

Benfuresate와 Oxolinic Acid의 작물체중 잔류량 평가

박동식 · 양재의 · 한대성

Assessment of the Residues of Benfuresate and Oxolinic Acid in Crops

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

Abstract

Residues of benfuresate in rice and oxolinic acid in Chinese cabbage were determined through the field experiments in order to establish the safe use and the maximum residue limit(MRL) of these pesticides in Korea. The herbicide benfuresate powder was sprayed into the paddy field with a level of 0.6kg(active ingredient)/ha and rice (*Oryza sativa L.*) was grown. At harvest, residues of benfuresate in brown rice and stem were analyzed using gas chromatograph. The residue of oxolinic acid in Chinese cabbage (*Brassica campestris subsp. napus var pekinesis MAKINO*) was analyzed using HPLC after foliar-spraying this fungicide into the cabbages at a level of 15kg/ha. The recovery efficiencies of benfuresate and oxolinic acid were 87–89% and 90–95%, respectively. The respective residues of benfuresate in rice and oxolinic acid in Chinese cabbage were in the range of 0.27–0.46 mg/kg and 0.23–1.53mg/kg. Residual concentrations of these pesticides in crops increased with the increased application frequencies, followed the first-order kinetics and linearly decreased with time. The highest residue of 1.53 mg/kg of oxolinic acid was observed when this fungicide was sprayed six times until three days prior to harvest, but this level was far lower than 5 mg/kg, which is the maximum residue limit(MRL) set by FAO/WHO.

서론

자연환경의 변화에 대응하고 인구증가에 따른 농작물 소득증대를 위해 농약의 사용량이 증가하고 있다¹⁾. 그러나 지속적으로 살포된 농약이 본래의 살충 및 제초의 목적을 달성하고 완전히 소실되어야 이상적이나 살포된

농약은 토양에 잔류되거나 또는 여러 경로를 통하여 대기, 수질등으로 유입되어 환경 생태계에 미치는 영향이 날로 심각해지고 있다. 살포된 농약의 잔류성은 다양한 환경요인의 영향을 받고 농약의 종류에 따라 잔류량이 변화되기 때문에 농약의 등록, 안전사용기준설정등에는 잔류량 평가가 반드시 수반되어야 한다^{2,3)}. 특히 잔류

성이 높은 농약성분을 함유한 농작물을 food chain을 통해 지속적으로 섭취하면 사람이나 동물의 경우 독성의 위험에 직면하게 됨은 주지의 사실이다.

Benfuresate(2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuran-yl ethanesulfonate)는 논에서 발생하는 여러가지 잡초방제에 적합한 약제로 알려져 있으며⁴⁾, 살균제인 oxolinic acid(5-ethyl-5,8-dihydro-8-oxo-1,3-dioxolo[4,5-g]quinoline-7-carboxylic acid)는 연부병 방제에 효과적인 약제로 알려져^(5,6,7) 있다. 그러나 이 두 약제에 대한 안전사용기준 및 최대 잔류 허용량(maximum residue limit : MRL)이 우리나라에서는 설정되어 있지 않다.

본 연구는 논 토양에 benfuresate를 사용 하였을 때 현미 및 벼짚에 잔류하는 benfuresate의 량과 밭 토양에 oxolinic acid를 사용하였을 때 배추에 잔류하는 oxolinic acid의 량을 측정함으로써 두가지 공시 농약의 안전 사용 기준 및 최대 잔류 허용량을 정하는 기초 자료를 얻고자 수행하였다.

재료 및 방법

1. 공시 작물 및 토양

(1) 공시 작물

공시작물은 오대벼(*Oryza sativa* L.)와 배추(*Brassica campestris* subsp. *napus* var *pekinensis* MAKINO)를 선정하여 재배하였다.

(2) 공시 토양

수도과 배추 재배를 위한 공시토양은 충청시 우두동에서 각각 청원통(Cheongwon series : fine silty, mixed nonacid, mesic family of aquic fluventic eutrochrepts) 과 이현통 (Ihyeon series : coarse silty, mixed, mesic family of dystic fluventic eutrochrepts)을 선정하여 포장 시험을 수행 하였으며 각 토양의 이화학적 성질은 <표 1>과 같다.

2. 포장 시험

(1) 수도 재배 및 benfuresate 농약의 처리

오대벼(*Oryza sativa* L.) 재배를 위한 각 처리구의

면적은 63.36m² 이었고, 각 처리구간은 plastic판을 사용하여 다른 처리구의 논물 유입을 방지하였다. 현미 및 벼짚에 대한 benfuresate 잔류성 시험은 벼 이앙 후 10, 20, 40일에 각각 0.6 kg a.i./ha수준으로 1회 또는 2회 토양에 살포하였고, 그 처리내용은 <표 2>와 같다. 시험은 3반복 했다.

(2) 배추 재배 및 Oxolinic acid 농약의 처리

배추에서 oxolinic acid의 잔류량 측정을 위한 시험은 배추를 각 처리구(1.35m²)에 정식하여 재배 하였으며, 작물에 대한 oxolinic acid 농약 처리는 수확전 45, 30, 21, 15, 7, 3일에 각각 15 kg a.i./ha씩 2회에서 6회 배추엽면에 직접 살포하였으며, 그 처리내용은 <표 3>과 같다. 벼 및 배추의 재배 방법은 농촌진흥청 표준 경종법에 준하였다.

3. 잔류량 분석을 위한 작물 시료의 채취

수확한 벼 시료를 음건후 이 중 현미와 벼짚을 분리, 분쇄하여 잔류 분석 시료로 사용하였고 수확한 배추는 전체를 시료로 조제하여 oxolinic acid 잔류량을 분석했다. 시료는 분석 할때까지 냉동고(17℃)에 보관하였다.

4. 분석방법

(1) 시약 및 공시 약제

공시농약인 benfuresate 표준 물질(C₁₂H₁₆O₄S ; 256.3 mwt ; 97.1%)은 한국농약(주)으로 부터, oxolinic acid 표준 물질(C₁₃H₁₁NO₅ ; 261.2 mwt ; 99.6%)은 동방아그로(주)로 부터 분양 받아 사용하였다. 실험에 사용한 모든 분석시약은 GR급을 사용하였다.

(2) 잔류량 분석

Benfuresate의 잔류량 분석은 Horne과 van Hoohstraten(1980)의 방법⁴⁾에 따라 gas chromatograph(Varian Co.)를 사용하였으며, 분석 조건은 <표 4>와 같았다. Benfuresate의 retention time은 1.5분 이었으며, peak height를 기준으로 검량선을 작성(Y=0.066+0.6517 X, r²=0.99***, P<0.001)한 후 현미와 벼짚 시료중의 ben-

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

Series	Texture ^①	pH (1 : 5)	O.M. (%)	Exc. cation			P ₂ O ₅ (ppm)
				K	Ca	Mg	
CHEONGWEON	CL	6.2	3.0	0.32	3.84	0.50	137
IHYEON	SiL	4.7	2.8	0.50	2.36	0.51	170

① CL : Clay Loam ; SiL : Silt Loam.

Table 2. Treatment of Benfuresate in the rice growth experiment.

Soil	Number of Treatment Application			Sampling
	application	level*	period**	
Cheongweon series	0	0.0		brown rice & straw
	1	6.0	10	brown rice & straw
	2	6.0	10,20	brown rice & straw
	1	6.0	40	brown rice & straw

* : Unit = kg/ha.

** : Days after transplantation.

Table 3. Treatment of oxolinic acid in the chinese cabbage growth experiment.

Soil	Treatment LD.	Number of Application	Elapsed days until harvest*	Oxolinic acid applied(g/m ²)**
	2	2	45, 30	0.12
	3	3	45, 30, 21	0.27
	4	3	45, 30, 15	0.27
	5	3	45, 30, 7	0.27
	6	3	45, 30, 3	0.27
	7	4	45, 30, 21, 15	0.43
	8	4	45, 30, 15, 7	0.43
	9	4	45, 30, 7, 3	0.43
	10	5	45, 30, 21, 15, 7	0.58
	11	5	45, 30, 15, 7, 3	0.58
	12	6	45, 30, 21, 15, 7, 3	0.73

* : Days elapsed after applying oxolinic acid into Chinese cabbage until harvest.

** : Level of each application was equivalent to mg oxolinic acid/kg soil.

furesate를 정량하였다.

Oxolinic acid의 잔류량 분석은 住友化學(株)(1991)의 방법⁵⁾에 따라 high performance liquid chromatograph(Waters Co.)를 사용하였으며, 분석 조건은 <표 5>와 같았다. Oxolinic acid의 retention time은 3.2분이었으며, peak area를 기준으로 검량선을 작성($Y=0.128+0.742X$, $r^2=0.998^{***}$, $P<0.001$)한 후 배추 시료중의 Oxolinic Acid를 정량하였다.

Table 4. Operating conditions of the gas chromatograph for the analysis of benfuresate residue in rice samples.

Detector	Flame Photometric Detector(FPD : S mode)
Column	2m×2mm(i.d.), Spiral glass column
Packing material	3% OV-210 on Chromosorb W, HP (80-100 mesh)
Temperatures	Column oven 210°C Detector block 250°C Injector port 220°C
Gas flow rate	Carrier N ₂ 40mL/min. Fuel H ₂ 140mL/min. Air #1 80mL/min. Air #2 170mL/min.

Table 5. Operating conditions of High Performance Liquid Chromatograph for the analysis of Oxolinic acid residue in Chinese cabbage.

Column	PhaseSep C ₁₈ HPLC Column(25Cm×46mm)
Mobile phase	20mM citric acid-1mM tri-n-octylamine : MeOH(54 : 46, v/v)
Flow rate	1ml/min.
Column temp.	40°C

결과 및 고찰

1. 회수율

현미와 벼짚에 benfuresate를, 그리고 배추에 oxolinic acid를 0.5, 1.0 mg/kg으로 각각 처리한 다음 검출된 이들 약제의 회수율 결과는 <표 6>에서 보여주고 있다. 이들 공시약제의 회수율은 87-95% 범위로 비교적 높은편이었으며 oxolinic acid의 회수율이 benfuresate보다 다소 좋은 경향이었다.

Table 6. Recovery(%) of benfuresate from brown rice and straw, and oxolinic acid from Chinese cabbage, respectively.

Samples		Treatment(mg/kg)	Recovery(%)*
Benfuresate	Brown rice	0.5	87.3
		1.0	89.1
	Straw	0.5	86.8
		1.0	88.3
Oxolinic acid	Chinese cabbage	0.5	90.8
		1.0	94.6

* : Numbers are mean values of 3 replications.

2. 현미와 벼짚중의 Benfuresate잔류량

현미와 벼짚중에서 benfuresate의 잔류량 분석 결과는 <표 7>과 같다. 현미에서는 처리 시기나 처리 횟수에 상관없이 검출 되지 않았으나, 벼짚에서는 0.27~0.46 mg/kg의 수준으로 1회 처리구에 비하여 2회 처리구에서 다소 잔류량이 증가했다. 이는 공시농약의 처리횟수가 증가하고 농약의 사용시기가 수확일에 가까울수록 더 많이 잔류되는 경향을 보여주었다. 처리횟수가 많을수록 benfuresate 잔류량이 증가하는 것은 이 등⁸⁾이 수행한 배추중 metaldehyde의 잔류량 평가와 오 등⁹⁾이 보고한 농약의 제형이 수도체중 잔류량에 미치는 영향에서와 같은 경향을 나타내고 있으며, 이는 농약이 식물체내로 흡수 이행 되는 기작과도 밀접한 관련이 있는 것으로 추정할 수 있었다^{10,11)}.

Table 7. Residues of benfuresate in the brown rice and straw, after applying the benfuresate at the level of 0.6kg a.i./ha at each application.

Sample	Application time after transplanting rice	Benfuresate residue*
	days	
Brown rice	19	ND
	10.20	ND
	40	ND
Straw	10	0.27
	10.20	0.46
	40	0.32

* : Means of triplicates.

3. 배추중 Oxolinic acid의 잔류량

배추중에 잔류하는 oxolinic acid의 잔류량 분석 결과는 <표 8>과 같으며 oxolinic acid의 잔류량은 수확전 처리기간과 처리량에 따라 증가 하였으며 또 처리횟수와 수확전 처리일수가 짧을수록 증가하고 있는 경향을 나타내고있다.

본 실험에서 얻은 oxolinic acid의 잔류량은 0.23~1.53 mg/kg의 범위 었으며, 이 값을 FAO/WHO에서 지정한 배추의 최대 잔류 허용량(maximum residue limit : MRL, 5mg/kg)과 비교해 볼때 6회처리 또는 수확하기 3일전에 처리한 경우도 (1.53 mg/kg) 최대 잔류 허용량에 미치지 않았다.

Oxolinic acid의 시용량 및 처리시간과 oxolinic acid의 잔류량의 관계를 알아보기 위하여 다음 (식 1, 2)와 같이 first-order kinetics공식을 적용시켰다¹²⁾.

식(2)를 도시할때 기울기가 k인 직선이 되고 결정계수 (r²)가 유의성이 인정될때 oxolinic acid의 잔류성은 fi-

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt$$

Table 8. Residues of the oxolinic acid in Chinese cabbage.

Treatment LD.	Treatment level	Number of application	Application time*	Oxolinic acid residue (Mean**)
	g/m ²		days	mg/kg
1	0.00	0	0	<0.05
2	0.12	2	30	<0.05
3	0.27	3	21	0.23
4	0.27	3	15	0.46
5	0.27	3	7	0.52
6	0.27	3	3	0.63
7	0.43	4	15	0.52
8	0.43	4	7	0.59
9	0.43	4	3	0.64
10	0.58	5	7	0.63
11	0.58	5	3	1.46
12	0.73	6	3	1.53

* : The elapsed days after applying oxolinic acid until harvest.

** : Means averaged over the triplicates.

first-order kinetics를 따른다고 판정했다.

<그림 1-a>는 oxolinic acid를 처리하였을때 처리시간과 oxolinic acid의 잔류량 사이에는 유의성 있는 상

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k \cdot t \dots\dots\dots(2)$$

[A]_t : Molarity of oxolinic acid at the elapsed time of t(days) after application

[A]₀ : Initial molarity of oxolinic acid

k : Rate constant

관관계가 있음을 보여주고 있고, oxolinic acid의 배추 중의 잔류유형은 first-order kinetics model로 설명될 수 있었다. 또한 측정치와 model로 부터 얻은 예측치와도 유의성 있는 상관관계를 보여주었다 <그림 1-b>. 이를 통해서 배추에 oxolinic acid를 시용했을때 시간에 따른 잔류(분해)되는 비율은 시용량의 1차승에 정비례함을 알 수 있었다. Repley등¹¹⁾이 농약의 소실에 영향을 주는 요인은 작물(형태,표피의 특성, 성장단계, 성장률), 농약(제제, 휘발성, 용해도), 그리고 환경조건(비, 바람, 습도, 온도, 햇빛)에 기인한다는 보고를 감안하면, 환경조건에 따른 두 공시약제의 거동에 대하여 계속적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

<그림 2>는 배추에 잔류하는 oxolinic acid의 양과 처리횟수 사이에 유의성 있는 상관관계가 있음을 보여주고 있고, oxolinic acid는 처리횟수가 증가할 수록 잔류량이

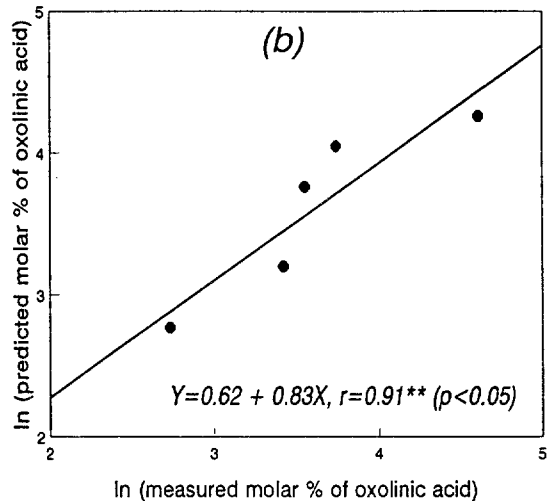
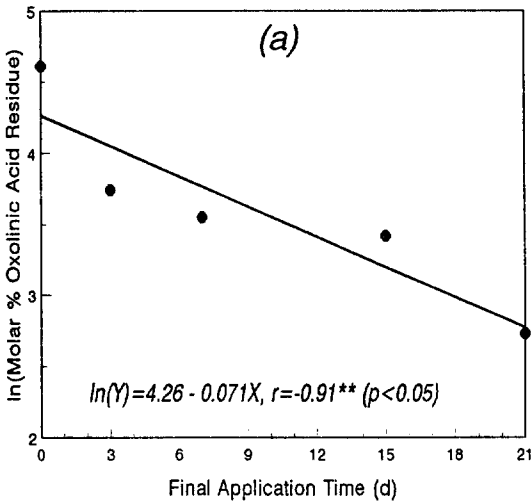


Fig 1. Rate curve of the oxolinic acid residue in chinese cabbage (a) and the sensitivity analysis of the first-order kinetic model(b).

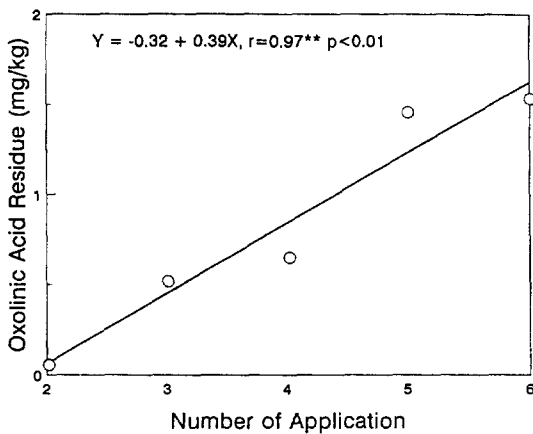


Fig 2. Relationship between oxilinic acid residue in cabbage and application frequency

증가함을 알 수 있었다. 그러나 oxilinic acid를 6회 처리하였을 때에도 배추중의 잔류량은 FAO/WHO에서 지정한 최대 잔류 허용 기준치 보다 낮은 것으로 나타났다. Lowen¹³⁾과 Sethunathan 등¹⁴⁾은 작물체내의 농약잔류는 여러가지 요인에 따라 차이는 있겠지만 최종 처리량과 수확일, 처리횟수 그리고 수확후 작물체를 가공하는 방법에 따라 잔류측정치의 결과가 다를 수 있다고 보고하였다.

본 실험의 결과를 요약해 보면, benfuresate를 처리한 후 수확한 현미에서는 이 농약이 검출되지 않았으며, 벧짚에서는 0.27~0.46mg/kg의 수준으로 검출되었다. 배추중의 oxilinic acid 잔류수준은 0.23~1.53mg/kg의 범위였으며, 두 약제 모두 처리횟수에 따라, 그리고 농약의 사용시기가 수확에 가까울수록 더 많이 잔류되는 경향을 보여주었다. 특히 배추의 경우 oxilinic acid의 잔류량은 FAO/WHO의 최대 잔류 허용량(MRL 5mg/kg)과 비교할때 가장 많은 잔류치를 나타낸 6회 및 수확 3일전 처리에서 잔류량이 5 mg/kg이하로 농약지침서에 따른 oxilinic acid의 사용은 잔류성에 있어서 안전할 것으로 사료된다. 그러나 우리나라의 경우 이 두 공시 약제에 대한 최대 잔류 허용량(MRL)이 설정되어 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구의 결과는 안전사용기준설정에 기초자료가 될것으로 기대되며 약해, 독성,

다양한 환경요건에 따른 잔류성, 연속사용시 잔류등에 관한 계속적인 연구가 보완되어야 할 것으로 생각된다.

적 요

본 실험은 수도체중의 benfuresate 잔류량과 배추중의 oxilinic acid 잔류량을 정량하여 이들 농약의 안전사용 기준설정 및 최대 잔류 허용량 설정을 위한 기초자료를 얻기 위하여 수행하였다. 논 토양에 benfuresate 입제를 0.6 kg a.i./ha의 수준으로 처리한 후 수도체를 재배, 수확한 후 현미와 벧짚 시료 중 benfuresate 잔류량을 정량하였으며, 배추 중 oxilinic acid의 잔류량 측정을 위해 각 처리구 당 15 kg a.i./ha의 수준으로 수확전 45, 30, 21, 15, 7, 3일에 배추에 직접 경엽 살포하였다. 본 실험에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 수도체와 배추 중의 benfuresate와 oxilinic acid의 회수율은 각각 87~89%, 90~95%이었다.
2. 수도체 중 benfuresate의 잔류량은 0.27~0.46mg/kg이었다. 배추중의 oxilinic acid의 잔류량은 0.23~1.53 mg/kg의 범위였다.
3. 두 가지 공시약제의 잔류량은 처리횟수가 많을수록, 또 처리일수가 수확일에 가까울수록 증가하는 경향을 보여주었다.
4. 배추 중에 잔류하는 oxilinic acid는 first-order kinetics에 따랐으며, 잔류량은 시간 이 경과함에 따라 감소하는 경향이였다.
5. 배추 중에 잔류하는 oxilinic acid의 잔류량은 6회 처리 또는 수확 3일전에 처리하였을 경우에도 FAO/WHO에서 설정한 최대 잔류 허용량인 5mg/kg에 미치지 않았다.

참고문헌

1. 농약공업협회(1994) 농약연보
2. 농약공업협회, 농진청농약연구소 (1994) 농약의 시험기준과 방법

3. Bartsch, E.(1974) Diazinon II. Residue in plants, soil, and water, *Residue Reviews*, **51** : 37.
4. Horne, S. D. and S. D. van Hoostraten. (1980) NC 2048, a new selective herbicide for control of *Cyperus* spp and other weeds in cotton. *Proc. Br. Crop Prot. Conf. - Weeds*, **15**(1) : 201~208.
5. 住友化学工業株式会社(1991) スターナ[®] について.
6. 이민웅(1991) 배추 무름병 약제방제 효과 시험, 동국대학교 농과대학.
7. 유병주, 김정옥(1990) 배추 무름병 약제 방제 효과 시험, 강원도 농촌진흥원.
8. 이재영, 김성문, 한대성(1990) 배추중 metaldehyde의 잔류량 평가, *한국환경 농학회지*, **9**(1) : 47~52.
9. 오병렬, 김영구, 박영선(1984) 농약의 제형이 수도 체중 잔류량에 미치는 영향, *한국환경농학회지*, **3**(2) : 1~8.
10. Laanio, T. L., G. Dupuis, and H. O. Esser(1972) Fate of ¹⁴C-labeled Diazinon in rice, paddy soil and pea plants, *J. Agric. Food Chem.*, **20** : 1213~1215.
11. Repley, B. D., and L. V. Edgington(1980) Internal and external plant residues and relationships to activity of pesticides, *J. AOAC*, **10** : 123~126.
12. Atkins, P.W.(1982) *Physical Chemistry*, 2nd ed., Freeman, 924~929.
13. Lowen, W.K.(1951) Determination of dithiocarbamate residues on food crops, *Analytical Chemistry*, **23** : 1846~1850.
14. Sethunathan, N., S. Caballa, and N. O. Pathak (1971) Absorption and translocation of Diazinon by rice plants from submerged soils and paddy water and the persistence of residues in plant tissues, *J. Econ. Entomol.*, **64** : 571~578.