

포장조건에서 Kinetic Models로부터 산출한 Benfuresate 및 Oxolinic Acid의 토양중 반감기 비교평가

양재의 · 박동식 · 한대성

Comparative Assessment of the Half-lives of Benfuresate and Oxolinic Acid Estimated from Kinetic Models Under Field Soil Conditions

Jae E. Yang, Dong-Sik Park and Dae-Sung Han

Abstract

Benfuresate or oxolinic acid, as an experimental pesticide, was applied to the different textural paddy or upland soil respectively under the field condition and the residual concentrations were determined. Six kinetic models were employed to characterize the best-fit kinetic model describing the residual pattern of benfuresate or oxolinic acid and the $t_{1/2}$ estimated from each model was comparatively assessed. All of the six models explained significantly the residual patterns of the pesticides but the empirical models such as PF, EL, and PB were not recommendable for the $t_{1/2}$ estimation. Among theoretical models, the residual patterns were followed in the orders of the second-order(SO) > first-order(FO) > zero-order(ZO) kinetics, judging from the size and significance of coefficient of determination and standard error. However, the multiple FO model, consisting of the fast and slow decomposition steps, was better than the single FO model for the residual pattern and the r^2 in this case became similar to that of SO kinetic model. Thus the multiple FO and SO models were represented as the best fit model of the experimental pesticide. The $t_{1/2}$ of benfuresate estimated from the single FO kinetic model in Weolgog and Cheongwon series was 49 and 63 days, respectively, which were 20 and 13% longer than the respective $t_{1/2}$ from the SO kinetic model. The $t_{1/2}$ of oxolinic acid from the FO model in Yonggye and Ihyeon series were 87 and 51% longer than those from the SO kinetic model, respectively. These results demonstrated that the best-fit model representing the residual pattern of a pesticide and the resultant $t_{1/2}$ might be variable with the kinds of pesticides and the environmental conditions. Therefore it is recommended that the half-life of a pesticide be assessed from the best-fit model rather than from the FO kinetic model uniformly.

서 론

잡초 및 병충해를 방제하고, 농작물의 생산성 및 품질 향상을 위해 농약의 사용량이 증가하고 있는 실정이고¹⁾ 이에 따라 사용된 농약의 잔류량도 증가되어 환경적으로 문제시되고 있다. 농약의 잔류유형은 환경요인에 의해 크게 달라진다고 알려져 있다^{2,3,4)}. 따라서 토양 환경의 변화에 따른 농약의 잔류량 측정은 농약의 안전성 평가에 중요하므로, 국내의 경우도 신규 농약의 등록을 위한 품목고시 과정에서 토양 및 작물체중 농약 잔류량 측정이 필수적으로 요구되고 있다⁵⁾. 토양에 사용된 농약의 반감기($t_{1/2}$)는 농약의 잔류성을 평가하는 중요한 도구로서 사용되고 있다. 우리나라의 농약 품목 관련 고시에서도 “처리 직후의 분석치가 최고치의 1/2이 되는 시간을 기재하고 분해곡선을 반 대수도표(농도를 대수로 함)를 이용하여 도시한다”로 하여 잔류량 분석 결과에 반감기($t_{1/2}$) 표시를 요구하고 있다⁵⁾. 반감기에 대한 농약 품목고시 지침서의 설명대로 도시하였을 때 Data는 직선식을 나타내어야 하며 이로부터 최초 사용량의 50%가 되는 시간을 구하는 것으로 이해된다.

일정 시간(t) 후 토양에 남아 있는 농약의 농도(C)에 관한 소설식은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\frac{[C]}{dt} = -k[C]^n \dots \dots \dots (1)$$

k : 반응상수(rate constant)

n : fitting parameter

따라서 $\log[C]$ 와 시간(t) 사이를 도시(Plot)하였을 때 그 결과는 직선식 (n = 1)이 될 수도 있고, 곡선식(n < 1 : n > 2)이 될 수 있다. 이는 토양중 농약의 잔류성은 농약 자체의 특성과 농도 뿐 아니라 미생물, 광, 온도 등의 매우 복잡한 환경 조건에 의해 크게 영향을 받고 있기 때문이다⁶⁾. 토양중 농약의 분해 과정을 그림으로 표시하면 Nonlinear(n>2) 관계를 보여주는 결과가 흔히 보고되고 있으며^{7,8)}, 이는 직선식을 보여주는 경우에 비교하여 농약이 서서히 분해되어 없어지기 때문이다.

그러므로 반감기의 추정에는 농약 품목고시 지침서⁵⁾와 같이 일률적인 방법에 의해 평가되어서는 안되고, 잔류시험이 수행된 환경 조건에서 얻어진 잔류량과 시간과의 관계를 도시하였을 때 이 식을 가장 잘 대표하는 model로부터 반감기를 추정하는 것이 보다 더 정확한 평가 방법이라고 생각한다.

토양에서 농약의 잔류성을 평가하는 방법으로 여러 가지 실험식 및 경험식들이 사용되고 있다. 농약과 같은 화합물이 분해되기 시작하면 시간의 함수에 따른 잔류량 및 잔류양상은 그 화합물 자체의 특성 및 농도에 크게 의존하게 된다. 따라서 시간에 따른 농약의 잔류량 평가는 kinetic model이 주로 응용되고 있다⁶⁾. Kinetic model은 농약을 사용하고 특정 시간 후에 남아 있는 농도 및 일정 시간 후에 남게 될 농도를 규정할 수 있을 뿐 아니라 인간, 동물, 식물체 등으로 이동하기 전에 토양에서의 동태(fate)를 추정 가능케 하기 때문에 농약의 안전성 평가에 매우 중요한 도구로 활용될 수 있다.

본 연구에서는 benfuresate와 oxilinic acid를 공시 농약으로 선정하고 각각의 공시농약에 대해 토성을 달리하는 2지역의 포장에 사용한 후 시간별로 토양시료중 잔류량을 측정하였다. 이를 근거로 하여 공시농약의 안전 사용에 관한 기초 자료를 구하는 일환으로 여러 가지 model들을 도입하여 반감기($t_{1/2}$)를 계산하였고, model 간의 곡선맞춤(curve fitting) 및 계산된 반감기의 차이를 비교 평가하였다.

재료 및 방법

1. 공시약제

본 실험의 benfuresate 표준 물질(순도 : 97.1%)은 한국농약(주)으로부터, Oxilinic acid 표준 물질(순도 : 99.6%)은 동방아그로(주)로부터 각각 분양 받아 사용했다. Benfuresate(2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl ethanesulfonate)는 benzofuran계통의 선택성 제초제이며, 논 토양에서 발생하는 올방개(*Elocharis kuroguwai*) 뿐만 아니라 벼풀(*Sagittaria trifolia*), 너도밤동사니(*Cyperus serotinus*) 등 일년생, 다년생 잡초 방

제에 효과적인 약제로 알려지고 있다^{9,10}. Oxolinic acid (5-ethyl-5,8-dihydro-8-oxo-1,3-dioxolo [4,5-g] quino-line-7-carboxylic acid)는 quinoline계 살균제로서 배추 무름병 방제에 효과적인 약제로 알려지고 있다^{11,12,13,14}.

2. 공시토양

토양에 대한 공시농약의 잔류성 시험은 benfuresate의 경우 논토양으로 월곡(Weolgog)통(강원도 춘천군 지내리 : WG), 청원(Cheongweon)통(춘천시 우두동 : CW)을 선정했고, oxolinic acid는 밭토양으로 용계(Yonggye)통(춘천군 신북면 유포리 : YG)과 이현(Ihyeon)통(춘천시 우두동 : IH)을 각각 선정하여 포장 시험을 수행하였으며 각 토양의 이화학적 성질은 표 1과 같다.

3. 공시농약의 처리

토양에 대한 benfuresate의 잔류성 시험을 위한 약제 살포는 두 가지 토양에 오대벼(*Oryza sativa L.*)를 이앙하고 10일 후에 1회 시용량 0.6kg benfuresate a.i./ha 수준으로 수면에 균일하게 시용 했다. 각 처리 구간은 plastic판을 사용하여 다른 처리구의 논물 유입을 방지 하였다. 살포한 후 0, 3, 7, 14, 28, 40, 60 그리고 90일 후에 각 시험구당 10개 지점에서 auger를 사용하여 10 cm 깊이에서 토양을 채취한 후 시료로 이용하였다. Oxolinic acid의 약제 살포는 각각의 두 가지 토양 표면에 1.4kg(a.i.)/ha 수준으로 균일하게 처리한 후 0, 3, 7, 14, 21, 30, 50, 70, 100일 후에 auger로 10cm 깊이의 표토를 채취하였다. 토양 시료는 실험실로 운반한 후 즉시 잔

류량을 분석하였다.

4. 분석방법

토양중 benfuresate의 잔류량 분석은 Horne와 van Hoostraten방법⁹에 따라 토양 시료를 Methanol과 Dichloromethane으로 추출한 후 flame photometric detector가 장착된 gas chromatograph(GC)로 정량 했다. Oxolinic acid의 토양중 잔류량 분석은 住友化學工業(株)¹²의 방법에 준하여 KOH-methanol혼합액과 dichloromethane으로 추출한 후 high performance liquid chromatograph(HPLC)로 정량 했다. GC및 HPLC의 분석조건은 상기 문헌의 조건과 동일하였다. 분석방법의 효율성을 측정하기 위해 동일 조건하에서 각각의 농약을 0.5 및 1.0mg a.i./kg 수준으로 토양에 처리한 후 정량한 회수율 결과는 표 2와 같다. Benfuresate의 회수율은 78~80%, oxolinic acid의 회수율은 89~ 94% 범위에 속했다.

5. Kinetic Models

포장 조건하에서 토양중 benfuresate와 oxolinic acid의 잔류량과 시간과의 관계식 및 반감기($t_{1/2}$)를 평가하기 위해 도입된 model들은 표 3과 같다. FO, ZO, SO models은 시용된 농약들의 잔류량을 molar%로 표시한 후 시간(t)과의 관계를 구하는 실험식이며, PF, EL, PB models은 공시농약의 잔류량(molar %)과 변형된 시간과의 관계를 나타내는 일종의 경험식(Curve Fit)으로 간주되는 식들이다¹⁵.

표 3에서 보여준 model들이 시간에 따른 benfuresate

Table 1. Physical and chemical characteristics of the field experimental soils.

Series	Texture*	pH (1 : 5)	O.M. (%)	Exchangeable cation			P ₂ O ₅ (mg/kg)
				K	Ca	Mg	
				———— (cmol(+)/kg) ————			
Weolgog(WG)	SL	6.5	1.8	0.42	5.71	0.83	84
Cheongweon(CW)	CL	5.2	3.0	0.32	3.84	0.50	137
Yonggye(YG)	L	5.8	2.3	0.31	2.00	0.57	57
Ihyeon(IH)	SiL	4.7	2.8	0.23	7.60	2.45	170

*SL : sandy loam, CL : clay loam, L : loam, and SiL : silt loam.

Table 2. Recovery of benfuresate and oxilinic acid from soils fortified at 0.5 and 1.0mg/kg.

Compound	Soil series	Fortification(mg/kg)	Recovery(%)*
Benfuresate	Weolgog	0.5	77.7
		1.0	79.0
	Cheongweon	0.5	78.3
		1.0	79.5
Oxilinic acid	Yonggye	0.5	89.3
		1.0	90.5
	Ihyeon	0.5	89.7
		1.0	93.8

* : Means averaged over 3 replications.

및 oxilinic acid의 잔류량을 유의성 있게 설명할 수 있는지는 결정계수(coefficient of determination : r²)와 model의 표준오차(standard error : SE)값을 근거로 하여 평가했다.

$$SE = \left[\sum \{ (Y_m)_t - (Y_p)_t \}^2 / df \right]^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

- (Y_m)_t : measured values of the dependent variables at time=t
- (Y_p)_t : predicted values of the dependent variables at time=t
- df : degree of freedom

Table 3. Models employed to estimate the half-life of the benfuresate and oxilinic acid residues in soils under field conditions.

Models	I.D.	Equations*	Half-life(t _{1/2} , days)
First Order Kinetics	FO	ln[R] _t = ln[R] ₀ - k t	0.693/k
Zero Order Kinetics	ZO	[R] = [R] ₀ - k t	[R] ₀ /2 k
Second Order Kinetics	SO	1/[R] _t = 1/[R] ₀ + k t	1/k [R] ₀
Power Function Model	PF	ln[R] _t = ln[R] ₀ + k ln t	e ^(0.693/k)
Elovich Model	EL	[R] _t = [R] ₀ - k ln t	e ^{[R]₀/2 k}
Parabolic Model	PB	[R] _t = [R] ₀ - k t ^{1/2}	{ [R] ₀ /2k } ²

* [R]_t and [R]₀ : molar % of benfuresate or oxilinic acid residues at time t and 0 days, respectively.
k : rate constants or regression coefficient.

결과 및 고찰

1. 토양중 benfuresate 와 oxilinic acid 의 잔류량
포장 시험 토양중에 잔류하는 benfuresate 와 oxilinic acid의 잔류량은 표 4와 같다. 두 공시약제의 잔류량은 시간이 경과함에 따라 감소하여 benfuresate의 경우 90 일 후 잔류량은 시용 초기에 비해 약 30% 정도였고, oxilinic acid의 경우 100일 후에는 6% 이하만이 잔류했다. 농약의 잔류량은 토양의 특성, 특히 점토 및 유기물 함량에 따라 영향을 받는 것으로 알려지고 있으나^{4,6)}, 본 시험 공시약제들의 잔류량은 공시토양 사이에 유의성 있는 차이가 없었고 benfuresate의 분해 속도가 oxilinic acid의 분해 속도보다 느린 것으로 나타났다.

2. Benfuresate 및 oxilinic acid 잔류량변화에 대한 models

표 5는 공시농약의 잔류량과 시간과의 관계식을 나타낸 model들을 보여주고 있다. 공시농약의 반감기를 평가하기 위한 모든 model들은 benfuresate 및 oxilinic acid의 시간에 따른 잔류량을 유의성(p<0.05)있게 설명해 주었다. FO, ZO, SO models은 시간에 따른 반응 물질의 변화를 표시하여 반응비, 반응상수, 평균잔류시간(mean resident time)등을 구할 수 있는 실험식으로 농약을 비롯한 환경오염 물질의 이동 및 동태(fate)를 구하는데 주로 활용되는 식이다¹⁵⁾. 반면에 PF, EL, PB models은 변형시킨 시간과 종속변수 사이의 곡선맞춤을 위해 사용되는 경험식으로 PF, EL식은 초기시간 (t=0)

Table 4. Residues of benfuresate or oxolinic acid in the different field soils with sampling time*

Soil sampling time** day	Benfuresate		Oxolinic acid	
	Weolog	Cheong weon	Yonggye	Ihyeon
0	1.10	1.02	1.40	1.41
3	1.00	0.95	0.93	0.89
7	0.80	0.86	0.90	0.84
14	0.67	0.80	0.70	0.62
21	—***	—	0.39	0.35
28	0.50	0.67	—	—
30	—	—	0.29	0.29
40	0.43	0.60	—	—
50	—	—	0.20	0.22
60	0.37	0.52	—	—
70	—	—	0.11	0.18
90	0.30	0.37	—	—
100	—	—	0.09	0.07

* : Benfuresate(0.6 kg/ha) or oxolinic acid(1.4kg/ha) was applied separately to the specified soils in the field.

** : Soil sampling time(day) after applying the benfuresate or oxolinic acid.

*** : No Samples were taken on the specified time

의 변형에 문제가 있으므로 곡선맞춤 이외의 목적으로 활용하는 데는 권장되지 않는 model이다¹⁵⁾.

실험 결과에 대해 가장 적절한 model을 선정하는 과정은 model이 큰 결정계수(r^2)를 갖고, 작은 표준오차(SE)를 갖는 것을 기준으로 삼고 있다¹⁶⁾. 그러나 높은 r^2 값과 낮은 SE값을 갖는 것은 동일한 model을 사용하여 각각 다른 실험 조건을 비교 설명하는 데는 적합하나 SE를 계산할 때 model이 다를 경우 종속변수의 측정치와 예측치의 절대값의 크기가 다르기 때문에 SE의 크기를 절대적으로 반영시키기는 어렵다고 사료된다. 이는 미생물의 특성에 따라 차이는 있으나 최초 사용되는 농약의 농도가 Michaelis-Menten상수(Km)보다 매우 높거나 또는 낮은 경우에 관찰될 수 있다고 설명하고 있다. 그러므로 본 과제에서 최적 model을 선정할 때 결정계수의 크기와 유의성을 우선적으로 고려하고 SE크기의 상대값을 고려하여 판정 기준으로 활용했

다.

Benfuresate의 경우 2가지 토양에서 FO와 SO model이 ZO model보다 잔류량과 시간과의 관계를 더 유의성 있게 설명해 주고 있다. ZO model은 비교하는 식中最 높은 SE값을 보여 주었고 월곡통의 경우 가장 낮은 r^2 값을 보여주어 benfuresate의 잔류 유형을 표현하는데 적합치 않은 것으로 간주 되었다. 이는 benfuresate의 잔류량이 사용된 농약의 농도와 밀접하게 관련되어 있기 때문으로 생각 되었다. Alexander와 Scow⁶⁾에 의하면 농약의 생분해는 ZO를 따르는 경우가 종종 있으나 분해(잔류)양상을 나타내는 식들이 매우 비슷할 때 model사이의 차이를 밝혀서 최적 model을 선정하는 것은 매우 어려운 일이며, 이는 non-linear 회귀분석을 통해서도 구하기 힘든 과제라고 했다. 특히 결과의 정확성이 결여되었다든지 또는 회귀분석의 자유도가 적었을 때 더욱 그러한 실정이다. 따라서 Schmidt등^{17,18)}은 model의 최종 선택은 연구자들이 임의적으로 선정할 수도 있다고 보고하고 있다. 더욱이 미생물 성장이나 효소작용을 고려하면 더욱 복잡한 model이 필요하겠으나 이 경우는 실용적인 해석의 근거가 결여될 수 있는 단점을 지니게 된다.

Benfuresate의 잔류유형은 월곡통인 경우 SO model, 청원통인 경우 FO 또는 SO model이 가장 유의성 있게 설명하고 있다고 볼 수 있었다(표 5, 그림 1-(a)). 이는 benfuresate의 잔류유형이 사용된 농약농도의 1차승, 2차승, 또는 농도와 다른 환경 요인과의 상호작용에 비례하여 영향을 받고 있음을 시사해 주고 있다. 그러나 월곡통에서 SO식이 FO식보다 높은 r^2 값을 갖는 것은, FO model의 경우 <그림 1-(a)>의 점선이 보여주고 있듯이, benfuresate의 잔류유형은 single first order 보다는 multiple first order를 따르고 있었으며 약 2주 일까지의 빠른 분해단계(Step I : $r^2=0.97, k_1=0.0365, SE=0.04$)와 이후 서서히 분해되는 단계(Step II : $r^2=0.94, k_2=0.0099, SE=0.08$)로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 각 단계의 r^2 값이 SO식의 r^2 값과 비슷해졌다. 한편 청원통 토양의 경우 single first order식에 매우 유의성 있게 설명되어 토양간의 차이를 볼 수 있었다.

Table 5. Statistical parameters for estimation of the models employed to describe changes in the benfuresate and oxilinic acid residue in the field soils. Half-life($t_{1/2}$) was derived from models based on the formula in Table 3.

Model	Intercept ¹⁾	k ¹⁾	r ²⁾	Weogye Series			Cheongweon Series					
				SE	t _{1/2}	$\Delta t_{1/2}$ ²⁾	Intercept	k	r ²⁾	SE	t _{1/2}	$\Delta t_{1/2}$ ²⁾
Benfuresate												
FO	4.05	1.416×10^{-2}	0.89*** ³⁾	0.71	48.9	-	4.538	0.011	0.98**	0.05	63.0	-
ZO	81.480	0.752	0.77***	13.88	54.2	10.8	91.160	0.668	0.94***	5.99	68.2	8.3
SO	1.163×10^{-2}	2.977×10^{-4}	0.97**	0.02	39.1	-20.0	0.010	1.831×10^{-4}	0.98**	0.003	54.6	-13.3
PF	4.963	0.354	0.99**	0.04	7.1	-85.5	4.923	0.251	0.87**	0.13	15.8	-74.9
EL	110.300	18.878	0.99**	1.61	18.6	-62.0	115.400	15.965	0.95**	4.90	37.1	-41.1
PB	96.870	82.49	0.95***	6.80	34.5	-29.4	102.600	6.838	0.99***	3.90	56.3	-10.6
Oxilinic acid												
Yongye Series												
FO	42.15	2.752×10^{-2}	0.92***	0.31	25.2	-	4.175	2.652×10^{-2}	0.92***	0.20	26.1	-
ZO	65.300	0.779	0.68***	19.49	41.9	66.3	62.240	0.728	0.64**	19.78	42.7	63.6
SO	5.083×10^{-3}	1.531×10^{-3}	0.98**	0.01	3.3	-86.9	12.724×10^{-3}	0.988×10^{-3}	0.97**	0.02	12.7	-51.3
PF	5.433	0.733	0.91***	0.29	2.6	-89.7	5.270	0.683	0.89***	0.31	2.8	-89.3
EL	94.640	20.653	0.94**	6.72	10.6	-57.9	86.900	18.049	0.95***	5.53	11.1	-57.5
PB	85.540	9.447	0.90***	11.12	20.5	-18.7	81.800	8.960	0.87***	11.77	20.8	-20.3
Ihyeon Series												
FO	42.15	2.752×10^{-2}	0.92***	0.31	25.2	-	4.175	2.652×10^{-2}	0.92***	0.20	26.1	-
ZO	65.300	0.779	0.68***	19.49	41.9	66.3	62.240	0.728	0.64**	19.78	42.7	63.6
SO	5.083×10^{-3}	1.531×10^{-3}	0.98**	0.01	3.3	-86.9	12.724×10^{-3}	0.988×10^{-3}	0.97**	0.02	12.7	-51.3
PF	5.433	0.733	0.91***	0.29	2.6	-89.7	5.270	0.683	0.89***	0.31	2.8	-89.3
EL	94.640	20.653	0.94**	6.72	10.6	-57.9	86.900	18.049	0.95***	5.53	11.1	-57.5
PB	85.540	9.447	0.90***	11.12	20.5	-18.7	81.800	8.960	0.87***	11.77	20.8	-20.3

1) Intercept and k values(slopes) of the respective models shown in Table 3.

2) Changes(%) in half-lives of benfuresate or oxilinic acid based on those estimated from the FO model

Positive or negative values indicate the % of increment or decrement, respectively.

3) Significant at p<0.05 and <0.01 respectively

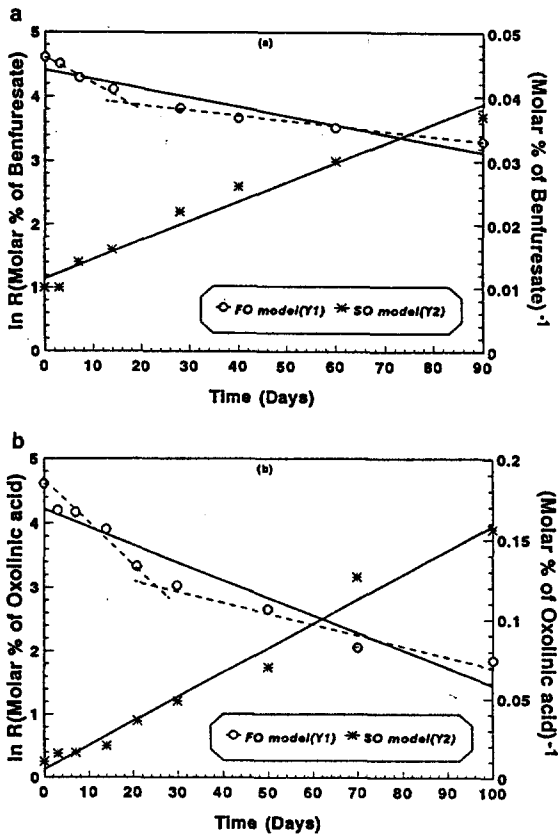


Fig 1. Rate curves of the first-order(FO) and second-order(SO) kinetic models for (a) benfuresate in Weolgog series and (b) oxolinic acid in Yonggye series. For the FO model, the single FO(solid lines) and the multiple FO kinetic model (dotted lines) were separately shown for both pesticides.

실험식의 반응비 상수는 월곡통이 청원통보다 다소 커서 월곡통에서 benfuresate가 빠르게 분해되고 있음을 알 수 있었다.

농약의 반감기는 kinetic model의 반응비 상수(k)로부터 산출되기 때문에(표 3) 어느 model의 k 값을 사용하는지에 따라 반감기 값도 매우 달라지게 된다. 농약과 같은 화합물의 토양에서의 분해(잔류)양상은 화합물 자체 특성뿐 아니라 다른 환경 요인에 의해 크게

영향을 받기 때문에 이를 고려하여 잔류분석치를 가장 적절하게 설명하는 kinetic model을 도입하는 것이 요구되고 있다^{6,15)}. 따라서 본시험의 공시약제에 대해서는 큰 무리가 없겠으나 미지 농약의 잔류유형에 대해 농약 품목고시 지침서⁵⁾와 같이 일률적으로 FO model을 적용하는데는 다소 무리가 있을 것으로 사료된다. Benfuresate의 잔류유형이 Multiple FO model을 따른다고 할 때 반응비 상수도 k_1 , k_2 가 존재할 수 있으며 이에 따른 반감기 산출 및 평가에 어려움이 수반될 수 있다고 본다. 농약 및 다른 유기화합물의 분해양상을 설명할 수 있는 적절한 Kinetic model을 개발할 필요성이 매우 크다고 생각된다. 경험적인 PF, EL models도 benfuresate의 잔류유형을 유의성 있게 설명해 주고 있었으나 이 model들은 초기 시간을 배제한 곡선맞춤을 보여주는 결과이기 때문에 이 식물로부터의 반감기 산출에는 제한이 있는 것으로 판단된다. 한편 PB model은 초기 시간을 고려한 식으로 높은 유의성은 인정되었으나 표준오차가 비교적 큰 편이었다.

Oxolinic acid의 잔류유형에 대한 model들의 적합성은 benfuresate와 비슷했으며, 높은 r^2 값, 유의성 및 상대적 SE값을 기준으로 판단할 때 SO>FO kinetic model이 가장 적합한 식으로 간주되었다. 따라서 oxolinic acid도 사용한 농약의 농도에 비해하거나 기질 농도와 다른 환경 요인과의 상호작용에 따라 분해 양상이 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. FO model의 r^2 값이 SO model의 r^2 값보다 다소 낮은 것은 <그림 1-(b)>의 점선에서 볼 수 있듯이 단순 FO model보다는 2단계로 구성된 multiple first order kinetics를 따르기 때문으로 생각된다. Oxolinic acid의 경우도 benfuresate와 유사하게 20~30일까지 비교적 빨리 분해되는 Step I ($r^2=0.94$, $k_1 = 0.0535$, SE = 0.14)과 그 이후 서서히 분해되는 Step II ($r^2=0.95$, $k_2 = 0.0191$, SE = 0.17)로 분리할 수 있었다. 문¹⁹⁾, 문 과 양²⁰⁾, 송등²¹⁾, 이등²²⁾, 홍 과 김²³⁾ 등은 사용한 농약들의 분해성을 알아보기 위해 일종의 First order kinetic models를 활용하였고, 이를 통해 반감기를 구하였으나 일부 결과는 FO model을 벗어나는 경향이 있었으나 다른 kinetic models를 도입하여 평

가하지는 않았다. 실험식 models로부터 얻은 반응비 상수값들은 2가지 공시토양의 경우 비슷했으며 이는 oxilinic acid의 분해속도가 토양의 특성 차이에 크게 영향을 받지 않음을 시사해 주고 있다. PF, EL, PB식들도 oxilinic acid의 잔류유형을 유의성 있게 묘사하고 있었으나 위에서 언급한 바와 같이 화합물질의 잔류성이나 동태 등을 설명하는데 제한성이 따르기 되며 EL, PB model의 경우 SE가 비교적 큰 값을 보여 주었다. 실험식중 ZO model은 2가지 토양에서 비교하는 여러 model들중 가장 낮은 r^2 값과 큰 SE값을 보여주어 적합하지 않은 식으로 간주되었다.

표 5의 model로부터 얻은 결과와 같이 시용된 농약의 시간에 따른 잔류유형(분해양상)은 특정식으로 일률적인 평가를 할 수 없었다. 잔류유형은 농약에 따라 각기 다를 수 있기 때문에, 결과를 도시하여 얻은 최적의 model을 통해 적절하게 평가될 수 있을 것으로 판단되며, 이는 환경에서의 농약의 화학적 특성을 정확하게 규정하는데 도움이 될 것으로 판단된다.

linic acid의 반감기($t_{1/2}$) 및 이의 model간 변화폭을 표 5에서 보여주고 있다. 각 model로부터 구한 반감기는 benfuresate의 경우 월곡통 토양이 청원통보다 짧아서 토양간의 차이를 보여 주었으나, oxilinic acid의 경우는 2가지 토양이 비슷했다. 각 토양에서 구한 benfuresate의 반감기가 oxilinic acid의 반감기보다 일반적으로 길었다. 농약의 품목고시 지침서⁵⁾에 표기한 대로, FO model로부터 구한 반감기를 기준으로 했을 때 다른 model로 구한 반감기의 변화 % ($\Delta t_{1/2}$)는 benfuresate가 ZO model에서 11~50% 증가되었으나 다른 model에서는 13~86% 감소되었고, oxilinic acid의 경우도 ZO model에서 64~66% 증가되었고 다른 식에서는 19~87% 감소되어 model간의 반감기 산출의 변화 폭이 매우 큰 편이었다. ZO model로부터 구한 반감기는 농약의 종류와 토양에 상관없이 FO로부터 구한 반감기보다 길었고 반면에 SO 및 경험식(PF, EL, PB model)으로부터 구한 반감기는 짧아지는 결과를 보여 주었다.

Benfuresate의 경우, 여러 가지 model中 SO식이 r^2 값이 크고 낮은 SE값을 갖는 model임을 고려할 때,

월곡통과 청원통 토양의 반감기가 FO model의 경우 각각 49, 65일에서 SO model의 경우 39, 55일로 20%와 15%가 짧게 평가되는 결과를 보여 주었다. 한편 oxilinic acid의 경우도 2가지 토양에서 SO model이 유의성 있게 잔류양상을 나타내는 model임을 감안할 때 이로부터 구한 반감기는 용계통의 경우 3.3일, 이현통의 경우 13일로 추산되어 FO model로부터 구한 반감기인 25일, 26일 보다 무려 51~87%가 짧아지는 경향을 보여 주었다.

PF, EL, PB models도 SO 또는 FO model과 같은 확률 범위에서 2가지 농약의 잔류성을 유의성 있게 나타내는 식들이었으나 이들로부터 구한 반감기는 FO model로부터 구한 반감기 보다 훨씬 짧게 평가되는 경향을 보여 주었고, PF, EL model의 반감기는 PB model보다 더욱 짧았다. 이는 PF 및 EL model의 경우 초기 시간의 잔류량을 배제했기 때문으로 간주된다. 따라서 이 두 가지 model은 반감기 산출을 위한 목적으로의 이용이 바람직하지 못한 것으로 평가된다. 이와 같이 model로부터 산출되는 반감기는 model에 따라 큰 변화를 초래할 수 있기 때문에 농약품목고시 지침서에서와 같이 “처리 직후의 분석치가 최고치의 1/2이 되는 기간을 기재한다”는 방법으로 평가되어서는 안되고, 잔류량과 시간과의 관계에 최적합한 model을 찾아낸 후 이 식의 반응비 상수를 이용하여 반감기를 산출하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 최적 model은 농약의 종류 및 환경 조건의 영향에 따라서 변화될 수 있는 가능성이 많기 때문에 model을 통한 잔류(분해)유형의 평가는 농약의 반감기를 산출하는데 우선적으로 고려해야 할 단계로 생각된다. 수학적으로 간편하거나 다른 연구자에 의해 널리 이용되기 때문에 어느 특정 model을 무조건 적용하는 것은 농약의 동태를 예측하는데 오류를 범할 수 있어 적합치 않으며 일정 시간 후 토양에 남게 될 농약의 농도, 환경에서의 이동성, 먹이연쇄로의 이동등을 설명할 수 있는 실용적인 model의 개발이 필요한 실정이다.

적 요

Benfuresate 및 oxolinic acid를 공시농약으로 선정하여 포장조건하에서 각각의 농약을 토성이 다른 논 및 밭토양에 사용하여 시기별로 잔류량을 측정한후 6가지 kinetic models을 도입하여 잔류유형을 나타내는 最適 model을 선정하고 각 model로부터 구한 반감기를 비교 평가했다. Benfuresate 및 oxolinic acid의 잔류유형은 6가지 model에 의해 유의성 있게 설명되고 있었으나 $t_{1/2}$ 산출을 위해 Power Function(PF), Elovich(EL), Parabolic(PB)등의 경험식을 적용하는것은 무리가 있었다. 실험식중 결정계수(r^2), 표준오차(SE) 및 유의성을 기준으로 평가할 때 second-order(SO)>first-order(FO)>zero-order(ZO) kinetic model 順이었다. 그러나 FO model의 경우, single FO kinetics 보다는 빠른 분해단계와 느린 분해단계로 구성된 multiple FO kinetics model이 잔류유형을 더 유의성있게 나타냈고, 이 경우 SO model과 비슷한 r^2 값을 보여 주었다. 따라서 2가지 공시농약의 잔류유형을 나타내는 최적 model은 multiple FO 또는 SO model로 평가되었다. Benfuresate의 경우 single FO model로 산출한 반감기($t_{1/2}$)는 월곡통과 청원통에서 각각 49, 63일로 SO model로부터 구한 $t_{1/2}$ 인 39, 55일 보다 20~13%가 길었다. Oxolinic acid의 경우 FO model로부터 구한 $t_{1/2}$ 은 용계통, 이현통에서 각각 25, 26일로 SO model로부터 구한 $t_{1/2}$ 보다 87~51% 긴 것으로 평가되었다. 이런 결과는 농약의 잔류유형을 나타내는 최적 model이 농약의 종류 및 환경조건에 따라 다를 수 있고 이에 따른 $t_{1/2}$ 도 변화폭이 크기 때문에 FO model을 일률적으로 적용하는 대신 최적 model을 선정하고 이로부터 $t_{1/2}$ 를 산출하는 것이 바람직 한 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 농약공업협회(1994). 농약연보.
2. Kuwatsuka, S.(1972). Degradation of several herbicides in soils under different conditions, Environ.

Toxicol. Pestic., **15** : 385~389.

3. Rao, D. M. R., and A. Z. Murty(1980). Persistence of Endosulfan in soils, J. Agri. Food Chem., **28** : 1099~1113.
4. Wagenet, R. J. and P.S.C. Rao(1990). Modeling Pesticide Fate in Soils. In : Cheng, H.H.(ed) Pesticides in Soil Environment : Processes, Impacts, and Modeling. Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, p. 351~399.
5. 농촌진흥청농약연구소(1994). 농약의 시험기준과 방법.
6. Alexander, M., and K.M. Scow(1987). Kinetics of Biodegradation in Soil. p. 243~269. In : Sawhney and Brown(ed) Pesticides and movement of Organic Chemicals in Soils. Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, WI.
7. Hamaker, J.W.(1972). Decomposition : Quantitative Aspects. p. 253~340. In : Goring and Hamaker(ed) Organic Chemicals in the Soil Environment. Marcel Dekker, New York.
8. Robinson, J.A.(1985). Determining Microbial Kinetics Parameters Using Nonlinear Analysis : Advantages and Limitations in Microbial Ecology. Adv. Microb. Ecol. **8** : 61-114.
9. Horne, S. D. and S.D. Van Hoostraten(1980). NC 20484, a new selective herbicide for control of Cyperus spp and other weeds in cotton. Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Weeds, **15**(1) : 201~208.
10. van Yahres, R. D., and J. A. Jagschitz(1982). Pre- and post emergence herbicides for the control crabgrass in lawn areas, Proc. Annu. Meet. Northeast Weed Sci. Soc., **36** : 292~297.
11. 조의규(1985). 배추무름병의 발생 생태와 방제법, 연구지도 속보, **4** : 10~12.
12. 住友化學工業株式會社(1991). スターナ® について.
13. 이민웅(1991). 배추 무름병 약제방제 효과 시험, 농약품목고시 시험사업 보고서 p. 655~656.

14. 유병주, 김정옥(1990). 배추 무름병 약제방제 효과 시험, 농약품목고시 시험사업 보고서 p. 260~262.
15. Sparks, D. L.(1986). Soil Physical Chemistry. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
16. Steel, R. G. D. and J. H. Torrie(1980). Principles and Procedures of Statistics : A Biometrical Approach. McGraw Hill Book Co., New York.
17. Schmidt, S. K., K. M. Scow, and M. Alexander (1987). Kinetics of p-nitrophenol mineralization by a Pseudomonas sp. : Effects of second substrates. Appl. Environ. Microbiol. **53** : 2617~2623.
18. Schmidt, S. K., S. Simkins and M. Alexander(1985). Models for the kinetics of biodegradation of organic compounds not supporting growth. Appl. Environ. Microbiol. **50** : 323~331.
19. 문영희(1990). 담수토양중에 있어서 살충제 Fenitrothion의 분해속도에 미치는 각종 토양환경조건의 영향, 한국환경농학회지, **9**(1) : 1~8.
20. 문영희, 양환승(1990). 실외조건의 담수토양중 Fenitrothion, IBP, Butachlor의 소실, 한국 환경농학회지, **9**(1) : 9~13.
21. 송병훈, 정영호, 박영선(1982). IBP의 반복처리가 담수토양중 농약의 분해에 미치는 영향, 한국환경농학회지, **1**(1) : 65~70.
22. 이영득, 이해근, 박영선(1983). 토양중 2,4-D와 MCPP의 잔류특성, 한국환경농학회지, **2**(2) : 59~64.
23. 홍종욱, 김정호(1984). Dinobuton의 토양 및 용액 중에서 분해, 한국환경농학회지, **3**(2) : 16~22.