

Carbosulfan, Furathiocarb 및 Benfuracarb 처리토양중 Carbofuran 방출특성

이영득 · 최주현*

Evolution of Carbofuran in Soils Treated with Its Aminothio Derivatives, Carbosulfan, Furathiocarb and Benfuracarb

Young-Deuk Lee, Ju-Hyeon Choi*

Abstract

Three aminothio derivatives of carbofuran including carbosulfan, furathiocarb and benfuracarb were subjected to the degradation study in soils to investigate how fast and efficiently carbofuran would be evolved from them. Carbofuran was rapidly released from the derivatives in soils as the carbamoyl nitrogen-sulfur bond cleaved. Their degradation rates in soils, with half-lives of 23~68 hours, were largely affected by structures of aminothio moieties and soil moisture conditions. Conversion rates into carbofuran ranged from 64 to 84% in soils on the basis of parent compounds 5 days after treatment. Application of aminothio derivatives led to less drastic increase in the carbofuran level in soils than when carbofuran was applied as such, and hence this might result in lower side effects *in situ*.

서 론

Carbofuran은 1993년 유효성분량으로 953 M/T이 수도 및 다양한 발작물에 살포될 정도로 국내에서 널리 사용되는 광범위 침투성 살충제의 하나이나¹⁾ 그 우수한 약효와는 달리 쥐에 대한 급성경구독성

(LD₅₀)이 8 mg/kg으로 보고되는 등²⁾ 인축에 대한 급성적 위해유발 가능성이 높은 단점이 있어 주로 입제(3%) 형태의 토양처리제로만 사용되고 있다.

그러나, 최근에 이르러 약효는 우수하나 독성학적 단점이 있는 기존농약들을 대상으로 이른바 "Pro-pesticides" 개발이론³⁾이 발전하였고 이에따라 car-

대구대학교 농화학과 (Department of Agricultural Chemistry, Taegu University, Kyongsan 713-714, Korea)

* 농촌진흥청 농업과학기술원 (National Agricultural Science and Technology Institute, RDA, Suwon 441-707, Korea)

bofuran에 대하여도 carbamoyl nitrogen에 측쇄구조를 첨가, 급성적 안전성을 향상시킨 새로운 유도체를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행되어 왔다^{4~6)}. 이러한 연구결과, 실용화된 carbofuran 유도체 살충제로서 carbosulfan, furathiocarb 및 benfuracarb가 국내에 등록 사용되고 있는데 이들은 carbofuran에 비하여 급성독성이 현저히 낮은 장점을 나타내고 있어 입제뿐만 아니라 유제, 수화제 등의 희석살포용 제형으로도 사용되고 있다. 이러한 유도체 농약들은 그 기본적 화학구조를 carbofuran에 근거하고 있으므로 살포환경중 carbofuran으로의 전환여부 및 유효전환율이 이들 농약들의 약효와 잔류성 평가에 가장 큰 요인으로 작용할 것으로 예상되며 또한 앞으로 새로운 유도체 농약개발시 중요한 지표로서 이용될 수 있을 것이다.

따라서 본 연구는 국내에서 등록 사용되고 있는 carbofuran의 aminothio 유도체 살충제 3종을 공시하여 살포환경을 고려, 논과 밭상태로 수분조건을 달리한 토양에서 carbofuran의 방출양상을 조사, 평가함으로써 이들 살충제들의 효율적 사용과 앞으로 유사한 형태의 신농약개발에 대한 기초적 지표자료를 얻고자 하였다.

재료 및 방법

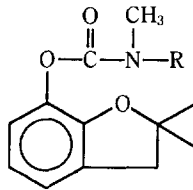
실험재료

본 연구에 사용한 carbofuran(순도 99.8%), carbosulfan(90.5%), furathiocarb(99.8%), benfuracarb(91.2%) 표준품은 각각 FMC Co. (USA), (주)경농, 동양화학공업(주) 및 (주)동방아그로로부터 분양 받아 사용했으며 각 화합물별 화학구조 및 쥐에 대한 급성독성(LD₅₀)은 표 1과 같다. 공시토양은 경기도 수원시소재 일반 농가포장에서 동절기에 표토를 30cm 깊이로 채취, 약제 처리전 28±1°C에서 2주간 항온처리하고 풍건직후 2mm체를 통과시켜 사용하였다. 공시토양의 토성은 양토(모래 36.4%, 미사 49.8%, 점토 13.8%)로서 pH 5.9, 유기물함량 3.6% 그리고 CEC 131 mmol(+)/kg 토양을 나타내어 국내에서의 일반적 토양특성을 보였다.

약제처리 및 시료채취

공시 풍건토양 1kg(air-dry basis)씩에 acetone에 녹인 각 약제의 표준용액을 각각 10 mg/kg이 되도록 혼화처리하였다. 처리한 토양을 교반, acetone을 날려보낸 후 시험관(28mm i.d.×15cm)에 40g씩 달

Table 1. Carbofuran and its commercial aminothio derivatives.



Common name	-R	Oral LD ₅₀ to rats(mg/kg)*
Carbofuran	-H	8
Carbosulfan	-SN(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	185~250
Furathiocarb	-SN(CH ₃)(COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)	53
Benfuracarb	-SN[CH(CH ₃) ₂](CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₃)	138

* From The Pesticide Manual²⁾

아 넣고 증류수를 첨가, 각각 침수 논상태(2cm 깊이와 포장용수량(1/3 bar) 발상태가 되도록 수분을 조절하였다. 시험관입구를 Al-foil로 가볍게 덮은 후 $28 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 항온처리하였으며 증발에 의한 수분손실분은 매 2일마다 보충하였다. 약제처리후 0, 1, 2, 3, 5, 8일에 수분조건별로 각각 2개씩의 시험관을 채취, 모화합물 및 carbofuran의 잔류분석을 행하였다.

시료추출 및 정제

토양시료 40g에 증류수 30ml를 가한 후 (논상태 시료는 증류수첨가 생략) 30분간 방치하고 100ml acetone으로 1시간동안 진탕추출하였다. 추출물을 흡인여과하고 잔사 및 용기를 여분의 50ml acetone으로 씻어내려 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여액을 1리터 용량의 분액여두에 옮겨 50ml 포화식염수와 500ml 증류수를 차례로 가한 후 50ml씩의 dichloromethane으로 2회 분배추출하였다. Dichloromethane층을 15g 무수 Na_2SO_4 에 통과시켜 탈수하고 40°C 에서 감압농축한 후 5ml의 ethyl acetate/n-hexane(6/94, v/v) 혼합액에 재용해하였다. 이 시료용액 2ml를 취하여 Sep-Pak™ Florisil(Waters, USA) cartridge에 가하고 8ml의 상기 ethyl acetate/n-hexane 혼합액을 추가로 가하여 용출액을 받

았다(carbosulfan 용출분획). Cartridge 표면이 노출되기 직전 재차 10ml의 ethyl acetate/n-hexane(20/80, v/v) 혼합액으로 용출시켜 받은 후(carbofuran, furathiocarb, benfuracarb 용출분획), 각 용출액의 부피를 10ml가 되도록 조절하여 GLC 공시액으로 하였다.

GLC 분석

본 연구에서 carbofuran, carbosulfan, furathiocarb 및 benfuracarb의 잔류분석시 사용한 GLC 분석조건은 다음과 같다. 아래의 분석조건하에서 각 화합물별 retention time은 carbofuran 3.0 min, carbosulfan 4.0 min, furathiocarb 6.3 min 및 benfuracarb 5.8 min이었다.

결과 및 고찰

회수율 및 검출한계

본 연구에서 고안, 사용한 잔류분석법의 화합물별 처리수준에 따른 회수율 및 분석오차는 표 2와 같다. 화합물 종류 및 처리수준에 관계없이 분석법의 회수율은 75% 이상이었으며 그 분석오차도 10% 미만의 좋은 결과를 얻었다. 화합물별 GLC/TSD에

Instrument :	Varian Aerograph (USA) Vista 6000 gas chromatograph		
Detector :	Thermionic specific detector (TSD)		
Column :	1m×2mm i.d. spiral glass column packed with 3% OV-17 on Chromosorb W, HP (80-100 mesh)		
Temperature :	Column	160°C	(carbofuran)
		210°C	(carbosulfan, furathiocarb)
		220°C	(benfuracarb)
	Detector	250°C	
	Inlet	230°C	
	Gas flow rate :	Carrier	N_2 40ml/min
	Fuel	H_2 3ml/min	
		Air	175ml/min
Sample size :	3μl		
Chart speed :	0.5cm/min		

대한 최소검출량(S/N=5)은 carbofuran 0.2ng, carbosulfan 0.1ng, furathiocarb 0.2ng 및 benfuracarb 0.2ng이었으며 방해물질에 의한 간섭이 발견되지 않았으므로 이에 따른 분석법의 검출한계는 0.02~0.05ppm으로 평가되었다. 본 연구에서 사용한 잔류 분석법은 carbofuran의 경우 AOAC의 carbamate계 농약에 대한 다중잔류분석법⁷⁾ 비하여 검출한계에 있어서는 다소 불리하나, 대상화합물의 직접분석법을 채택함에 따라 유도체형성과정이 생략될 수 있었고 1회용 고상추출카트리지의 채용으로 시료조제 과정의 신속화가 가능하였으므로 기존분석법에 비하여 분석효율이 크게 증대되는 장점이 있었으며, carbofuran을 포함한 4종 화합물에 대하여 잔류농약 분석법기준을⁸⁾ 만족하고 있어 상기 4개 화합물의 토양중 잔류분에 대한 실용적 신속분석법으로서 충분히 활용될 수 있다고 판단된다.

Table 2. Recovery and detection limit of carbofuran and its aminothio derivatives from soils.

Compound	Fortification (ppm)	Recovery* (%)	Detection limit (ppm)
Carbofuran	1.0	100.6±6.3	0.05
	10.0	107.5±6.0	
Carbosulfan	1.0	100.3±4.6	0.02
	10.0	107.7±0.4	
Furathiocarb	1.0	91.0±5.0	0.05
	10.0	75.8±3.7	
Benfuracarb	1.0	97.6±5.0	0.05
	10.0	91.5±7.3	

* Mean values for triplicate samples with standard errors

토양중 carbofuran 방출 특성

침수 논상태와 습윤 밭상태의 토양에 carbosulfan, furathiocarb 및 benfuracarb를 처리한 후 경시적으로 모화합물의 분해 및 carbofuran의 방출양상을 조사한 결과는 각각 그림 1, 2 및 3과 같다. Carbofuran의 aminothio 유도체인 모화합물들은 토양중에

서 carbamoyl N-S 결합이 신속히 분해되어 carbofuran을 방출하였다. Carbosulfan의 경우 모화합물의 분해양상은 1차 분해반응을 따랐으며 회귀곡선식에 의하여 산출한 반감기는 침수 및 습윤상태에서 각각 36.4 및 68.2 시간으로 침수상태에서 더 빠른 분해 속도를 나타내었다. 모화합물의 분해에 따라 carbofuran의 방출이 빠르게 증가하는 경향을 보였으며 습윤상태에서보다 침수상태에서의 증가속도가 더 크게 나타났다. 토양중 carbofuran의 농도는 처리 5일후 최고치에 도달, 64~79%의 전환율을 나타내었고 그 이후는 완만한 감소경향을 보였는데 이는 모화합물로부터의 carbofuran 방출량에 비하여 토양내 carbofuran 잔류분의 소실량이 더 크기 때문이라 판단된다. Carbosulfan과 방출 carbofuran의 양을 합한 총회수율과 토양에 carbofuran을 직접 처리하였을 때의 회수율을 비교하여 보면 carbofuran을 직접 처리하였을 때가 처리 2~8일간에 4~12% 더 높은 회수율을 나타내었는데 이는 carbosulfan이 토양중에서 전적으로 carbofuran으로만 분해되는 것이 아니라 다른 분해 경로도 존재함을 시사하고 있다⁹⁾.

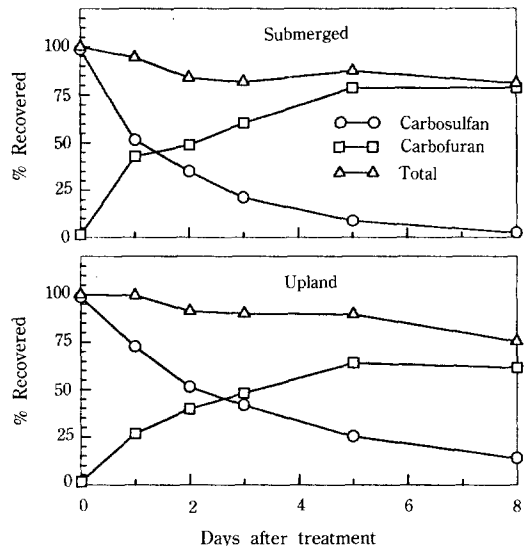


Fig. 1. Evolution of carbofuran in soils treated with carbosulfan.

Furathiocarb 처리토양에서도 carbosulfan 처리시와 대체로 유사한 경향을 보였으나 모화합물의 분해반감기가 침수 및 습윤 토양에서 각각 27.3 및 23.2 시간으로 carbosulfan에 비하여 짧았고 carbofuran의 방출 속도는 습윤 상태에서 오히려 빠르게 나타났다. 토양중 방출 carbofuran의 농도가 최고점에 도달하는데 소요되는 시간은 처리후 5일로 carbosulfan 처리시와 유사하였으나 습윤상태에서의 전환율이 carbosulfan에 비하여 20% 정도 더 높게 나타났다. Benfuracarb의 경우는 모화합물의 분해 반감기가 침수 및 습윤상태에서 각각 23.5 및 24.8시간으로 나타나 furathiocarb의 분해속도와 거의 유사하였고 carbofuran 방출양상도 수분조건에 거의 영향을 받지 않았다. 최고 carbofuran 농도는 처리 5일후에 관찰되어 타 유도체와 같은 경향을 보였으나 침수상태에서의 carbofuran 전환율이 다소 낮았다. 이러한 3종 유도체간 carbofuran 방출 양상의 차이는 산촉매 가수분해반응으로 추정되는 carbamoyl N-S결합의 분해에⁹⁾ 대하여 상이한 촉매구조가 영향을 미치기 때문이라 생각되며 이는 carbosulfan과 furathiocarb간 산성용액에서의 분해속도 차

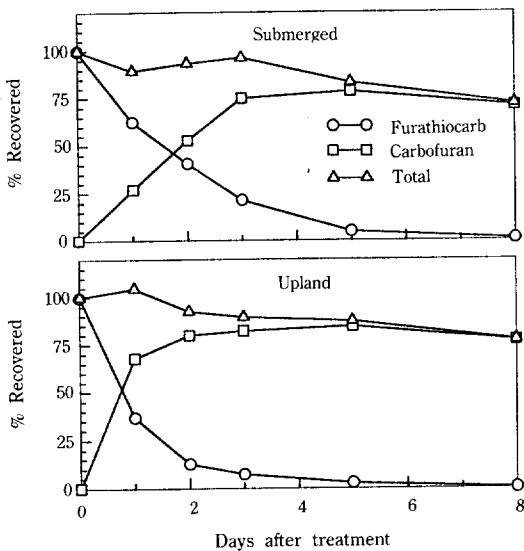


Fig. 2. Evolution of carbofuran in soils treated with furathiocarb.

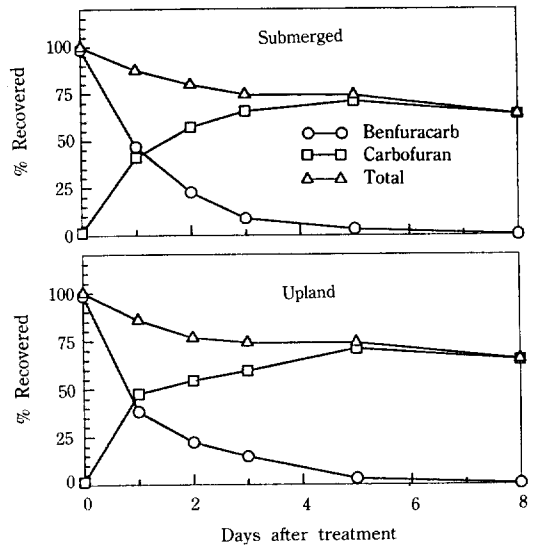


Fig. 3. Evolution of carbofuran in soils treated with benfuracarb.

Table 3. Residue balance of aminothio derivatives of carbofuran in soils*

Applied compound	Recovery(%)		
	Converted**	Parent	Total
<u>Submerged</u>			
Carbosulfan	78.6	8.8	87.4
Furathiocarb	78.4	4.8	83.2
Benfuracarb	71.0	3.1	74.1
Carbofuran (reference)	—	83.9	83.9
<u>Upland</u>			
Carbosulfan	74.2	25.4	89.6
Furathiocarb	84.4	2.7	87.2
Benfuracarb	71.0	3.0	74.0
Carbofuran (reference)	—	87.0	87.0

* 5 Days after treatment

** Portions converted into carbofuran (calculated as the parent compound)

이에 대한 자료²⁾로부터도 예상될 수 있었다.

토양중 방출 carbofuran의 농도가 최고수준에 도

달한 처리 5일후 수분조건에 따른 각유도체 농약별 carbofuran으로의 전환율을 표 3에 나타내었다. 침수상태에서의 전환율은 71~79% 범위로 3종 유도체중 benfuracarb의 전환율이 다소 낮게 나타났고 습윤 상태에서는 64~84% 범위로 furathiocarb가 가장 높았던 반면 carbosulfan의 전환율이 가장 열등하였다. 유도체농약들의 carbofuran으로의 전환율을 carbofuran 직접처리시 토양중 잔존비율과 비교하여 보면 침수 및 습윤 상태에서 각각 직접처리시의 85~94%와 74~97% 수준을 보였다. 이러한 결과를 근거로 할 때 3종의 aminothio 유도체 처리시 토양중 carbofuran의 농도는 carbofuran을 직접 처리할 때보다 그 수준이 낮게 유지되었으나 이로 인한 약효 저하의 문제점은 크게 우려되지 않는다고 판단된다. 왜냐하면 carbofuran의 살충력 유지기간은 벼멸구의 경우 처리후 23-67일로 보고되고 있어¹⁰⁻¹¹⁾ 본 연구에서 조사된 carbofuran의 토양중 반감기(침수상태 23일, 습윤상태 25일)를 고려할 때 유도체 농약 처리후 50%의 전환율로도 충분한 약효가 예상되기 때문이다. 오히려 유도체형태의 사용은 살포초기에 환경중 carbofuran 농도의 급격한 상승을 크게 완화시키고 있어 특히 수도에서의 어독성 문제를 감안할 때, 이러한 aminothio 유도체형태로의 사용은 살포자에 대한 급성적 안전성 확보뿐만 아니라 비표적생물체에 대한 부작용도 크게 경감하는 효과가 있을 것으로 생각된다.

요 약

Carbofuran의 aminothio 유도체로서 국내에서 사용되고 있는 살충제들인 carbosulfan, furathiocarb 및 benfuracarb를 논 및 밭상태 수분조건별로 토양에 처리하고 토양중 분해양상 및 carbofuran 방출 특성을 조사하였다. 토양에 처리한 유도체들은 토양중에서 carbamoyl N-S간 결합의 붕괴에 따라 carbofuran을 빠른 속도로 방출하였다. 토양중 분해반감기는 23~68시간 범위로서 유도체 측쇄구조 및 토양수분조건에 영향을 받는 것으로 나타났다. 토양

처리 5일후 유도체농약들의 carbofuran으로의 유효 전환율은 64~84% 범위였으며 유도체형태로의 처리는 carbofuran 직접처리에 비하여 토양중 carbofuran 전류수준의 급격한 상승을 완화, 직접살포에 따른 부작용을 경감시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 농약공업협회 (1994). 농약연보, 551pp.
2. Tomlin, C. (1994). The Pesticide Manual, 10th ed., 1341 pp., British Crop Protection Council, Surrey, UK.
3. Fukuto, T.R. (1984). Propesticides, In: Pesticide Synthesis Through Rational Approach, Magee, P.S., Kohn, G.K. and Menn, J.J. ed., ACS Symp. Ser., **255**, p. 87, American Chemical Society, Washington DC, USA.
4. Fahmy, M.A.H., Mallipudi, N.N. and Fukuto, T.R. (1987). Selective toxicity of N,N'-thiodicarbamates, J. Agric. Food Chem., **26** : 550.
5. Fahmy, M.A.H. and Fukuto, T.R. (1981). N-Sulfinylated derivatives of methylcarbamate esters, J. Agric. Food Chem., **29** : 567.
6. Drabek, J. and Bachmann, F. (1983). Proinsecticides: structure-activity relationship in carbamoylsulphenyl N-methylcarbamate, In Pesticide Chemistry: Human Welfare and the Environment Vol. 1, Proc. 5th IUPAC Cong. Pestic. Chem., p. 271, Pergamon Press, NY, USA.
7. Association of Official Analytical Chemists (AOAC) (1990). Official Method of Analysis, 15th ed., p. 291, AOAC Inc., VA, USA.
8. 농촌진흥청 (1993). 농약의 시험기준과 방법, 농촌진흥청고시 제41호.
9. Umetsu, N., Nishioka, T. and Fukuto, T.R. (1981). Acid-catalyzed alteration of 2,3-dihy-

dro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl(di-n-butylaminosulphenyl)methylcarbamate via nitrogen-sulfur bond cleavage. 2. separation and identification of polysulfide derivatives, J. Agric. Food Chem., **29** : 1280.

10. 유재기, 나승용, 최인후 (1986). 벼멸구 방제시

기 및 살포약량별 방제효과시험, 농약연구소 시험연구보고서, p. 141.

11. 우기대, 최승윤, 이형래, 유재기 (1981). 침투성 살충제의 수도해충방제효과 및 식물생장에 미치는 영향, 농약연구소 시험연구보고서, p. 208.