘 다에 대해 2.0 mg/kg이었다.

Acknowledgement

This work was carried out by the support of Cooperative Research Program for Agricultural Science & Technology Development (PJ011435), Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

- Anderson, J. J., Bookhart, S. W., Clark, J. M., Jernberg, K. M., Kingston, C. K., Snyder, N., Wallick, K., & Watson, L. J. (2013). Uptake of cyantraniliprole into tomato fruit and foliage under hydroponic conditions: Application to calibration of a plant/soil uptake model. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(38), 9027-9035.
- Arnot, J. A., & Gobas, F. A. P. C. (2006). A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews*, 14(4), 257-297.
- Awasthi, N., Ahuja, R., & Kurmar, A. (2000). Factors influencing the degradation of soil-applied endosulfan isomers. *Soil Biology and Biochemistry*, 32(11), 1697-1705.
- Bakouri, H. E., Quassini, A., Agudo, J. M., & Garcia, J. U. (2007). Endosulfan sulfate mobility in soil columns and pesticide pollution of groundwater in northwest Morocco. *Water Environment Research*, 79(13), 2578-2584.
- Briggs, G. G., Bromilow, R. H., & Evans, A. A. (1982). Relationship between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pesticide Management Science*, 13(5), 495-504.
- Burken, J. G., & Schnoor, J. L. (1998). Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees. *Environmental Science and Technology*, 32(21), 3379-3385.
- Burns, M., Crossan, A. N., Kennedy, I. R., & Rose, M. T. (2008). Sorption and desorption of endosulfan sulfate and diuron to composted cotton gin trash. *Journal of*

- Agricultural and Food Chemistry, 56(13), 5260-5265.
- Esteve-Turrillas, F. Scott, W. C., Pastor, A., & Dean, J. R. (2005). Uptake and bioavailability of persistent organic pollutants by plants grown contaminated soil. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(11), 1093-1098.
- Hsu, F. C., Marxmiller, R. L., & Yang, A. Y. S. (1990). Study of root uptake and xylem translocation of cinmethylin and related compounds in detopped soybean roots using a pressure chamber technique. *Plant Physiology*, 93(4), 1573-1578.
- Hwang, J. I., Lee, S. E., & Kim, J. E. (2014a). Interpretation and estimation for dynamic mobility of chlorpyrifos in soils containing different organic matters. *Environmental Geochemistry and Health*, 37(6), 1017-1027.
- Hwang, J. I., & Kim, J. E. (2014b). Distribution patterns of organophosphorous insecticide chlorpyrifos absorbed from soil into cucumber. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 18(3), 148-155.
- Hwang, J. I., Lee, S. E., & Kim, J. E. (2015). Plant uptake and distribution of endosulfan and its sulfate metabolite persisted in soil. *Plos One*, 10(11), DOI: 10.1371/journal.pone.0141728.
- Kataoka, R., & Takagi, K. (2013). Biodegradability and biodegradation pathways of endosulfan and endosulfan sulfate. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97, 3285-3292.
- KCPA (Korea Crop Protection Association). (2009). *Agrochemical Year Book*, pp. 146-147, Moonseon, Korea.
- KCPA (Korea Crop Protection Association). (2013). *Agrochemical Year Book*, pp. 178-179, Moonseon, Korea.
- Macbean, C. (2012). *The Pesticide Manual*, pp. 414-415, British Crop Production Council, UK.
- Park, B. J., Lee, B. M., Kim, C. S., Park, K. H., Kim, J. H., Kwon, H. Y., Park, S. W., Choi, G. H., & Lim, S. J. (2013). Long-term monitoring of pesticide residues in arable soils in Korea. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 17(4), 283-292.
- RDA (Rural Development Administration) (2000). *Analytical Method for Soil and Plant*, pp. 103-130, Sammi, Korea.
- Sethunathan, N., Megharaj, M., Chen, Z. L., Williams, B. D., Lewis, G., & Naidu, R. (2004). Algal degradation of a known endocrine disrupting insecticide, α -Endosulfan, and its metabolite, endosulfan sulfate, in liquid medium and soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(10), 3030-3035.