

도시공원 수목방제에 따른 토양 등 환경안전성 평가

토양폐기물팀

장미희 · 하광태 · 이제승 · 신규진 · 안지영 · 이상미 · 전재식

Environmental Safety Assessment Based on the Control Trees in City Park

Soil and Waste Analysis Team

**Mi-hee Jang, Kwang-tae Ha, Je-seung Lee, Kyu-jin Shin,
Ji-young Ann, Sang-mi Lee and Jae-sik Jeon**

Abstract

With the development of the city, residents are realizing the importance of parks in ensuring their physical and mental well-being. Considerable amounts of various pesticides have been sprayed every year for pest management in the urban park. This study was performed in order to assess the environmental safety of pesticides used in the urban park. After Fenitrothion, Diflubenzuron and Clothianidin were sprayed, residual components of the pesticides were analyzed using GC-MS and HPLC, for temporal dependence. Fenitrothion showed high initial concentration on the leaves after the spray, which rapidly decreased within 5 days. Residual concentrations of Clothianidin were lower than the present pesticide MRLs for food in Korea after 0 day. Residual concentrations of Diflubenzuron gradually decreased, with its concentration being higher than the present pesticide MRLs for food in Korea, over 15 days after the application. The decomposition rate of the pesticides on leaves, soil and sand in the park varied considerably, depending on the active ingredient. City park visitors should avoid contact with leaves and soil for some time after the application. However, residues of pesticides on the sand in the playground were low, because of which it was determined safe for the residents.

Key words : environmental safety assessment, pesticide residues

서론

도시공원이란 「도시공원 및 녹지 등에 관한 법률」에 의하면 도시지역에서 도시자연경관을 보호하고 시민의 건강·휴양 및 정서생활을 향상시키는 데에 이바지하기 위하여 설치 또는 지정된 것을 말하는데 이는 도시 환경 개선을 무시한 개발에 치중된 정책에서 도시 시민들의 생활수준의 향상과 더불어 시민들의 지적인 수준의 향상이 시민들의 보다 질 좋은 생활환경에 대한 욕구를 불러 일으킨 결과이다(1).

녹지공간은 스트레스 해소와 정신적 피로에서 벗어날 수 있는 휴식공간일 뿐만 아니라 이산화탄소 흡수기능, 미기후조절, 물 순환기능 등 많은 환경적 기능을 수행하면서 그 요구가 증대된다(2, 3).

녹지공간의 수목은 기온이 올라가면 발생하는 솔잎혹파리, 미국흰불나방 등의 병해충의 피해를 줄이기 위해 알 제거, 번식장소 유살법 등의 기계적 방제법보다는 효과가 신속하고 지속력이 있는 살충제 등의 농약 살포하는 화학적 방제법을 주로 사용한다. 농약은 농약관리법에서 수목 및 농·임산물을 해하는 균·곤충·응애·선충·바이러스, 잡초, 그 밖에 농림축산식품부령으로 정하는 동식물을 방제하는 데에 사용하는 살균제·살충제·제초제를 말하며 한국작물보호협회에서 발행하는 농약사용지침서에서 유효성분, 대상작물, 대상해충, 사용량 등이 소개되어 있다(4).

농약은 작물에 해를 끼치는 병충해를 방제하지만 대부분의 농약은 토양과 대기 등의 환경으로 유실, 휘발되면서 생물에 영향을 끼치는 양면성도 지니고 있다(5). 환경 중 농약 잔류성에 영향을 미치는 것으로는 농약 자체의 극성, 해리성, 휘발성 등 농약 화합물 특성과 작물체 표면에서의 부착성 및 고착성 등 제형에 관련된 물리적 특성, 그리고

농약의 사용방법 등이 있으며 이들 요소들의 관여 정도에 따라 잔류성에 상당한 차이를 보인다. 실제로는 소량(1% 미만)만이 목표에 도달하며 99% 이상이 환경 내에 유입되어 토양계, 수계, 대기, 동식물계로 이동, 분포, 잔류되어 인간에 급성, 만성 피해를 야기시킬 수 있다고 보고하고 있다(6~8).

최근 해충 방제에 일부 독성이 강하거나 수목에 사용이 안 되는 농약을 살포하여 논란이 되었고 이는 사람과 생태계에 위해를 줄 수 있으며 또한 공원을 이용하는 시민들에게 불안감을 조성하였다(9).

따라서 본 연구에서는 도시공원 내 수목의 잎과 토양에서 농약 잔류량의 경시적 변화를 조사하여 도시공원 중 생활권 공원인 근린공원 및 어린이공원에서 농약 사용에 대한 안전성을 평가하기 위해 수행하였으며 국내 수목 및 토양의 농약에 대한 잔류허용기준이 없고 골프장에서 농약을 관리하고 있으나 기준은 없어 식품의 허용기준과 비교 평가하였다.

재료 및 방법

1. 시료 및 분석농약

서울시의 생활권 공원 중 자치구의 협조를 얻어 근린공원 2곳, 어린이공원 2곳을 선정하여 2015년 4월부터 6월까지 농약살포 후 시기별로 나뭇잎과 수목이 심어진 화단의 토양시료를 채취하였다. 시료는 polyethylene zipper bag에 보관하여 실험실로 운반한 후 냉동 보관하였다.

살포된 농약은 자치구에 따라 다르며 같은 구이면 보통 같은 종류의 농약을 살포한다. 연구대상 공원은 표 1과 같고 방제에 사용된 농약의 상표명은 스미치온, 빅카드, 디밀린이고 이들의 유효성분

Table 1. Description of sample site

	Group	Location	Area(m ²)	Pesticide
A-1	Neighborhood Park	Gangnam-gu	14089	스미치온, 빅카드
A-2	Children's Park	Gangnam-gu	956	스미치온
B-1	Neighborhood Park	Songpa-gu	6621	스미치온
B-2	Children's Park	Songpa-gu	3004	디밀린

에 대해서 조사했다.

모든 공원은 어린이 놀이터가 있으며 A-1과 B-1의 경우 수목과 떨어져 있는 소규모 운동장이 있어 화단의 토양과 농도를 비교하기 위해 모래를 추가로 채취하였다.

2. 분석방법

나뭇잎 25건, 토양 25건, 모래 12건의 시료 중 Fenitrothion은 골프장의 농약사용량 조사 및 농약잔류량 검사방법 중 다성분시험방법으로 Rtx-5MS 컬럼이 부착된 SIMADZU사의 GCMS-QP2010 Plus를 사용하여 표 3의 조건으로 분석하였고 Clothianidin은 식품공전의 잔류농약 분석법 4.1.3.6, Diflubenzuron은 잔류농약 분석법 4.1.3.28으로 258 nm, 254 nm의 파장에서 C₁₈ 컬럼이 부착된 Agilent Technologies사의 HPLC 1200 Series로 표 4의 조건으로 분석하였다(10, 11).

결과 및 고찰

1. Fenitrothion의 잔류특성

스미치온은 보통독성이고 Fenitrothion이 40% 함유된 유기인계인 살충제로 적용대상수목은 양버즘나무, 오리나무, 소나무, 참나무, 가죽나무, 차나무이며 깍지벌레, 솔잎혹파리 등의 방제에 사용된다(12).

방제작업 후 살포한 Fenitrothion 잎, 토양, 모래에서 경시적 잔류량의 변화는 그림 1과 같이 차이는 있으나 잔류수준이 시간에 따라 감소하였다. 농약살포 후 5일까지는 급격한 감소양상을 보이다가 5일 이후부터 그 속도가 완만해지는 경향을 보이고 있다. 작물에 부착된 농약이 소실되는 경로는 대기 중 휘산, 강우에 의한 세정, 광분해, 미생물 분해 및 식물체내 대사 등 여러 경로가 있지만 주로 휘산과 세정 및 광분해에 의하고 Fenitrothion은 광분해 초기인 2일 이내에는 비교적 빠른

Table 2. Formular, molecular weight and chemical structures of pesticide

Class	Pesticide	Formula	Molecular weight	Chemical structure
Organophosphate	Fenitrothion	C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS	277.2	
Neonicotinoid	Clothianidin	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	249.7	
Benzoylurea	Diflubenzuron	C ₁₄ H ₉ ClF ₂ N ₂ O ₂	310.7	

Table 3. Analytical conditions of GC-MS

Fenitrothion	
Column	Rtx-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Gas flow	He(1 mL/min)
Injection port temperature	260℃
Interface temperature	280℃
Oven temperature	80℃(2 min) → 10℃/min → 200℃(2 min) → 5℃/min → 260℃(2 min) → 10℃/min → 300℃(2 min)

분해가 보이고 이후에는 분해정도가 떨어지는 경향을 보인다는 연구결과와 비슷한 감소패턴을 보였다(13, 14).

잎의 경우 0일차에는 56.18~79.85 mg/kg였으나 5일차에는 3.90~14.73 mg/kg으로 73~93%까지 분해되었고 20일 후에는 잔류량이 0.29~1.69 mg/kg으로 97~99% 분해되었다. 토양은 0일차에 1.37~11.33 mg/kg이 5일차에는 0.60~5.87 mg/kg으로 73~93%까지 분해되었고 20일 후에는 잔류량이 0.14~0.37 mg/kg으로 73~99% 분해되었다. 토양에서 A-2의 경우 2일차에 농도가 높아진 것은 전날 온 비의 영향이라고 판단된다. 운동장의 모래에서는 A-1은 0일차에 2.06 mg/kg이 5일차에 0.14 mg/kg으로 93% 분해되고 15일차에 불검출로 나타났으며 B-2의 경우 살포 당일 0.58 mg/kg이 2일후에 불검출로 나타났다. 국내 농약잔류허용기준 중 높은 농도는 곡류 6 mg/kg

으로 잎의 경우 A-1, B-1 공원은 5일차, A-2과 B-2는 10일차에 최대허용농도 이내로 검출되었으며 토양과 모래는 B-1 공원만 토양에서 5일차부터 최대허용기준 이내이고 나머지는 0일차부터 최대허용농도보다 낮게 검출되었다. 초기 잎에서의 농도는 비슷하나 토양의 전이율이 다른 것은 토양 유기물의 종류 및 함량, 토성, 토양 pH, 양이온 치환용량 등 토양환경에 따라 농약의 잔류성이 차이가 생긴 결과라 판단된다(15).

농약의 노출은 흡입노출, 피부노출, 경구노출 등이 있고 살포 당일 휘발되는 부분은 흡입 또는 피부접촉을 통한 잠재성이 있는 부분이며 살포농약의 약 12%가 휘발되는 것으로 보고되고 있다(16). 스미치온은 Fenitrothion의 함유율이 40%로 디밀린, 빅카드에 비해 유효성분이 높아 살포 초기 농도가 높을 가능성이 있다고 생각된다. 따라서 유효성분 함유율의 높고, 희석배수가 낮을

Table 4. Analytical conditions of HPLC

		Clothianidin		Diflubenzuron		
Column	C18(250 mm × 4.6 mm × 5 μm)					
Detector	Diode array and multiple wavelength detector					
Wavelength	258 nm		254 nm			
Mobile phase	A : Water, B : Acetonitrile					
Column tem.	40°C					
Flow rate	1.0 mL/min					
Injection vol.	20 μl			10 μl		
Gradient	Time(min)	A(%)	B(%)	Time(min)	A(%)	B(%)
Program	0	95	5	0	70	30
	5	90	10	5	50	50
	10	80	20	7	40	60
	15	75	25	10	30	70
	20	70	30	15	5	95
	25	65	35	19	0	100
	30	60	40	20	70	30
	32	40	60			
	35	0	100			
	37	95	5			

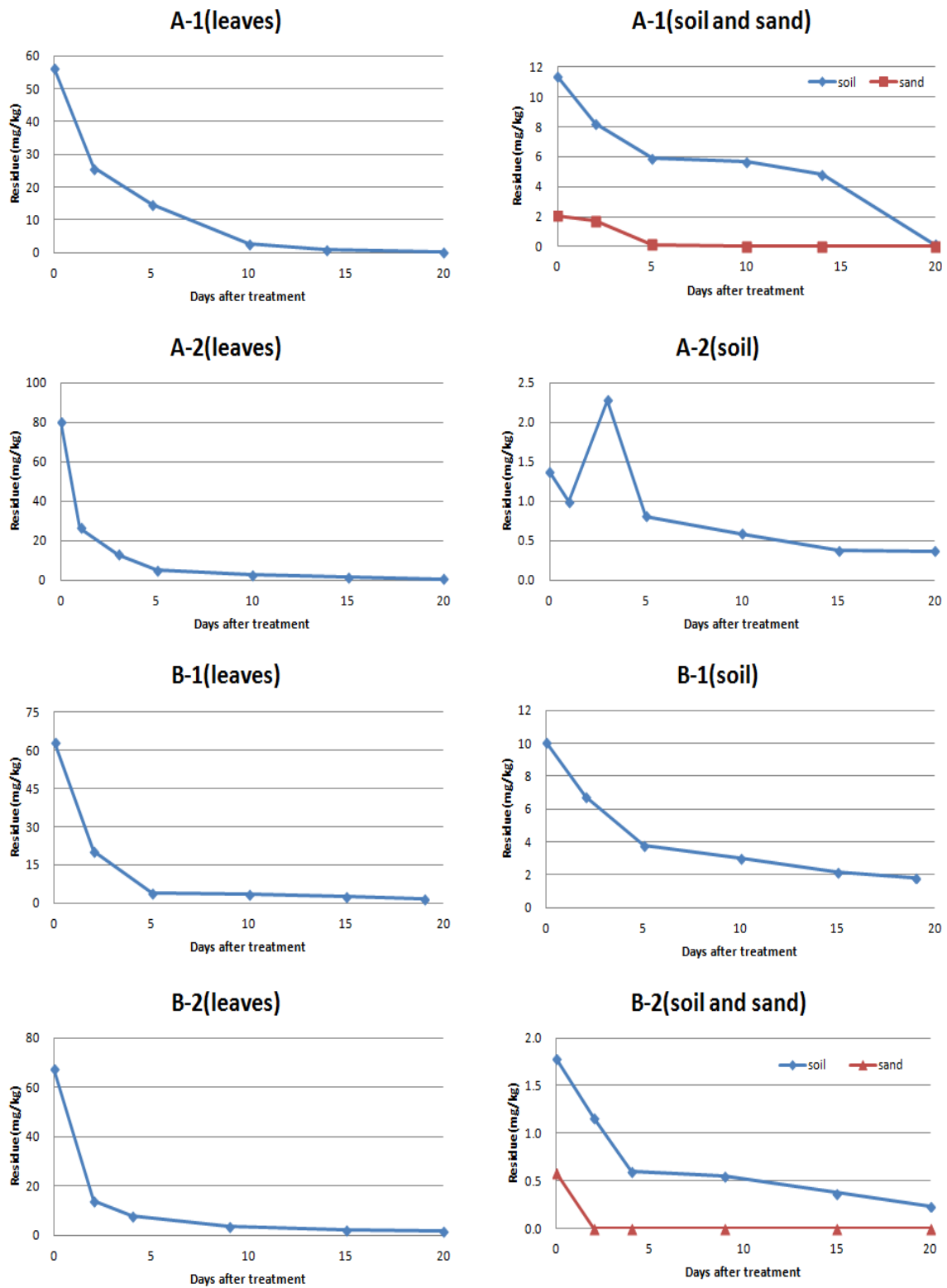


Fig. 1. Residue changes of Fenitrothion in soil, sand and leaves.

경우 살포 농약의 유효성분의 농도가 높을 수가 있으므로 방제작업 시 시민의 통제가 중요하다고 판단된다.

2. Clothianidin의 잔류특성

빅카드는 네오니코티노이드계 농약으로 Clothianidin가 8% 함유된 액상수화제 살충제로 적용대상수목은 소나무, 양버즘나무, 가죽나무이며 방배벌레, 꽃매미 등을 방제하는 저독성 농약이다(12).

방제작업 후 살포한 Clothianidin의 잎, 토양에서 잔류량의 경시적 변화는 그림 2와 같다. 잎의 경우 0일차에는 5.85 mg/kg였으나 5일차에는 0.68 mg/kg으로 88%까지 분해되었고 20일 후에는 잔류량이 0.08 mg/kg으로 98% 분해되었다. 토양은 0일차에 0.09 mg/kg이 5일차에는 0.07 mg/kg으로 27%까지 분해되었고 20일 후에는 잔류량이 0.05 mg/kg으로 53% 분해되었다.

국내 농약잔류허용기준의 최대허용농도는 건조고추 10 mg/kg로 살포 0일부터 잎과, 토양에 허용기준 이내로 검출되었다. Clothianidin은 저독성이며 토양과 잎에서 살포 당일부터 식품에 대한 농약의 최대잔류허용농도보다 낮아 살포시 비산되는 농약이 안정화 된 이후에는 Clothianidin을 사용하는 것은 공원을 이용하는 시민에 초래하는 유해성이 적다고 생각된다. 그러나 2013년 EU에서는 imidacloprid, Clothianidin 등 살충제의 금지법안이 통과되어 꿀벌에 높은 독성을 보이는 니코티노이드 계통은 생태계 안전성까지 고려한다면

농약사용지침서의 언급한 바와 같이 꽃이 피어 있는 동안에는 사용하지 말 것을 권장한다(17).

3. Diflubenzuron의 잔류특성

디밀린은 저독성이고 Diflubenzuron이 25% 있는 수화제로 양버즘나무, 현사시나무, 소나무, 오리나무, 잣나무를 대상으로 흰불나방, 솔나방 등의 방제에 사용된다(12).

방제작업 후 살포한 Diflubenzuron의 잎, 토양, 모래에서 경시적 잔류량의 변화는 그림 3과 같다. 잎의 경우 0일차에는 19.49, 8.43 mg/kg였으나 5일차에는 14.6, 7.19 mg/kg으로 25%, 14% 분해되었고 20일 후에는 잔류량이 11.23, 1.16 mg/kg으로 42, 86% 분해되었다. 토양은 0일차에 0.83, 0.37 mg/kg이 5일차에는 0.45, 7.19 mg/kg으로 45, 42% 분해되었고 20일 후에는 잔류량이 0.29, 0.14 mg/kg으로 63, 65% 분해되었다. 운동장의 모래는 초기 0.10 mg/kg이 5일차에 0.04 mg/kg로 55%, 20일차에 0.03 mg/kg로 68% 분해되었다. 국내 농약잔류허용기준의 최대허용농도는 옥수수, 감귤 3 mg/kg로 토양과 모래는 두 공원 모두 최대허용기준 이내로 검출되었지만 잎의 경우 B-1은 20일 경과까지 최대허용농도 초과이며 B-2은 20일에 최대허용농도보다 낮게 검출되었다. 이는 광분해에 안정하고 가수분해가 거의 없는 물리화학적 특성 때문에 느리게 분해되어 오랫동안 잔존하는 경향을 보이는 것으로 판단된다(18).

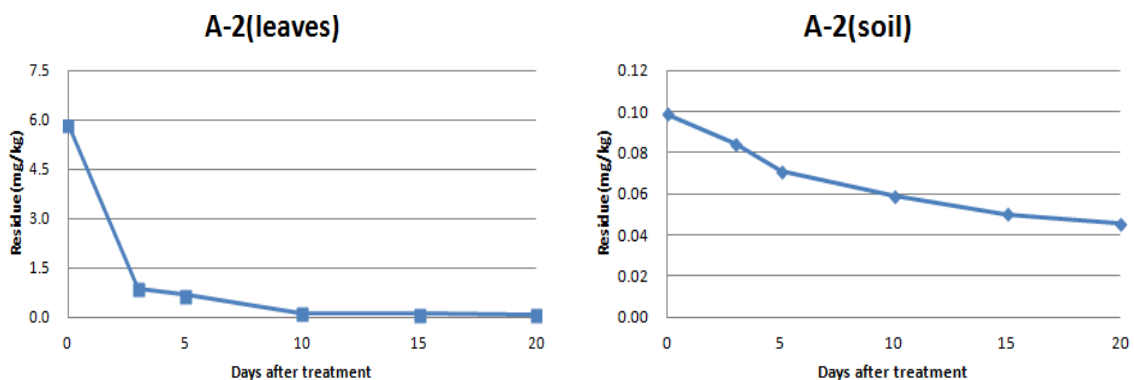


Fig. 2. Residue changes of Clothianidin in soil and leaves.

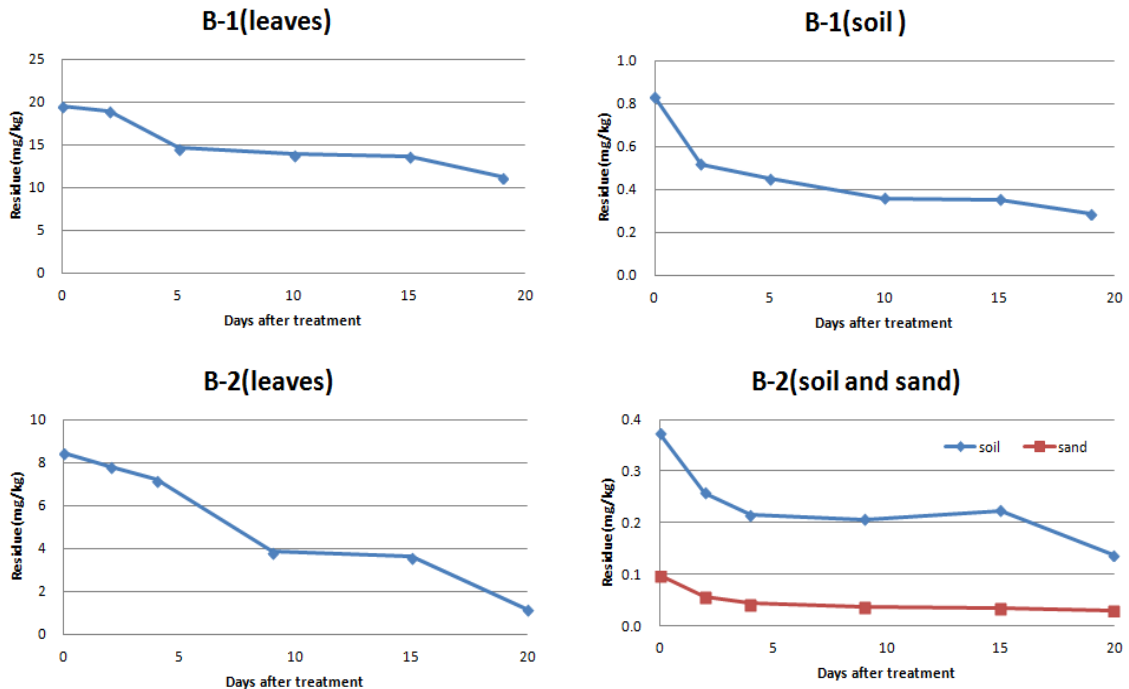


Fig. 3. Residue changes of Diflubenzuron in soil and leaves.

4. Kinetic model에 의한 반감기 비교

살포 초기에는 여러 가지 요인이 작용하기 때문에 분해되거나 소실속도가 빠르지만 점차 시간이 경과할수록 그 속도는 감소해가는 경향을 보인다(19). 시간의 경과에 따른 잔류량의 변화를 1차 반응으로 해석하여 회귀식을 구하여 반감기를 산출한 결과는 표 5와 같다. 회귀식의 상관계수(R^2)는 0.705~0.992로 회귀식이 1에 가까울수록 회귀방정식이 이 데이터에 적합하다고 설명할 수 있는데 0.9 이상인 것은 4개이고 반감기도 동일한 유효성분에서도 공월별, 매체별 다양하게 나타나 이는 농약이 복합적인 영향에 의해 분해·소실이 되기 때문이라고 판단된다(20).

Fenitrothion의 반감기가 다른 유효성분에 비해 짧았으며 Diflubenzuron이 B-1의 잎에서 25.2일로 가장 길게 산출되었다. 급격히 감소되는 회귀식에서는 반감기가 음수가 나오기도 하여 본 연구는 데이터의 한계로 인해 회귀식을 산출하기 하는데 어려움이 있었으며 정확한 반감기를 산출하기 위해서는 살포하는 농약량과 분석용 시료의

균질성 등을 확보하는 연구가 필요하다고 판단된다. 동일 유효성분에 대한 공월마다 분해속도의 차이를 보이고 있는데 이는 살포된 표층의 환경조건, 살포액량 및 전이율 및 기상조건 등의 다양한 변수에 영향을 받기 때문이라고 생각된다(21).

결론

서울시의 2015년 4월부터 6월까지 생활권 공원 중 근린공원 2곳, 어린이 공원 2곳에서 수목 방제 후 사용된 농약의 유효성분인 Fenitrothion, Diflubenzuron, Clothianidin을 잎, 토양, 모래에서 분석하여, 그 잔류량의 경시적 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 잎에 부착된 농약의 초기 부착량은 Fenitrothion > Diflubenzuron > Clothianidin의 순서이나 Fenitrothion은 급격하게 분해되어 낮아지지만 Diflubenzuron은 분해속도가 느려

Table 5. First-order kinetic equations of Pesticides

Pesticide	Types	Kinetic equation	R ²	Half-life(days)	
Fenitrothion	Leaves	A-1	$R = 48.455 \cdot e^{-0.266t}$	0.992	2.0
		A-2	$R = 29.783 \cdot e^{-0.189t}$	0.844	-
		B-1	$R = 26.230 \cdot e^{-0.166t}$	0.774	-
		B-2	$R = 25.162 \cdot e^{-0.158t}$	0.808	-
	Soil	A-1	$R = 16.268 \cdot e^{-0.179t}$	0.705	5.8
		A-2	$R = 1.438 \cdot e^{-0.077t}$	0.747	9.7
		B-1	$R = 7.793 \cdot e^{-0.840t}$	0.913	0.5
		B-2	$R = 1.313 \cdot e^{-0.088t}$	0.894	4.4
Clothianidin	Leaves	A-1	$R = 2.491 \cdot e^{-0.202t}$	0.871	-
	Soil	A-1	$R = 0.097 \cdot e^{-0.042t}$	0.942	16
Diflubenzuron	Leaves	B-1	$R = 18.775 \cdot e^{-0.026t}$	0.877	25.2
		B-2	$R = 9.472 \cdot e^{-0.091t}$	0.906	8.8
	Soil	B-1	$R = 0.644 \cdot e^{-0.045t}$	0.827	13.9
		B-2	$R = 0.301 \cdot e^{-0.035t}$	0.707	10.4
	Sand	B-1	$R = 0.067 \cdot e^{-0.045t}$	0.708	7.1

오랫동안 더 비교적 높은 농도로 잔류되었다.

- Fenitrothion은 잎에서 살포 후 10일차, 토양에서는 5일차부터 식품의 최대허용기준이내가 되었고 모래는 수목에서 직접 떨어진 농약의 영향보다는 살포할 때 비산에 의해 부착된 것으로 살포 당일부터 미량으로 검출되었다.
- Clothianidin은 잎, 토양, 모래에서 살포 당일 부터 식품에서 농약의 최대잔류허용농도보다 낮았다.
- Diflubenzuron은 잔류량의 감소속도가 느렸으며 토양, 모래에서는 식품의 최대잔류허용농도 보다 낮지만 잎의 경우 연구기간동안 잔류량이 높게 유지되었다.

본 연구를 통하여 Fenitrothion을 사용했을 경

우 분해속도는 빠르나 초기농도가 높아 10일, 화단에서는 5일, Diflubenzuron은 초기 농도가 비교적 낮더라도 분해속도가 느려 20일 이상 수목을 접촉하는 등의 피부노출과 수목과 떨어진 곳은 살포 당일 시민의 접근을 통제하여 비산되는 흡입노출 또는 피부노출을 피하는 것이 필요하다고 판단된다.

참고문헌

- 임수민 : 한국과 중국, 그리고 일본의 현대 도시 근린공원의 연구. 이화여자대학교 석사학위논문, p.1~99, 2002.
- VanKessel, G : The ability of older people to overcome adversity : A review of the resilience concept. *Geriatric Nursing*, 34(2):122~127, 2013.

3. 박은진 : 도시 수목의 이산화탄소 흡수량 산정 및 흡수효과 증진 방안. 경기개발연구원, p.1~150, 2009.
4. 박일권 : 삼림병해충방제용 등록 추천 약제와 새로운 약제 소개. 수목보호, 17:61~71, 2012.
5. 최영준, 권찬혁, 윤태용, 이영득 : 논 및 밭토양 중 살충제 Clothianidin의 잔류특성. 한국환경농학회지, 33(4):290~297, 2014.
6. 김균, 김정환, 이성규, 김용화 : 농약의 물리화학적 특성연구(I) Captafol의 수용성, 가수분해, 증기압, 옥탄올/물 분배계수. 한국농화학회지, 40(1):71~75, 1997.
7. 이규승 : 토양 중 농약의 동태. 농약과학회지, 14(3):303~317, 2010.
8. 이경무, 민선영, 정문호 : 농약살포 농민의 농약노출로 인한 건강피해에 관한 연구. 한국농촌의학회지, 25(2):245~263, 2000.
9. 노동환경연구원 : 경기도 내 도로 주변의 가로수에 사용되는 농약의 독성연구. p.1~150, 2011.
10. 환경부 : 골프장의 농약사용량 조사 및 농약 잔류량 검사방법 등에 관한 규정. p.1~2, 2014.
11. 식품의약품안전처 : 식품공전잔류농약 잔류농약 분석법 실무 해설서. p.1~1081, 2013.
12. 한국작물보호협회 : 농약사용지침서. p.1~1311, 2011.
13. 송낙수 : 채소류에 살포된 유기인계 농약 잔류성분의 경시적 변화. 충남대학교 석사학위논문, p.1~24 1999.
14. 강상욱 : 농약의 분해 특성 Fenitrothion과 EPN을 중심으로. 제주대학교 석사학위논문, p.1~46, 2001.
15. 박병준, 이병무, 김찬섭, 박경훈, 박상원, 권혜영, 김진효, 최근형, 임성진 : 전국 농경지 토양 중 농약 잔류량 모니터링 및 연차별 변화. 농약과학회지, 17:283~292, 2013.
16. 류태식 : 분무 농약 살포시 농약 노출량에 관한 연구. 서울대학교 보건대학원 석사학위, p.1~24, 1999.
17. 안기수, 윤창만, 김기현, 남상영, 오만균, 김길하 : 딸기에 등록된 살충제의 꿀벌에 대한 급성 및 엽상잔류동성. 농약과학회지, 17(3):185~192, 2013.
18. 박효경, 노현호, 이재운, 김진찬, 정혜림, 이정우, 진미지, 권찬혁, 손영옥, 경기성 : 쪽파 중 Cyhalothrin과 Diflubenzuron의 잔류특성. 한국환경농학회 정기총회 및 학술발표대회 포스터 발표, 2015.
19. 김수미 : 골프코스 Green에서 유기인계 살충제 Ethoprophos, Fenitrothion, Chlorpyrifos의 잔류성과 거동. 제주대학교 석사학위논문, p.1~49, 2006.
20. 한국탁 : 한국 복숭아 재배 중 살포 농약의 부착 및 생물학적 반감기에 미치는 요인 규명. 충남대학교 박사학위논문, p.1~131, 2013.
21. 정영호, 김장익, 김정환, 이영득, 임치환, 허장현 : 최신농약학. 시그마프레스, p.1~575, 2007.