

토양 중 제초제 Ethalfluralin의 잔류 농도와 반감기 분석

한성수[†] · 임요섭 · 김일광*

[†]원광대학교 생명자원과학대학 농화학과

*원광대학교 자연과학대학 화학과

(1996. 12. 12. 접수)

Analysis of Half-life Time and Residual Concentration of Ethalfluralin Herbicide in Soils

Seong Soo Han[†], Yo Sup Rim, Il Kwang Kim*

[†]Department of Agricultural Chemistry, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea

*Department of Chemistry, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea

(Received Dec. 12, 1996)

요약 : 기체 크로마토그래피법을 이용하여 제초제인 ethalfluralin의 잔류분석을 위한 최적 측정 조건을 구하고, 토양에서의 잔류량과 반감기를 조사하였다. 토양시료를 methanol과 dichloromethane으로 추출하여 농축하였다. Toluene으로 다시 녹이고, cyanosilica gel 카트리지로 분리하여 전자포착형 검출기가 장착된 기체 크로마토그래프(GC-ECD)로 분석하였다. 0.1과 1.0ppm의 표준물을 첨가하였을 때, 92.8~101.2%의 회수율을 얻었으며, 검출한계는 0.004ppm이었다. Ethalfluralin의 반감기는 토양 (A)의 경우에는 실내에서 35일, 야외에서 7.2일이었으며, 토양 (B)의 경우에는 실내에서 45일, 야외에서 9.7일이었다.

Abstract : The optimum conditions for the residual analysis of the ethalfluralin herbicide on soils were investigated and the residues in soils were determined by gas chromatography with electron capture detector(GC-ECD). The soil samples extracted with methanol and dichloromethane and concentrated. The concentrated phase were redissolved with toluene and analyzed with GC-ECD after separated by cyanosilica gel Sep-Pak cartridge. From the standard addition experiments with 0.1 and 1.0ppm, the average recoveries were 92.8~101.2% and the detection limit was 0.004ppm. The half-life time of ethalfluralin in the soil(A) was 35 days in the laboratory and 7.2 days in the field test whereas it was 45 days and 9.7 days for each in case of soil(B).

Key words : Ethalfluralin, soil, gas chromatographic analysis, residual analysis, half-life time

1. 서 론

과수나 농작물, 그리고 토양에 살포된 농약은 여러

가지 환경 요소, 강우, 광분해와 자연 미생물에 의해 소실, 분해되지만 미량은 기주식물이나 토양에 잔류하게 된다. 이러한 농약 잔류에 대한 방안으로 잔류성이 큰

유기 염소계 농약인 BHC, DDT 등의 생산 및 사용이 금지되고 있으며, 잔류성이 작은 약제를 개발하여 사용하는 추세이다.¹ 새로운 농약을 상용화하기 위해서는 현장실험(field test)을 통하여 약제의 잔류량, 잔류기간 및 약제 살포 후 안전사용기간 등의 자료를 얻어야 하고, 그에 따라 개발된 농약의 분석법 확립 및 안전 사용방법 등을 설정하게 된다.²

1974년에 Dow Elanco 회사에 의해 sonalan이란 상품명으로 특허 등록된, 2,6-dinitroaniline계 제초제인 ethalfuralin(Fig. 1)은 씨앗 발아를 촉진시키며 선택적 토양 제초에 우수한 특성을 가진 약제로 알려져 있다.³

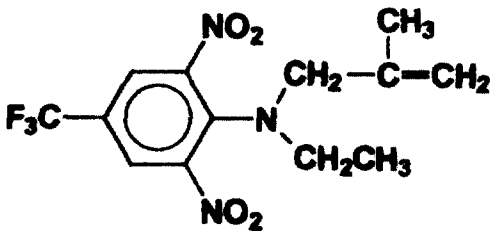


Fig. 1. Structure of ethalfuralin[N-ethyl-N-(2-methyl-2-propenyl)-2,6-dinitro-4-(trifluoromethyl)-benzeneamine].

Wilcut 등^{4,5}은 땅콩을 ethalfuralin으로 발아처리하여 수확량을 높였으며, Blackshaw와 Esau⁶는 얼룩강낭콩 재배시 1년생 넓은잎잡초를 제거하였다. Garcia 등⁷은 스페인콩 재배시 1년생 잡초를 제거하였으며, Brar 등⁸은 목화 재배시 잡초를 제거하고 생산량을 높였다. 그러나 Tu⁹에 의하여 ethalfuralin이 토양의 아밀효소와 탈수소화효소의 활동도를 저해시킨다는 보고가 있는 후로 ethalfuralin이 식물세포 원형질의 미세소관 단백질과 결합하여¹⁰ 식물 뿌리 성장을 억제하거나, 달걀 부화에 영향을 줄 수도 있다는 연구 결과가 보고되었다.¹¹

한편, ethalfuralin의 잔류분석은 Dow Elanco에 의해 기체 크로마토그래피와 분광광도법으로 맨 처음 행해진 바 있으며¹², Cserhati 등¹³은 ethalfuralin류의 혼합물을 얇은막 크로마토그래피 방법으로 hexane 용매를 써서 2차 전개하여 분리하였다.

Cabras 등¹⁴은 토양과 물 시료의 dinitroaniline계 제초제를 ether로만 추출하여 고성능 액체 크로마토그래피로 정량하였으며, Tadeo 등¹⁵은 토양의 ethalfur-

alin과 pendimethalin의 잔류를 기체 크로마토그래피로 조사하였다. Kumazawa 등¹⁶은 인체 혈액과 뇨중의 ethalfuralin류를 Sep-Pak C₁₈ 카트리지에서 chloroform-methanol(9:1) 용액으로 용리하여 GC-ECD, FID, NPD의 방법으로 검출하였다. Eisert 등^{17,18}은 고체상 미량 추출장치(solid phase micro extraction : SPME)에서 dinitroaniline류와 organophosphorus제를 추출하고 GC-NPD로 정량하였으며 GC-NPD/mass spectrometer로 확인하였다. Butz와 Stan¹⁹은 살충제, 제초제 등 265종에 대하여 자동전개장치의 얇은막 크로마토그래피 방법으로 검색하였으며, Garcia-Valcarcel 등²⁰은 토양, 식물, 공기의 dinitroaniline계 제초제를 GC-NPD로 정량하였다. 이상과 같이 dinitroaniline계 제초제 ethalfuralin의 분석방법은 GC를 중심으로 많이 보고되어 있으나, 반감기 등 잔류성질과 잔류량에 대한 보고는 매우 부족하다. 또한 외국 환경과 토양에서의 잔류성에 대한 내용을 국내 환경에 그대로 적용하기는 어려울 것이다.

본 연구에서는 기체 크로마토그래피를 이용하여 ethalfuralin의 미량분석을 위한 최적 조건을 설정하고, 토양의 현장실험과 실내실험에 따른 잔류기간과 잔류량, 그리고 반감기 등을 조사하여 ethalfuralin을 제초제로서 국내 품목고시하기 위한 기초 자료로 활용하는 데 있다.

2. 실험

2.1. 시약

주식회사 경농으로부터 제공된 순도 99.0%의 ethalfuralin을 toluene에 녹여 1,000ppm의 저장용액으로 만든 후 필요에 따라 묽게 하여 사용하였다. 시료의 추출 및 카트리지용리액으로 methanol(Merck, HPLC급), toluene(Aldrich, HPLC급), dichloromethane(Aldrich, HPLC급) 등을 사용하였으며, Millipore Milli-Q에 통과하여 탈이온시킨 3차 증류수를 사용하였다.

2.2. 기기 및 장치

기체 크로마토그래피는 Tracor Instrument(U.S.A.)사의 Model 570이었고 ⁶³Ni electron capture detector(ECD) 검출기를 사용하였다. 4mm 내경, 1.9m

길이의 glass 컬럼에 30% OV-17을 코팅한 chromosorb G(80~100mesh)을 충전하여 사용하였다. 회전 진공증발장치는 Büchi RE-III형을 사용하였다. 시료 정제에는 Baker Chemical 회사의 Baker-10 Sep-Pak 카드리지장치를 이용하였다.

2.3 실험 토양의 특성

실험 토양 A는 원광대학교 농과대학 실습농장의 미사질 양토이며, 실험 토양 B는 익산시 신용동 소재 농가의 미사질 식토를 염선했던 것으로 그 자세한 토양성은 Table 1과 같다.

2.4 실험방법 및 과정

시료 토양 20.0g을 정확히 달아 플라스크에 옮기고 200mL methanol을 가하여 30분간 저어 주며 추출한 다음 감압법으로 걸렀다. 추출액 40mL에 증류수 50mL와 포화 식염수 2mL를 넣은 다음 dichloromethane 50mL를 가하여 분별깔때기로 분획하였다. 분획된 dichloromethane층을 50℃에서 감압농축하였으며, 농축 잔류물을 5mL toluene으로 용해시켜 Baker-10

Sep-Pak 장치의 cyano 컬럼(cyanopropylsilane silica gel 60Å에 결합된)에서 toluene으로 용리하였다. Cyano 컬럼에서 용출된 액을 감압농축하여 진고한 다음, 2mL toluene으로 다시 녹였다. 2μL를 취해 기체 크로마토그래프에 주입하여 크로마토그램을 얻었으며, 이 때 기기 작동조건은 Table 2와 같다. 크로마토그램상의 피크 높이를 측정하고 표준검정곡선에 의해 함유 농도를 산출하였다.

2.5. 표준검량선 작성

Ethalfuralin(99.0%)을 toluene에 녹여 1,000ppm의 저장용액을 만들었다. 이를 toluene으로 희석하여 0.008, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4, 1.0ppm의 표준용액을 만들고 각각 2.0μL씩을 기체 크로마토그래프에 주입하여 얻어진 크로마토그램상의 피크 높이로부터 검정곡선을 작성하였다.

2.6. 회수를 실험

처리되지 않은 공시 2종의 토양 A와 B 각각 20.0g에 10ppm, 1ppm 표준용액 2mL씩을 가하여 혼합하였다.

Table 1. The basic properties of the tested soils.

	Soil texture	Particle contents			pH (1:5)	Organic matter(%)	Exchange capacity of base(me/100g)
		Clay	Silt	Sand			
Soil A	Silty clay	23.3%	28.1%	48.7%	5.7	2.29	8.7
Soil B	Silty loam	32.6%	50.9%	16.6%	5.34	3.00	6.5

Table 2. The operating conditions of gas chromatograph.

Column	Glass column, 4mm(ID)×6mm(OD), 1.9m length 30% OV-17 on chromosorb G 80/100mesh
Temperature	Column oven : 190℃ isothermal Injection port : 210℃ Detector : 250℃
Flow rate	Carrier gas(N ₂) : 10mL/min Purge gas(N ₂) : 30mL/min
Integrator	Attenuation : 2 Chart speed : 0.5cm/min Level : 1,000

앞 2.4의 실험방법과 같이 추출, 거름, 농축, 정제, 건조 하였다. 건조된 시료를 2mL toluene에 녹이고 2 μ L씩 기체 크로마토그래프에 주입하여 크로마토그램을 얻고 회수율을 구하였다.

2.7. 토양의 ethalfuralin 처리와 시료 채취

토양시료는 기주식물이 고추인 공시 토양으로서, 미사질 양토(이하 A)와 미사질 식토(이하 B)의 두 종류를 이용하였다. 현장실험의 경우에는 35% 제풍 300mL를 10are(약 1.05ppm에 해당됨)에 1회와 2회 처리하였고, 실내실험의 경우에는 1회 처리를 하였다. 약제처리 후 Table 3에서와 같이 시간 경과에 따라 시료를 채취하였으며, 채취된 시료들은 분석시까지 -20 $^{\circ}$ C에서 보관하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준검정곡선

Ethalfuralin 표준시료(99.0%)를 toluene으로 묽힌 다음 얻어진 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 얻어진 피크 높이를 측정하여 만든 표준검정곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 최소자승법으로 산출한 감응함수는 $y=10.0467x + 0.0275$ 으로 얻어졌으며, 본 실험의 농도범위(0.016~2.0ng)에서 좋은 직선성을 보였고, 상대표준편차는 6%(n=7)였다.

3.2. 회수율 및 검출한계 측정

2종의 무처리 토양시료 A와 B 각 20.0g에 10ppm과 1ppm 표준용액 2mL씩을 가하여 혼합하였다. 2.4에 설명된 방법에 따라 추출액 40mL를 만들고, 농축, 정제한 후 2mL toluene에 녹였다. 2 μ L씩 주입하여 크로마토그램의 피크 높이를 측정하고 검정곡선으로부터 농도를 구하였다. 3회 평균 회수율을 구하여 Table 4에 나

Table 3. The contents of ethalfuralin treatment of tested soils.

1) Field Test

	No. of treatment	Date of treatment	Lapsed days after final treatment	Treatment rate
Soil A	1	1994. 5. 20	0, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70, 90	1.05ppm
	2	1994. 5. 14	0, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70, 90	
		1994. 5. 20	0, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70, 90	
Soil B	1	1994. 5. 20	0, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70, 90	
	2	1994. 5. 14	0, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70, 90	
		1994. 5. 20	0, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70, 90	

2) Laboratory test

	No. of treatment	Date of treatment	Lapsed days after final treatment	Treatment rate
Soil A	1	1994. 5. 20	0, 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 42, 56, 70, 90, 120, 150, 180	1.05ppm
Soil B	1	1994. 5. 20	0, 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 42, 56, 70, 90, 120, 150, 180	

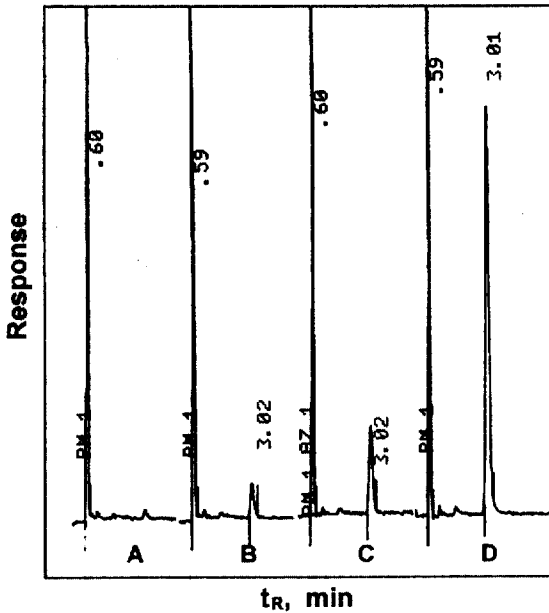


Fig. 2. Typical GC-ECD chromatograms of standard ethalfluralin solution for calibration curve.

A : 0.016ng, B : 0.08ng, C : 0.2ng, D : 0.8ng.

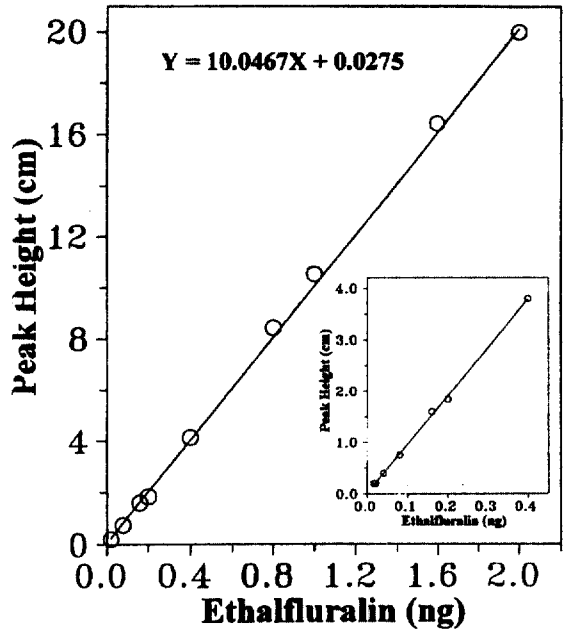


Fig. 3. Standard calibration curve for ethalfluralin.

Table 4. Recovery and detection limit of ethalfluralin in field soils.

	Added concentration (ppm)	Recovery(%)				Limit of detection	Min. detectable amounts
		A	B	C	Average		
Soil A	0.1	96.0	97.0	106.0	99.7	0.004	0.016
	1.0	94.0	93.5	91.0	92.8		
Soil B	0.1	98.7	103.0	102.0	101.2		
	1.0	96.1	101.0	103.0	100.0		

타내었으며, 이 조건에서 최소 검출량은 0.016ng이었고, 분석법의 검출한계는 0.004ppm으로 산출되었다.

3.3. 실내토양의 잔류분석

실내토양 A와 B에 대하여 1회씩 처리한 후 2.4에 설명된 방법에 따라 얻어진 크로마토그램은 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. 이 때 얻어진 크로마토그램의 피크 높이를 측정하고, 검정곡선으로부터 산출한 잔류농도는 Table 5에 나타내었다. 반감기를 결정하기 위하여 만든, 시료 채취 일수에 대한 잔류농도 그래프는 Fig. 6과 7에 보였다. Table 5에서 보면 ethalfluralin의 반감

기는 실험실 조건의 A 토양에서 35일, B 토양에서 45일이 되는 것을 알 수 있다.

3.4. 포장토양의 잔류분석

1. 포장토양 A에 대하여 1회와 2회 처리한 후, 2.4에 설명된 방법에 따라 얻어진 크로마토그램으로부터 피크 높이를 측정하고, 검정곡선과 비교하여 산출한 잔류농도를 Table 6에 나타내었다. Table 5로부터 시료 채취 일수에 따른 잔류농도의 그래프를 얻어 Fig. 8과 9에 나타내었다. Table 6에서 보면 ethalfluralin의 반감기는 포장실험 토양 (A)를 1회 처리하였을 때 7.1일, 2

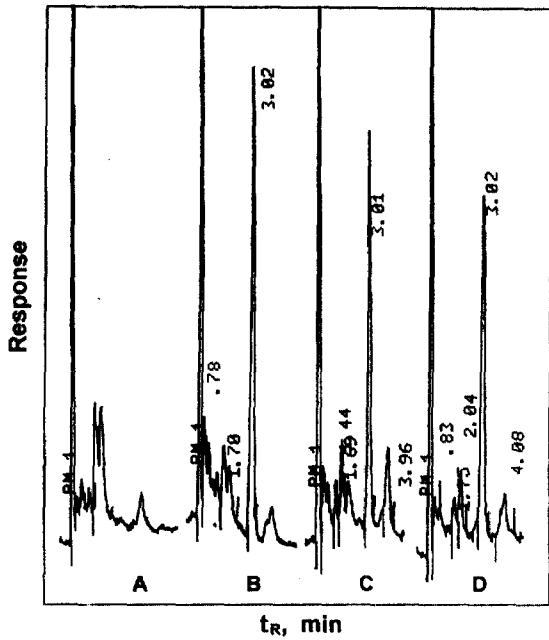


Fig. 4. GC-ECD chromatograms of residual ethalfuralin in laboratory soil(A).

- A : No treatment(control extract).
- B : 1 day(diluted to half) after treatment.
- C : 3 days(diluted to half) after treatment.
- D : 7 days(diluted to half) after treatment.

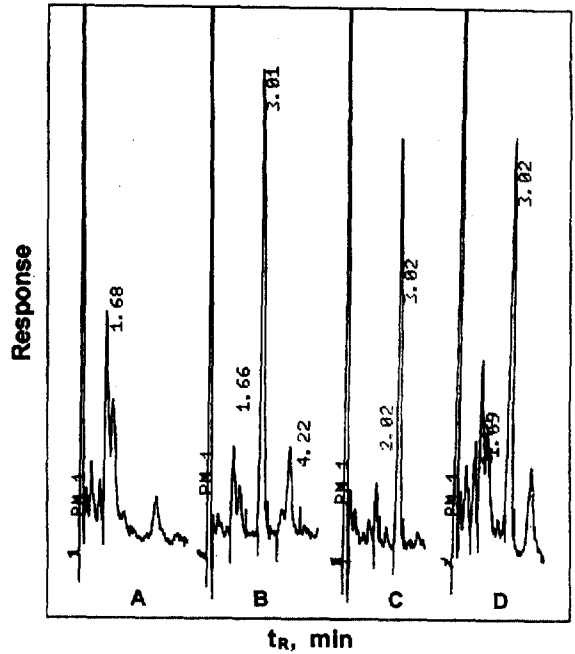


Fig. 5. GC-ECD chromatograms of residual ethalfuralin in laboratory soil(B).

- A : No treatment(control extract).
- B : 1 day(diluted to half) after treatment.
- C : 7 days(diluted to half) after treatment.
- D : 56 days(no diluted) after treatment.

Table 5. Residual amount of ethalfuralin after one time treatment for laboratory soils.

	No. of treatment	Lapsed days after treatment(days)	Residual amount(ppm)	Half life (days)
			Average(n=5)	
	Untreated	-	<0.004	
Soil A	1	0	1.04	35
		1	1.02	
		3	0.90	
		7	0.80	
		10	0.75	
		14	0.61	
		21	0.58	
		28	0.55	
		42	0.49	
		56	0.43	
		70	0.41	
		90	0.38	
120	0.24			

		150	0.17	
		180	0.07	
Soil B	1	0	1.05	45
		1	1.03	
		3	0.99	
		7	0.91	
		10	0.85	
		14	0.73	
		21	0.67	
		28	0.60	
		42	0.54	
		56	0.47	
		70	0.46	
		90	0.45	
		120	0.25	
		150	0.18	
		180	0.08	

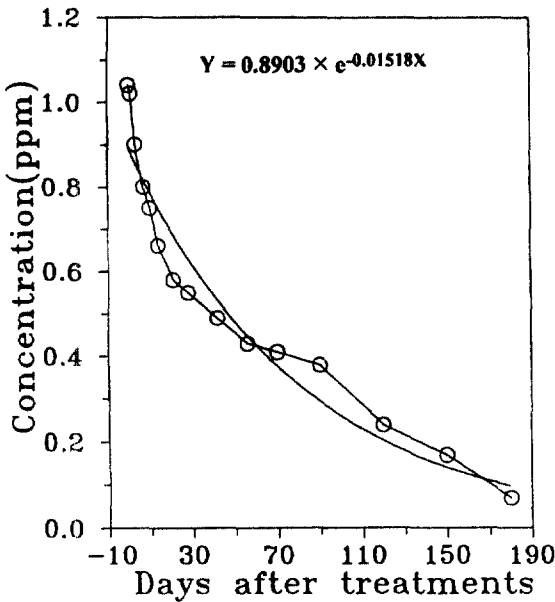


Fig. 6. Residual concentration of ethalfluralin depending on lapsed days after treatment of the laboratory soil(A).

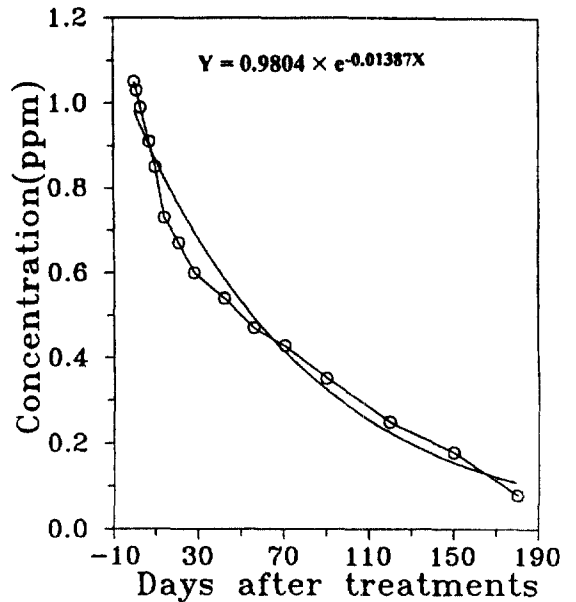


Fig. 7. Residual concentration of ethalfluralin depending on lapsed days after treatment of the laboratory soil(B).

회 처리하였을 때 7.3일로 산출되었다. 이 결과를 실험실 조건에서 얻어진 35일과 비교하여 볼 때 태양 광분해, 우천시 가수분해 등의 자연분해로 인하여 반감기가 매우 빨라진 것을 알 수 있다.

2. 포장토양 B에 대하여 1회와 2회 처리한 후, 2.4에 설명된 방법에 따라 얻어진 크로마토그램으로부터 피크 높이를 측정하고, 검정곡선과 비교하여 산출한 잔류농도를 Table 7에 나타내었다. Table 7로부터 시료 채

Table 6. Residual amount of ethalfuralin after treatment in field soils(A).

	No. of treatment	Lapsed days after treatment(days)	Residual amount(ppm)	Half life (days)
			Average(n=5)	
Soil A	Untreated	-	<0.004	
	1	0	1.04	7.1
		1	0.96	
		3	0.87	
		7	0.53	
		10	0.33	
		14	0.25	
		21	0.18	
		28	0.14	
		42	0.09	
		56	0.05	
	2	0	2.07	7.4
		1	1.98	
		3	1.51	
		7	1.02	
		10	0.80	
		14	0.67	
		21	0.50	
		28	0.42	
		42	0.26	
56		0.10		
70	0.07			
90	0.05			

취 일수에 따른 잔류농도의 그래프를 얻어 Fig. 10과 11에 나타내었다. Table 7에서 보면 ethalfuralin의 반감기는 포장실험 토양 (B)를 1회 처리하였을 때 9.8일, 2회 처리하였을 때 9.6일로 산출되었다. 이 결과를 실험실 조건에서 얻어진 45일과 비교하여 불 때 태양광 분해, 우천시 가수분해 등의 자연분해로 인하여 반감기가 매우 빨라진 것을 알 수 있으며, 포장토양 (A)에 비하여는 2.5일 정도 늦게 반감되는 것으로 나타났다.

이들 결과는 제초제의 분해속도가 토질에 따라 크게 영향을 받으며, 미사질 식토(B)보다 미사질 양토(A)에서 더 빨리 분해되는 것을 보여 주었다.

4. 결론

토양에서 제초제 ethalfuralin의 잔류분석을 위하여 methanol과 dichloromethane으로 추출하였다. Cyanopropylsilane silica gel이 충전된 Sep-Pak 카트리지에서 toluene으로 용리하여 방해성분을 제거하였다. 용리액을 농축, 건조하고 toluene으로 다시 용해하여 GC-ECD로 분석하였다. 회수율은 0.1과 1.0ppm의 표준물 첨가시 92.8~101.2%로 양호하였으며, 검출한계는 0.004ppm이었다.

잔류량 실험으로부터 반감기를 계산한 결과, 실험실

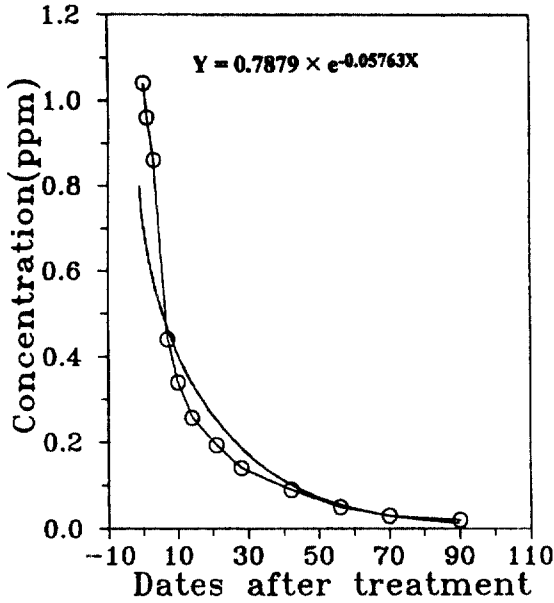


Fig. 8. The residual concentration of ethalfluralin depending on the days after one time treatment of the field soil(A).

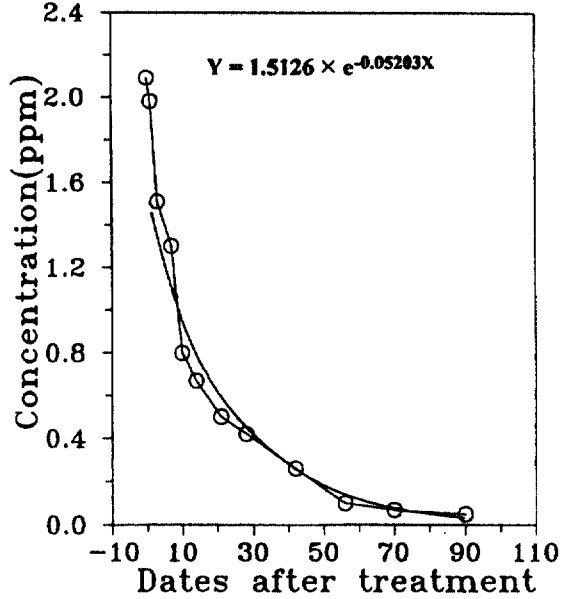


Fig. 9. The residual concentration of ethalfluralin depending on the days after two times treatment of the field soil(A).

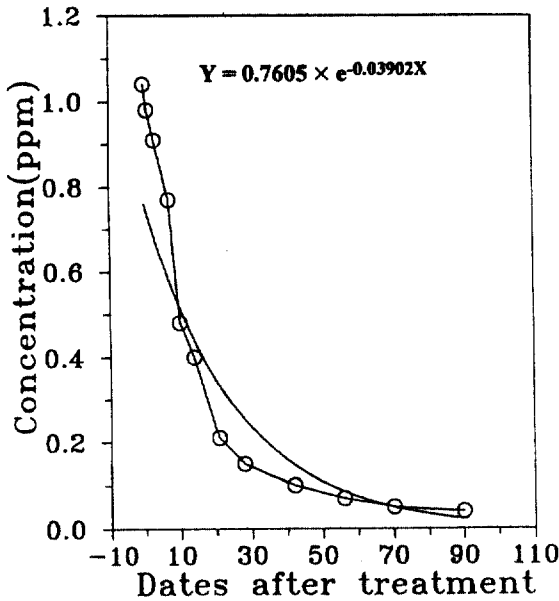


Fig. 10. The residual concentration of ethalfluralin depending on the days after one time treatment of the field soil(B).

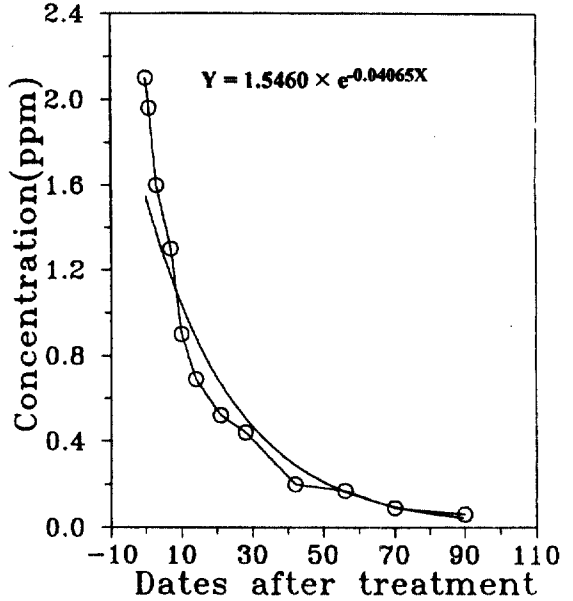


Fig. 11. The residual concentration of ethalfluralin depending on the days after two times treatment of the field soil(B).

내에서 미사질 양토(A)는 35일, 미사질 식토(B)는 45일이었으며, 포장토양의 미사질 양토(A)는 평균 7.2일, 미사질 식토(B)는 평균 9.7일이었다. 이로써 미사질

양토(A)에서의 ethalfluralin 분해속도가 미사질 식토(B)에 비하여 2.5일 정도 빨리 반감되는 것을 알 수 있었다.

Table 7. Residual amount of ethalfuralin after treatment in field soils(B).

	No. of treatment	Lapsed days after treatment(days)	Residual amount(ppm)	Half life (days)
			Average(n=5)	
Soil B	Untreated	-	<0.004	
	1	0	1.04	9.8
		1	0.98	
		3	0.91	
		7	0.77	
		10	0.50	
		14	0.40	
		21	0.21	
		28	0.15	
		42	0.10	
		56	0.07	
	2	0	2.10	9.6
		1	1.96	
		3	1.60	
		7	1.30	
		10	0.98	
		14	0.75	
		21	0.52	
		28	0.44	
		42	0.20	
56		0.17		
70	0.09			
90	0.06			

참고문헌

1. K. A. Hassall, "The Chemistry of Pesticides," Macmillan Press, Hong Kong(1982).
2. 한국식품공업협회 : "The Pesticide Manual," 9th Ed., The British Crop Protection Publications, p. 625, 1992.
3. Royal Society of Chemistry, "The Pesticide Manual," 10th Ed., Editor : C. Tomlin, Crop Protection Publications, p.401, 1994.
4. J. W. Wilcut, G. R. Wehtje, and T. V. Hicks, *Weed Sci.*, **38**, 245(1990).
5. J. W. Wilcut and C. W. Swann, *Weed Sci.*, **38**, 558 (1990).
6. R. E. Blackshaw and R. Esau, *Weed Technol.*, **5**, 532 (1991).
7. A. Garcia, C. Rafael, and C. A. Lusarreta, *Weed Sci.*, **40**, 96(1992).
8. L. S. Brar and U. S. Walia, *J. Res. Punjab Agric. Univ.*, **29**, 23(1992).
9. C. M. Tu, *J. Environ. Sci., Health, Part B*, **B27**, 695 (1992).
10. J. R. Ellis, R. Taylor, and P. J. Hussey, *Plant Physiol.*, **105**, 15(1994).
11. A. T. S. Wong, G. L. Tylka, and R. G. Hartzler, *J. Nematol.*, **25**, 578(1993).
12. (a) E. W. Day, *Anal. Methods Pestic. Plant Growth*

- Regul.*, **10**, 341(1978).
- (b) O. D. Decker and R. D. Griggs, "Detern. of Ethalfluralin in Crops and Soil," Lilly Res. Lab. Greenfield, Indiana, 46140.
13. T. Cserhati and L. Gyorf, *J. Liq. Chromatogr.*, **13**, 2013(1990).
14. P. Cabras, M. Melis, L. Spanedda, and C. Tuberoso, *J. Chromatogr.*, **585**, 164(1991).
15. J. L. Tadeo, Y. Lechon, L. Martinez, etc., C. I. T. , I. N. I. A., Madrid, Spain, Proc. Int. Workshop "Environ. Behav. Pestic. Regul. Aspects," 5th, 444(1994).
16. T. Kumazawa, K. Sato, H. Seno, A. Ishii, and O. Suzuki, *J. Anal. Toxicol.*, **19**, 95(1995).
17. R. Eisert and K. Levsen, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **351**, 555(1995).
18. R. Eisert and K. Levsen, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **6**, 1119(1995).
19. S. Butz and H. J. Stan, *Anal. Chem.*, **67**, 620(1995).
20. A. I. Garcia-Valcarcel, C. Sanchez-Brunete, L. Martinez, and J. L. Tadeo, *J. Chromatogr.*, **719**, 113(1996).