

주요 5종의 농작물 중 butachlor의 잔류 monitoring

문 영 희

전북대학교 농과대학, 생물산업연구소

요약 : 수도용 제초제 butachlor의 작물잔류성을 조사할 목적으로 주산단지 및 광주, 대구, 부산지역의 시장에서 쌀, 보리, 마늘, 양파, 딸기 등 106점의 시료를 채취하여 잔류량을 분석하였다. 제초제 butachlor가 등록되어 있는 작물의 수확물 중 쌀 27점과 보리 15점에서 butachlor가 검출되지 않았으며, 또한 벼 재배 후 이모작으로 재배되는 작물인 마늘 21점, 양파 18점, 딸기 18점에서도 검출되지 않았다.(2001년 3월 6일 접수, 2001년 3월 10일 수리)

Key words : butachlor, residue, crops, rice, monitoring.

서 언

Butachlor(2-chloro-2',6'-diethyl N-(butoxymethyl)acetanilide)는 미국 Monsanto사가 개발한 acetamide계 제초제로 분자량 : 331.9, mp : $< -5^{\circ}\text{C}$ (67 Pa), b.p : 156°C , v.p : 0.6 mPa, 용해도 : 23 ppm/물 (25°C)이다. Butachlor의 급성경구 LD₅₀은 시궁쥐 : 2,000 mg/kg, 새양쥐 : 4,747 mg/kg이며 급성경피 LD₅₀(토끼)은 $>13,000$ mg/kg이며 급성흡입 LC₅₀(시궁쥐, 4-h)은 >4.7 mg/L air로 보통독성의 농약에 속하며 NOEL(개.1년)은 매일 5 mg/kg이며 어독성 LC₅₀(송어, 96시간)은 0.5 mg/L, TLm(잉어)은 0.81 ppm이다(Kunstman 등, 1992, Tomlin, 1994).

Butachlor는 우리 나라를 비롯하여 일본 등 32개국에서 사용되고 있으며 우리 나라에서는 마세트라는 상품명으로 1970년에 등록된 이후 단제인 유제와 입제, 유탁제를 비롯 chlomethoxyinil, pyrazolate, pyrazoxyfen등과의 합제로서 사용되었으나 근년에는 bensulfuron-methyl, clomazone, propanil, pyrazosulfuron-ethyl 등과 합제로서 사용되고 있다. 본 제는 손 이양벼, 기계 이양벼, 건담 직파벼 및 보리에 대한 1년생 잡초, 바랭이, 피, 독새풀, 방동산이, 발톱외풀, 마디꽃, 물달개비, 사마귀풀 등에 효과가 있으며 벼 및 맥류에는 안정성이 높으며 값이 저렴하여, 우리 나라에서 널리 사용되어 왔다. 사용 면에서 보면 1970년대에는 우리 나라의 대표적 논 제초제로 위치를 차지하였으나 이후 많은 제초제의 출현으로 그 사용 비율이 많이 줄었으며, 1991년 출하량은 2,218 M/T(85% 원제수준)이었으며 1999년의 출하량은 818 M/T(85% 원제수준)이었다.

한편 butachlor는 수질오염 및 발암 위해 가능성 문제제기로 인하여 농약관리위원회 독성 및 잔류성 합동분과위원회에서 안정성 종합평가 대상농약으로 지정된 바있다. 따라서 농작물에서 잔류량을 조사하는 것은 물론 butachlor는 논 제초제로 일시에 넓은 지역에서 사용되어 수질오염의 우려가 있으므로 수질 중 butachlor의 잔류량을 조사하여 안정성 종합평가 시 자료를 제출하도록 하였다. 본 논문에서는 우리 나라 남부지역의 쌀, 보리, 딸기, 양파, 마늘을

주요 주산지 및 시장에서 채취하여 butachlor의 잔류량을 조사, 분석한 것으로 butachlor의 안전평가를 위한 기초자료로 이용코자 수행한 결과의 일부이다.

재료 및 방법

주요 사용 시약

잔류분석을 위하여 사용한 유기용매 acetone, n-hexane, ethyl ether, acetonitrile, dichloromethane, benzene은 1급 시약(18 L)을 증류하여 사용하거나 필요시에는 잔류 분석용을 사용하였으며, Sodium sulfate anhydrous, NaCl, Celite 545, AgNO₃ 등은 GR급을 이용하였고, Florisil (100~200 mesh)과 Alumina Oxide (60~100 mesh)는 sigma사의 Chromatography용으로 120°C 에서 5시간 활성화시켜 사용하였다.

분석 시료의 채취 시기 및 장소

분석을 위한 현미, 백미, 보리, 양파, 딸기 시료는 전남북 및 경남북 지역에서 채취하였다. 현미는 3개 지역의 주산지에서 우리 나라 남부 지역의 쌀 주산지인 전북 김제, 전남 나주, 경남 진양 지역에서 각 6시료씩 총 18개 벼 시료를 채취하여 현미로 하였으며, 백미는 남부지역의 대도시인 부산, 대구, 광주 등 3개 지역의 시장에서 9개의 시료를 백미 판매상에서 취하였다. 보리는 우리 나라의 보리 주산지인 전남 함평, 경북 안동, 경남 진양에서 각 5개 시료씩 총 15점을 채취하였다. 마늘은 남부지역의 마늘 주산지인 전남 함평, 경북 의성, 경남 남해에서 각 5점씩 총 15시료와 대구와 광주의 시장에서 각 3점씩 총 6시료를 채취하였다. 양파는 양파 주산지인 전남 무안, 전남 함평, 경북 영천, 경남 창영 4곳에서 각 3점씩 12시료와 광주와 대구의 시장에서 각 3점씩 6시료 총 18시료를 채취하였다. 딸기는 우리 나라 남부지역의 딸기 주산지인 전남 광산, 경남 밀양, 경북 고령에서 각 5점씩 15시료와 광주와 대구 시장에서 각 3점씩 구입한 6시료 총 21시료를 채취하였다.

시료 전처리

현미 시료는 벼를 건조시킨 다음 현미기를 이용하여 현

*연락처

미로 만든 시료 1 kg을 취하였으며 백미 시료는 1 kg을 시장에서 구입하여 사용하였으며, 보리시료는 1 kg을 분석 시료로 하였으며, 각 시료는 분쇄(40 mesh이하)하여 분석 시료로 하였다. 외피와 뿌리를 제거한 마늘 시료(1 kg)와 양파 시료(2 kg) 그리고 꼭지를 제거한 딸기시료(1 kg)를 호모게나이저로 균질화하여 분석시료로 하였다. 분석시료는 비닐 팩에 밀봉하여 분석시까지 냉동 보관(-20°C 이하)하였다.

농약의 추출 및 정제(Clean-up)

시료 중 butachlor의 추출 및 정제는 잔류농약분석법(Goto와 Kato, 1980)과 일본 Monsanto사가 개발한 분석 방법에 따라 행하였으며, 그 방법은 다음과 같다.

추출 : 균질화된 시료 25 g에 acetonitrile : 물(8 : 2) 혼합용액 100 mL를 가하고 최소한 2시간 방치한 뒤 30분 동안 격렬하게 진탕하였다. 진탕이 끝난 후 여지(Whatman No. 6)위에 celite를 약 1 cm정도 깔고 흡입 여과한 후 잔사는 상기 혼합용액 25 mL로 씻어 여과액을 합하였다. 여과액을 회전농축기에서 50 mL까지 농축(40°C 이하)시킨 후 분액여두로 옮기고 후라스크를 물 10 mL, dichloromethane 10 mL로 씻어 분액여두에 모았다. 여기에 5% NaCl용액 200 mL와 dichloromethane 100 mL를 가한 후 10분간 격렬하게 진탕하여 dichloromethane층을 취하고 잔사 물층은 dichloromethane 100 mL를 가하여 재 추출하였다. 이어서 dichloromethane층을 합하여 탈수시킨 뒤 40°C 이하에서 농축, 건조하여 잔사를 n-hexane 30 mL(10 mL로 3회)로 씻어 분액여두에 옮겼다. 분액여두에 acetonitrile 30 mL를 가하고 10분간 격렬하게 진탕하여 acetonitrile층을 모으고 잔사 hexane층에 포화 acetonitrile (n-hexane으로 포화)용액 30 mL를 가하여 다시 추출한 후 acetonitrile층을 합하였다. Acetonitrile층을 n-hexane 50 mL를 가하여 씻어준 다음 40°C 이하에서 농축 건조하였다. 잔사를 25% ethyl ether-hexane 혼합용액(ethyl ether : n-hexane = 25 : 75, v/v) 5 mL로 용해하여 column chromatography를 행하였다.

정제 : Alumina/Florisil(5:5, w/w) 10 g을 100 mL 비커에 옮기고 25% ethyl ether-hexane 혼합용액으로 column(내경 1.5 cm×길이 30 cm)에 습식 충전한 후 그 위에 sodium sulfate anhydrous 2 g을 넣고 25% ethyl ether-hexane 혼합용액 100 mL로 용출 시켜 씻어 내었다. 25% ethyl ether-hexane 혼합용액 5 mL로 용해한 시료를 column에 넣고 25% ethyl ether-hexane 혼합용액 50 mL로 용출 시켜 버렸다. 이것을 다시 25% ethyl ether-hexane 혼합용액 200 mL로 용출 시켜 받았다. 용출액을 40°C 이하에서 농축 건조한 다음 잔사를 25% ethyl ether-hexane 혼합용액 5 mL로 정용 하였으며, GLC에 주입하여 분석하였다.

정량 분석

시료 중 butachlor의 잔류량은 시료 1~3 μ L을 GLC에 주입하여 gas chromatogram상의 peak높이를 butachlor 표준품의 peak 높이와 비교하여 시료중의 농도를 구하였

다. 쌀, 보리, 딸기 시료의 분석을 위하여는 ECD 검출기가 부착된 Pye Unicam 304 Gas Chromatograph를 사용하였으며 사용 Column은 3% XE-60을 충전한 2 mm id×2 m spiral glass column이었으며, 분석온도는 column oven : 200°C, injection port : 220°C, detector : 300°C이었으며, carrier(N₂ gas)의 유속은 30 mL/min이었고 시료 주입량은 3 μ L이었다. 양파와 마늘 시료의 분석을 위하여는 NP-FID 검출기가 부착된 Shimadzu 14AP Gas Chromatograph를 사용하였으며, 사용 column은 3% SE-30을 충전한 2 mm id×2 m spiral glass column이었으며, 분석온도는 column oven : 250°C, injection port : 270°C, detector : 300°C이었으며 사용 기체의 유속은 carrier(N₂ gas) : 30 mL/min, Air : 150 mL/min, H₂ : 4 mL/min이었고 시료 주입량은 1 μ L이었다.

Butachlor의 표준물질의 검량선 작성 및 검출한계

0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 2 ppm의 표준용액(사용농도는 실험여건에 따라 변화됨)을 주입하여 얻어진 크로마토그램의 peak 높이를 기준으로 검량선을 작성하였다. 분석법의 검출한계는 GLC의 크로마토그램상의 최소검출량을 기초로 하여 다음 계산식에 의하여 산출하였다.

$$\text{검출한계} = \frac{\text{최소검출량 (ng)}}{\text{분석법의}} \times \frac{\text{최종희석 용매량(mL)}}{\text{GLC분석 주입량}(\mu\text{L})} \times \frac{\text{시료농축량 (mL)}}{\text{시료량(g)}}$$

회수율 실험

각각의 농산물 조제 시료에(사용량은 분석에 사용한 량과 동일) 0.1 ppm의 농도가 되도록 butachlor표준용액을 가하고 상기 방법에 따라 추출, 정제, 정량 분석하여 회수율을 구하였다.

결과 및 고찰

Butachlor 분석법의 회수율 및 분석법의 검출한계

각 농작물에 butachlor를 0.1 ppm이 되도록 첨가하여 회수율을 구한 결과는 표 1에 나타난 바와 같이 농작물 별로 회수율은 73.4~97.5% 이었으며 보리에서 73.4%로 가장 낮았으며 나머지 4작물에서는 80%이상의 회수율을 보였다. 사용 GLC조건에서 butachlor의 검량선은 직선($r=0.99$ 이상)으로 나타났다. Butachlor의 최소검출량은 0.1 (NPD 분석)~0.05(ECD 분석) ng이었다. 검출한계는 NPD를 사용하여 잔류분석을 행한 양파와 마늘 시료의 경우 0.02 mg/kg이었으며 ECD를 이용하여 분석한 현미, 백미, 보리, 딸기 시료의 경우 0.006 mg/kg이었다.

농작물 중 butachlor의 잔류량

우리 나라 남부지역의 쌀 주산지에서 취한 18개 현미 시료와 부산, 대구, 광주 지역의 시장에서 취한 9개 백미 시료를 분석한 결과 butachlor의 잔류량은 표 2에 나타난

Table 1. Recovery rate, minimum detectable amount and detection limit of butachlor in 5 crops

| Crop | Recovery % | | | Minimum detectable amount(ng) | Detection limit (mg/kg) |
|------------|------------|------|---------|-------------------------------|-------------------------|
| | A | B | Average | | |
| Brown rice | 96.8 | 98.2 | 97.5 | 0.05 | 0.006 |
| White rice | 92.5 | 90.8 | 91.5 | 0.05 | 0.006 |
| Barley | 76.4 | 70.4 | 73.4 | 0.05 | 0.006 |
| Garlic | 100.4 | 96.8 | 81.9 | 0.1 | 0.02 |
| Onion | 84.4 | 88.4 | 86.4 | 0.1 | 0.02 |
| Strawberry | 86.4 | 78.4 | 82.4 | 0.05 | 0.006 |

*For recovery test, spiking conc. : 0.1 ppm, sample amount : 25 g.

바와 같이 검출한계(0.006 ppm) 미만으로 나타났다. 또한 우리 나라의 보리 주산지인 함평, 안동, 진양에서 취한 총 15 시료 중 butachlor의 잔류량을 분석한 결과 표 2에 나타난 바와 같이 모든 시료에서 검출한계(0.006 ppm)이하로 나타났다.

남부지역의 마늘 주산지인 함평, 의성, 남해를 비롯 대도시 시장에서 무작위로 취한 마늘 시료 총 21점 중 butachlor의 잔류량을 조사한 결과 표 2에 나타난 바와 같이 모든 시료에서 검출한계(0.02 ppm) 이하로 나타났다. 남부지역의 양파 주산지인 무안, 함평, 영천, 창영과 대도시 시장에서 구입한 양파 시료 총 18시료 중 butachlor의 잔류량을 분석한 결과 표 2에 나타난 바와 같이 검출한계(0.02 ppm) 이하로 나타났다.

딸기 중 butachlor의 잔류량을 우리 나라 남부지역의 주요 딸기 주산지와 대도시 지장에서 구입한 21개 딸기 시료를 대상으로 분석한 결과 표 2에 나타난 바와 같이 검출한계(0.006 ppm) 이하로 나타났다.

이상의 결과에서 나타난 바와 국내 주요 농산물 쌀(현미, 백미), 보리, 마늘, 양파, 딸기의 시료를 주요 시장 및 주요 생산지에서 총 106점을 채취하여 butachlor의 잔류량을 조사한 결과 모든 시료에서 검출한계 미만으로 나타났다. 농작물의 종류, 채취 지역과 시기를 불문하고 butachlor가 검출되지 않았다는 것은 이 제초제의 사용 특

성상 농산물 중 잔류되어 오염시킬 가능성이 거의 없다고 추정 할 수 있다.

Butachlor는 수도 재배지에서 주로 사용되어 지는 제초제이므로 이의 잔류 가능성이 가장 높은 작물은 대상 5개 작물 중 벼(현미와 백미)이며 다음은 보리라 할 수 있으나 본 조사 결과 현미, 백미 그리고 보리의 모든 시료에서 검출되지 않았다. Kunstman(1992)의 보고에서도 일본의 현미 잔류분석 실험에서 butachlor가 검출되지 않음을 지적하였다. Chen 등(1979)은 수도채 중 butachlor의 경시적 분석 실험에서 8월에 처리하였을 경우 처리당일에 경엽부에서 31.20 ppm이 검출되었으나 4일 후는 검출한계(0.001 ppm)이하였으며, 3월에 처리하였을 경우에는 처리당일 경엽부 잔류량이 2.02 ppm이었으나 32일 후에는 검출한계(0.001 ppm)이하였음을 보고하여 잡초방제를 위하여 처리한 butachlor는 수확물인 쌀에는 거의 잔류 가능성이 없음을 보고하고 있다.

또한 벼 2모작으로 재배되는 양파, 마늘, 딸기의 경우에는 현재 거의 대부분이 비닐 멀칭 재배를 하고 있어 제초제는 거의 사용되고 있지 않고 있었다(시료채취시 문의 결과). 따라서 벼 재배 시 사용된 butachlor가 토양 중에 잔류가 지속되어질 때만이 벼 후작물인 이들 3개의 작물에 대한 butachlor의 잔류가 가능할 것이다. 그러나 butachlor의 토양 중 분해소실에 관한 연구에서 butachlor는 주로

Table 2. Summary of residual analysis of butachlor in 5 crops obtained from southern area of Korea

| Crop | No. of samples | | | Frequency of detection (%) | Residue (mg/kg) | MRL (mg/kg) |
|------------|----------------|---------------------|-------|----------------------------|-----------------|--------------------|
| | Market | Field ^{a)} | Total | | | |
| Brown rice | | 36 | 36 | 0 | <0.006 | Brazil : 0.1 |
| White rice | 9 | | 9 | 0 | <0.006 | Spain : 0.5 (Rice) |
| Barley | | 15 | 15 | 0 | <0.006 | |
| Garlic | 6 | 15 | 21 | 0 | <0.02 | |
| Onion | 6 | 12 | 18 | 0 | <0.02 | |
| Strawberry | 6 | 15 | 21 | 0 | <0.006 | |

^{a)}Intensive cultivation area.

미생물에 의하여 분해되며(이, 1983, 오 등, 1981), 5개 토양층 반감기가 실내조건하에서 8~12.3일 이었고, 토양온도에 의하여 분해속도가 크게 변화됨을 보고하고 있으며(Chen, 1979), 또한 실외 pot조건하에서 처리한 butachlor는 주로 표층에 존재하며 0~3 cm층위의 토양잔류량은 처리 3일 후에 3.37 ppm이었던 것이 27일 후에는 0.07 ppm이었으며 표면수층에서 butachlor의 잔류량은 처리 1시간 후에 9.1 ppm이었던 것이 처리 20일 후에는 0.004 ppm으로 감소됨이 보고(문, 1990)되어 있다.

또 Chen(1979)은 포장에 사용된 butachlor의 분해는 기후조건에 따라 크게 달라지며 8월에 처리하였을 경우 표면수, 표층토양(0-6 cm), 비의 지상부에서 처리 당일 검출량은 각각 2.16, 4.55, 31.20 ppm이었으나 처리 8일 후에는 각각 0.02, 0.45, <0.001 ppm이었으며 3월에 처리하였을 경우는 표면수, 토양표층(0~6 cm), 비의 지상부에서 검출량은 각각 0.29, 0.76, 2.03 ppm이었으나 처리 32일 후에는 각각 0.01, 0.50, <0.001 ppm이었으며 또 butachlor를 처리한 배수로 중 butachlor의 잔류량은 처리 3~7일에 0.06 ppm이하로 검출되었으나, 약 1개월 후에는 검출한계(0.001 ppm)정도 혹은 그 이하로 눈에 처리한 butachlor의 분해 소실은 상당히 용이하며 butachlor를 눈에 사용함은 환경의 오염에 큰 영향을 미치지 않을 것이라 보고하고 있다. 이와 같이 butachlor는 토양 중 분해가 매우 빠른 것은 벼(쌀)를 비롯 벼 후작물인 마늘, 양파, 딸기의 수확물에서 butachlor가 검출되지 않았던 이유를 설명해 주는 결과라 할 수 있겠다.

Butachlor는 우리 나라, 일본, 대만, 브라질, 스페인 등을 포함한 26개국에서나 사용되고 있으나, 잔류허용기준을 설정해 놓은 나라는 그리 많지 않다. 브라질에서는 쌀 0.5 ppm, 현미 0.3 ppm, 스페인에서 벼짚 1 ppm, 쌀 0.5 ppm으로 되어있다. 화학구조 면에서 butachlor와 매우 유사한 alachlor의 경우 우리나라의 잔류 허용 기준은 양파 0.2 ppm, 감자 0.2 ppm, 대두 0.2 ppm, 고구마 0.2 ppm, 고추 0.2 ppm, 기타 콩류 0.1 ppm으로 되어있으며, 일일섭취허용량이 0.005 ppm으로 되어있는 것에 견주어 볼 때 butachlor의 농작물 잔류에 의한 독성의 우려는 없을 것으로 사료된다(식품의약품안전청, 2001).

이상에서 지적된 바와 같이 본 연구사업에서는 1992년 국내 주요 5종의 농작물 중 butachlor의 잔류량을 조사한 결과 모든 시료 중 butachlor가 검출되지 않았던 바 butachlor의 농작물 잔류 독성에 대한 염려는 없을 것으로 판단된다. Butachlor는 피, 바랭이, 방동산이 등 1년생 잡초에 대하여, 방제효과가 좋고 벼(기계이앙묘, 손이앙묘, 건답직파벼), 답리작의 맥류(보리, 밀)등의 적용 대상작물에 안전하여 널리 사용되고 있다. 특히 최근의 건답직파 벼에서는 매우 중요한 제초제이며, 또한 값이 저렴하여 그 사용을 선호하는 편이다.

그러나 농약의 농작물 및 환경중의 잔류는 사람에 대한 건강과 환경 보호측면에서 매우 중요한바 농약의 잔류성 문제에 대하여 국민적 관심이 매우 높다. 따라서 우수하고 안전한 농약이라 할지라도 농약의 잔류성은 환경조건의 변화에 크게 영향되어지는 바 농작물을 비롯 환경 중에 있어서 농약의 잔류성을 지속적으로 면밀하게 조사, 검토하여 위해성 여부를 올바르게 평가하여 농약의 안전사용을 확고히 함은 물론 식품을 비롯 환경 중 잔류에 대한 공포감을 갖지 않도록 하는 것은 매우 중요한 일이라 하겠다.

감사의 글

본 연구를 수행함에 있어 지원하여 주신 농약공업협회에 깊이 감사를 드립니다.

인용문헌

- Goto, S. and S. Kato (1980) Analytical Methods of Pesticide Residues. Soft Science Co., Tokyo (Japanese).
- Canada (1990) National Pesticide Residues Limits in Foods.
- Kunstman, J. L., R. Takano and D. P. Ward (1992) Machete(butachlor) and Lasso (alachlor) safety assessments for Korea. Safety Assessment Seminar. Taejon.
- Chen, Y. L. and J. S. Chen (1979) Degradation and dissipation of Herbicide Butachlor in Paddy Field, J. Pesticide Sci. 4:431~438.
- Tomlin, C. (1994) The Pesticide Manual (10th). The British Crop Protection Council. UK.
- 농약공업협회 (1992) 농약연보.
- 농약공업협회 (2000) 농약연보.
- 문영희, 양환승 (1990) 실외조건에서의 담수토양 중 fenitrothion, IBP, butachlor의 소실, 한국환경농학회 9(1):9~13.
- 문영희, 이왕휴, 양환승 (1990) 담수토양 중에 있어서 제초제 butachlor의 분해속도에 미치는 각종 토양환경조건의 영향. 한국잡초지 10(1):41~48.
- 식품의약품안전청 (2001) 식품의 기준 및 규격중 개정 고시 3.식품 일반에 대한 공통 기준 및 규격.
- 오병렬, 정영호, 이병무 (1981) 토양중 butachlor와 nitrofen의 분해에 관한 연구. 한국농화학회지 24:112~119.
- 이재구 (1983) 제초제 butachlor의 토양중 분해. 한국농화학회지 26:53~57.

Monitoring Survey of the Herbicide Butachlor in Five Major Crops

Young-Hee Moon(*College of Agriculture, Chonbuk National University Chonju, Chonbuk, 561-756, Korea*)

Abstract : This study was conducted to monitor the residue of the herbicide butachlor in major crops. The residue monitoring covered 106 samples of rice, barley, garlic, onion, and strawberry collected from markets of intensive cultivation area including Kwangju, Daegu, and Pusan. The residue levels in 27 sample of polished rice produced by applying the herbicide were below the detection limits adopted analytical method. The residue levels in 21 sample of garlic, 18 sample of onion, and 18 sample of strawberry which were succeeding crops after paddy rice were also below the detection limits. In consequent, all the samples resulted safe status in terms of the butachlor residue level in agricultural produce.

*Corresponding author (Fax : +82-63-270-2550, E-mail : yhmoon@moak.chonbuk.ac.kr)