

## Chloronicotiny계 살충제 Acetamiprid의 토양 환경중 동태

홍민기 · 박종우 · 김장억\*

경북대학교 농과대학 농화학과

(2001년 6월 11일 접수, 2001년 8월 13일 수리)

### Behaviors of Chloronicotiny Insecticide Acetamiprid in Soil

Min-Kee Hong, Jong-Woo Park and Jang-Eok Kim\* (Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea)

**Abstract** : This study was conducted to evaluate the degradation, adsorption and desorption and leaching of acetamiprid in soils. The half-life of acetamiprid in field condition was 1.7~3.3 days in Bokhyun soil and, in case of laboratory condition, 15.5 days. Adsorption of acetamiprid was equilibrated in 12 hours incubation. In adsorption experiment using modified soils, such as oxidized soil, oxidized soil added humic acid, fulvic acid, kaolinite or montmorillonite, adsorption rate of acetamiprid was the highest in the oxidized soil added fulvic acid. The desorption rate was the lowest in the oxidized soil added fulvic acid. The adsorption and desorption results should be suggested that acetamiprid could be strongly adsorbed with soil humic materials, especially fulvic acid. When the mobility of acetamiprid in soil was calculated according to GUS (Groundwater Ubiquity Score) equation, it was prove to non-leacher, and it was confirmed in the leaching experiment with soil column. Most of acetamiprid was remained in the upper 30 cm of the soil column after eluting with water and it was not even detected in leachate.

**Key words** : acetamiprid, degradation, adsorption, desorption, distribution coefficient, GUS, leaching

## 서 론

Nippon Soda사에 의해 1989년 합성된 chloronicotiny계 살충제인 acetamiprid는 Mospilan이란 상품명으로 1995년부터 우리나라에서 사과 및 감귤의 진딧물 방제약으로 품목 고시되어 있는 약제이다<sup>1)</sup>. 이 약제는 침투성이 뛰어나고 기존약제들에 저항성이 있는 해충에 대해서도 우수한 살충효과를 가지며, 성충 및 유충에도 빠른 살충력을 나타내는 속효성일 뿐만 아니라 약효지속기간이 비교적 길고, 작용특성상 선택성이 뛰어나 인·축에 대한 독성이 비교적 낮은 살충제이다<sup>2)</sup>.

Acetamiprid는 곤충 중추신경계의 신경세포 연결후막의 acetylcholine을 인식하는 곳에 작용하는 물질로서 acetylcholine과 경쟁적으로 acetylcholine receptor에 비가역적인 결합을 하여 중추신경계의 이상흥분을 유발시켜 살충작용을 나타내며 반사류(半翅類), 인시류(鱗翅類) 및 진딧물 등에 좋은 효과를 가진다<sup>3,5)</sup>.

식물체에서의 acetamiprid 분해대사 연구에서 식물체내에 잔류하는 주요 화합물은 acetamiprid 모화합물이며 미량의 (E)-N<sup>1</sup>-

[(6-chloro-3-pyridyl)methyl]-N<sup>2</sup>-cyano acetamidine, 6-chloro-3-pyridylmethanol, (6-chloro-3-pyridyl)methyl-D-glucopyranoside 및 6-chloronicotinic acid와 같은 분해 대사산물이 발견되었다<sup>6)</sup>.

토양에서 농약과 같은 유기화합물들은 물리, 화학적 및 생물학적인 작용에 의한 분해, 용탈, 흡착 및 결합 등의 일련의 작용을 통하여 점차적으로 독성이 낮아지게 된다. 최근 연구에서<sup>7,11)</sup> 유기화합물들이 토양에 유입되었을 때 약 40~50%가 토양중에서 bound residue의 형태로 무독화되는 것으로 알려져 있다. 토양구성성분과의 결합양상은 농약과 같은 유기화합물들의 이화학적 성질에 따라 크게 상이한 것으로 알려져 있으나 농약의 경우 대부분이 비이온성이기 때문에 토양 유기물과 더욱 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 즉 토양중에 잔류하는 농약과 같은 유기 화합물들은 토양 유기물과 공유결합과 같은 거의 영구적인 결합을 통해 bound residue를 형성하여 그들의 독성, 이동성 그리고 생물 이용성이 감소되는 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>. 토양은 농약이 환경중에 투입되어 최종적으로 도달하는 곳으로서 토양내에서의 농약의 동태조사는 농약들의 환경중 운명을 예측하는데 중요한 자료를 제공하기 때문에 사용되고 있는 모든 농약들에 대하여 연구가 되어야 할 것이다.

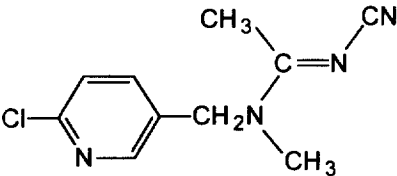
본 연구는 국내에서 사용중인 chloronicotiny계 살충제인 acetamiprid

\*연락처:

Tel: +82-53-950-5720 Fax: +82-53-953-7233

E-mail: jekim@knu.ac.kr

Table 1. Physicochemical properties of acetamiprid

|                    |  |
|--------------------|--|
| Chemical structure |   |
| Chemical name      | (E)-N'-[(6-chloro-3-pyridyl)methyl]-N'-cyano-N'-methylacetamide  |
| Solubility         | Water 4,200 mg/L (25°C), Soluble in acetone, ethanol, methylene chloride, chloroform and acetonitrile.   |
| Use                | Systemic insecticide for soil and foliar application. Control of Hemiptera, Aphids, Thysanoptera and Lepidoptera on wide range of vegetable, fruit and tea |
| Toxicology         | Acute oral LD <sub>50</sub> for rat > 146 mg/kg  |

의 토양환경중에서의 동태를 규명하기 위하여 토양중 분해양상, 흡·탈착특성 및 용탈되는 정도를 토양의 유기물과 관련시켜 규명하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

#### 농약

Acetamiprid 표준품 (순도 99.8%)은 Nippon Soda Co.로부터 분양 받았으며 표준품을 methanol에 용해시켜 stock soln.을 조제하고 냉동고 (-20°C)에 보관하면서 필요한 농도로 희석하여 working soln.으로 사용하였다. 포장에서 acetamiprid의 분해양상을 조사하기 위한 실험에서는 acetamiprid 수화제 (8%)를 사용하였다. 본 실험에 사용된 acetamiprid의 물리·화학적 성질은 Table 1에 나타내었다.

#### 토양

토양시료는 대구광역시 내에 있는 경북대학교 농대 실습포장인 복현지역 그리고 유기물 함량이 높은 안심지역의 토양을 채취하여 풍건한 다음, 2 mm체를 통과한 세토를 4°C의 냉암소에 보관하면서 실험재료로 사용하였다. 토양의 물리·화학적 성질은 최 등<sup>12)</sup>의 토양학 실험서에 준하여 분석하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다. 유기물이 제거된 토양시료는 안심지역 토양 일정량에 6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 처리하여 유기물을 산화시킨 후 methanol 및 증류수로 5회 세척하여 사용하였다.

Table 2. Physicochemical properties of soils used

| Soil    | Texture <sup>a)</sup> | Particle size dist.(%) |      |      | pH (1:5) <sup>b)</sup> | O.M. (%) | C.E.C. (cmol/kg) |
|---------|-----------------------|------------------------|------|------|------------------------|----------|------------------|
|         |                       | Clay                   | Silt | Sand |                        |          |                  |
| Bokhyun | LiC                   | 33.2                   | 42.8 | 25.0 | 7.3                    | 1.0      | 13.2             |
| Ansim   | CL                    | 27.2                   | 43.8 | 28.9 | 7.3                    | 4.7      | 18.1             |

<sup>a)</sup> LiC : Light clay, CL : Clay loam.

<sup>b)</sup> Soil : Deionized water (1:5, v/v).

### 토양 유기물 및 점토광물

본 연구에 사용된 토양 유기물은 Humus Products of America (Richmond, TX, USA)에서 구입한 leonardite로부터 humic acid와 fulvic acid를 분리 정제하여 사용하였으며 점토광물인 montmorillonite와 kaolinite는 (주)왕표화학으로부터 분양받아 사용하였다.

### 실험방법

#### Acetamiprid의 토양 잔류성

포장에서의 acetamiprid 잔류양상을 알기 위하여 acetamiprid 수화제를 2,000배로 희석하여 표토로부터 10 cm 깊이 정도까지 0.08~0.16 kg ai./10 a의 농도수준이 되도록 균일하게 배부식 분무기를 이용하여 살포하였다.

실험실조건에서의 분해양상은 복현지역 토양 25 g 씩을 정확히 칭량하여 100 mL 삼각 flask에 넣고 최대용수량의 60%가 되도록 증류수를 가한 후 20±2°C에서 2주간 pre-incubation하여 사용하였다. 약제의 처리 농도는 25 mg/L의 acetamiprid를 토양 25 g당 1.0 mL 수준으로 처리하고 용매를 휘발시킨 후에 28±2°C의 항온 조건에서 120일까지 보관하면서 acetamiprid의 분해양상을 조사하였으며, 배양기간동안 증발된 수분을 보충하기 위해 1주일 간격으로 증발된 양 만큼의 수분을 첨가하였다.

#### 흡착실험

풍건된 안심지역 토양 및 이들로부터 유기물을 제거시킨 토양에 humic acid, fulvic acid, montmorillonite 또는 kaolinite를 토양 중량의 2%가 되도록 첨가시킨 후 각 토양 2 g에 acetamiprid 수용액을 4 mg/L에서 20 mg/L의 수준으로 20 mL를 3 반복으로 처리한 다음 12시간 동안 진탕시킨 후 12,000 g로 15분간 원심분리하였다. 흡착량은 Takenama 등<sup>13)</sup>의 방법에 따라 상정액 중의 농약을 정량하고 첨가농도와 차이를 계산하여 농약의 흡착량으로 정하였다.

#### 탈착실험

탈착실험은 Clay 등<sup>14)</sup>의 방법을 변형하여 수행하였다. 농약용액의 초기농도를 20 mg/L로 하여 흡착평형에 도달하게 한 후 원심

분리하여 상정액을 분석하고 증류수 20 mL를 가한 다음 12시간 동안 진탕한 후 12,000 g에서 원심분리하고 상정액을 분석하여 흡착량에서의 차이를 탈착량으로 정하였다.

#### 용탈실험

Donald 등<sup>15)</sup>의 방법에 준하여 길이가 5 cm이고 내경이 3 cm인 glass column들을 방수 테이프로 연결하여 총 길이가 35 cm 되도록 하고 column 하부에는 여과지와 치즈포로 토양이 흘러내리지 않도록 고정된 후 각 토양을 고르게 채웠다. pH 7.0으로 조정된 증류수 2 L 정도를 유출시킨 후 100 mg/L의 acetamidrid 용액을 1 mL 처리하고 증류수를 이용하여 1.4 mL/min 속도로 용출시켰다. 용출액은 용량 flask에 100 mL 씩 분취하여 용출액에서의 잔류량을 분석하였으며 soil column은 방수 테이프로 제거한 후 각 층별로 토양시료를 채취하여 잔류량을 조사하였다.

#### Acetamidrid의 정량분석법

Acetamidrid의 잔류분석은 일정량의 토양시료에 methanol : 0.1 N ammonium chloride (8:2, v/v)를 추출용매로 하여 진탕 추출한 후 Celite 545를 간 Büchner funnel로 감압·여과하고, 여과액을 분액여두에 옮겨 methylene chloride로 분리·추출하였다. Methylene chloride층을 감압 농축하여 Florisil이 충전된 glass column에 loading 하고 acetone : hexane (28, v/v) 혼합용매로 세척한 뒤 acetone : hexane (1:1, v/v) 혼합용매로 용출시켜 받았다. Diethylene glycol을 첨가하여 용출액을 감압농축하고 N<sub>2</sub> gas로 건조한 후 methanol로 재 용해하여 일정량을 UV detector (254nm)와  $\mu$ Bondapak™ C<sub>18</sub> column (3.9 mm(i.d.)×300 mm(L))이 장착된 Shimadzu LC-10 HPLC system에 이동상으로 water : acetonitrile (8:2, v/v) 혼합용매를 1.5 mL/min 속도로 흘려 보내면서 시료를 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak 면적을 미리 작성한 표준검량선에 대입하여 함유농도를 산출하였다.

### 결과 및 고찰

#### Acetamidrid 분석의 회수율 및 검출한계

Acetamidrid 표준품을 이용하여 토양에 0.05 mg/kg 및 0.1 mg/kg 수준으로 표준품을 첨가하고 증류수에는 2 mg/L의 수준으로 처리한 후 잔류 분석법에 따라 회수율 실험을 하였다. 토양에서의 acetamidrid 회수율은 83.2~90.5% 수준이었으며 수중에서의 경우는 그 회수율이 98.6~102.1% 이었다. HPLC상에서의 최소검출량은 0.2 ng/0.2 mL로서, 토양 25 g에서의 검출한계는 0.004 mg/kg 이었다.

#### Acetamidrid의 토양중 분해 양상

Acetamidrid의 토양중 분해양상을 알기 위하여 토양에 권장량

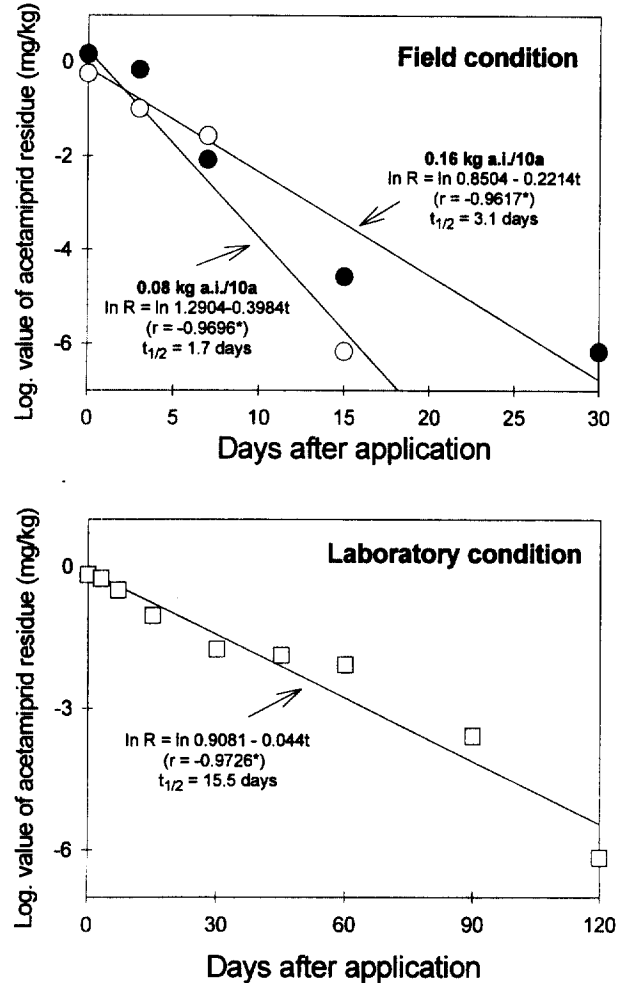


Fig. 1. Degradation pattern of acetamidrid in Bokhyun soil under field and laboratory condition.

(0.08 kg a.i./10 a)과 배량 (0.16 kg a.i./10 a)의 농도로 처리하여 토양환경중 acetamidrid의 잔류량을 조사하였다(Fig. 1).

포장에 약제를 처리한 후 약 10일 이내에 권장량 처리구 및 권장량의 배량 처리구 모두에서 acetamidrid는 검출한계 이하의 농도수준으로 검출되어 농약이 소실되는 속도가 상당히 빠름을 알 수 있었다. Acetamidrid의 포장실험에서의 분해 반감기는 권장량 처리구에서는 약 1.7일 ( $R=0.39843e^{-0.1900t}$ ,  $r=-0.9696$ )이었으며, 권장량의 배량 처리구에서는 3.3일 ( $R=0.2214e^{-0.1621t}$ ,  $r=-0.9617$ )로서 토양중 acetamidrid의 분해는 배량 처리구가 다소 느리게 진행되는 것으로 나타나 토양중 농도가 높을수록 분해속도가 느린 것으로 나타났다.

Replay 등<sup>16)</sup>은 토양환경중에서 미생물적 요인 이외에 농약의 소실에 영향을 주는 요인으로서 농약의 제형, 휘발성, 용해도 및 광분해성 등의 이화학적 성질과 강우, 습도, 온도 및 태양광선 등의 환경조건을 제시하였고, Cox 등<sup>17)</sup>은 acetamidrid와 같은 chloronicotinyl계 농약인 imidacloprid가 토양내의 유기물에 아주 강하게 결합된다고 제시 하였다. 토양 유기물의 구조속에 강하게

Table 3. Adsorption of acetamiprid on the Ansim soil modified with various conditions

| Soil                       |     | Initial concentration ( $\mu\text{g/mL}$ ) |      |       |       |       |
|----------------------------|-----|--|------|-------|-------|-------|
|                            |     | 4  | 8    | 12    | 16    | 20    |
| Air-dried                  | x/m | 1.09                                       | 1.76 | 2.38  | 3.59  | 6.81  |
|                            | c   | 3.89                                       | 7.82 | 11.76 | 15.64 | 19.32 |
|                            | Kd  | 0.28                                       | 0.23 | 0.20  | 0.23  | 0.35  |
| Oxidized                   | x/m | 0.13                                       | 0.24 | 0.96  | 1.90  | 4.29  |
|                            | c   | 3.99                                       | 7.98 | 11.90 | 15.81 | 19.57 |
|                            | Kd  | 0.03                                       | 0.03 | 0.08  | 0.12  | 0.21  |
| Oxidized + Humic acid      | x/m | 1.10                                       | 1.99 | 2.72  | 3.78  | 8.25  |
|                            | c   | 3.89                                       | 7.80 | 11.72 | 15.62 | 19.18 |
|                            | Kd  | 0.28                                       | 0.26 | 0.23  | 0.24  | 0.43  |
| Oxidized + Fulvic acid     | x/m | 3.28                                       | 6.42 | 11.34 | 15.03 | 21.43 |
|                            | c   | 3.67                                       | 7.36 | 10.87 | 14.50 | 17.86 |
|                            | Kd  | 0.89                                       | 0.87 | 1.04  | 1.04  | 1.20  |
| Oxidized + Montmorillonite | x/m | 1.57                                       | 2.86 | 3.56  | 4.07  | 6.26  |
|                            | c   | 3.84                                       | 7.71 | 11.64 | 15.59 | 19.37 |
|                            | Kd  | 0.41                                       | 0.37 | 0.30  | 0.26  | 0.32  |
| Oxidized + Kaolinite       | x/m | 2.30                                       | 3.27 | 3.72  | 4.18  | 4.73  |
|                            | c   | 3.76                                       | 7.67 | 11.62 | 15.58 | 19.52 |
|                            | Kd  | 0.61                                       | 0.42 | 0.32  | 0.26  | 0.24  |

\* x/m : Acetamiprid adsorbed ( $\mu\text{g/g}$ ).

c : Acetamiprid concentration in equilibrium solution ( $\mu\text{g/mL}$ ).

Kd : (x/m)/c.

\*\* The SD for acetamiprid concentration in equilibrium solution ranged between 0.03 and 0.16  $\mu\text{g/mL}$ .

병합되어 bound residue를 형성한 농약은 유기용매로도 추출되지 않을 뿐 아니라 독성, 이동성 및 생물이용성이 감소된다고 여러 연구자들에 의해 보고되고 있어<sup>7-9)</sup> imidacloprid와 같은 chloronicotiny계 살충제인 acetamiprid는 토양 유기물과 bound residue를 잘 형성할 뿐만 아니라 그 외에 환경 및 그들의 물리화학적 특성과 같은 여러 요인들에 의해 토양환경에서 빠르게 제거된 것으로 추측된다.

한편 실험실내에서의 acetamiprid 분해 반감기는 포장실험에서의 경우와는 달리 15.8일 ( $R=0.0447e^{-0.0096t}$ ,  $r=-0.9726$ )로서 포장조건에서 보다 분해 반감기가 긴 것으로 나타났다. 이러한 경향은 온도변화와 광분해 가능성, 휘산 및 강우에 의한 용탈 가능성이 배제되었기 때문으로 사료된다.

#### Acetamiprid의 토양중 흡착

Acetamiprid의 토양중 흡착양상을 알기 위하여 풍건된 안심 지역 토양의 유기물을 분해시킨 후 humic acid, fulvic acid, montmorillonite 또는 kaolinite를 토양중량의 2%가 되도록 첨가

하여 흡착실험을 수행하였다. 농약과 토양입자와의 흡착실험을 함에 있어서 크게 영향을 줄 수 있는 인자는 여러 가지가 있으나, 일반적으로 진탕시간과 첨가된 농약의 농도와 비례하여 나타난다고 할 수 있다. 따라서 흡착실험에 앞서 본 실험에 적용될 최대 흡착평형시간을 파악하기 위한 실험을 수행한 결과 평형농도에 도달하는 시간은 12시간으로 나타나 본 실험에서는 진탕시간을 12시간으로 결정하였다.

각 조건의 토양에서 흡착실험을 수행하여 얻은 결과를 흡착평형농도와 흡착량과의 관계로 나타내어 흡착분배계수 (Kd : distribution coefficient)로 나타내었으며 각기 다른 matrix에 acetamiprid를 흡착시켰을 때 얻어진 결과를 통해 흡착분배계수를 구하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

결과적으로 일정량의 유기물을 첨가시킨 실험구에서 비교적 흡착량이 높게 나타났으며, Kd 값을 비교해 볼 때 다른 토양조건에 비해 유기물계 토양에 fulvic acid를 2% 첨가시켜 준 실험구에서 가장 높은 값을 나타내었다. 이에 비하여 유기물이 제거된 토양에서는 비교적 적은 흡착량을 보여 Kd 값이 낮게 나타났다. 이러한 결과를 종합해 볼 때, 살충제 acetamiprid의 토양중 흡착은 humic 물질, 특히 fulvic acid가 많이 함유되어 있는 토양에서 잘 일어날 것으로 사료된다.

토양 환경중 aromatic amine 화합물들은 토양 유기물질과의 친핵적 첨가반응을 통해 아주 강하게 bound residue를 형성하여 독성, 이동성 및 생물이용성이 감소되는 것으로 알려져 있으며<sup>7,10,11)</sup>, 질소를 함유한 농약이나 유기독성물질의 경우에도 친핵성 첨가반응을 통해 토양유기물과 강하게 결합하는 것으로 알려져 있다<sup>8,9)</sup>. 따라서 acetamiprid의 경우에도 비공유전자쌍을 가진  $>C=NH$  group의 질소가 점토광물 보다는 humic 물질과 친핵성 첨가반응을 통해 강하게 결합되어 bound residue를 형성할 수 있어<sup>19,20)</sup> 점토광물에서 보다 humic 물질이 첨가된 토양에서 acetamiprid의 흡착량이 더 큰 것으로 사료된다.

또한 humic acid와 fulvic acid 첨가구를 비교해 볼 때, 흡착량 (x/m)과 흡착분배계수 (Kd)값이 모두 fulvic acid 첨가구에서 높게 나타난 것은 humic acid에 비해 저분자인 fulvic acid는 많은 산소원자를 가지며 탄소의 함유량이 적고, COOH와 같은 산성의 functional group을 많이 포함하고 있어 살충제 acetamiprid의 화학구조내  $>C=NH$  group이 토양 fulvic acid의 acidic 또는 phenolic group 등과 hydrogen bonding이나 water bridge bond를 함으로서 흡착량이 더욱 증가한 것으로 추측된다<sup>18)</sup>.

#### Acetamiprid의 토양중 탈착

Acetamiprid의 토양중 탈착실험은 용액의 초기농도를 20 mg/L로 하여 흡착평형에 도달하게 한 후 원심분리하여 상정액을 제거하고 증류수 20 mL를 가한 다음 12시간동안 진탕한 후 원심분리하고 그 상정액을 분석하여 얻은 acetamiprid 잔류량과 흡착량과의 차이를 탈착량으로 계산하였다(Fig. 2).

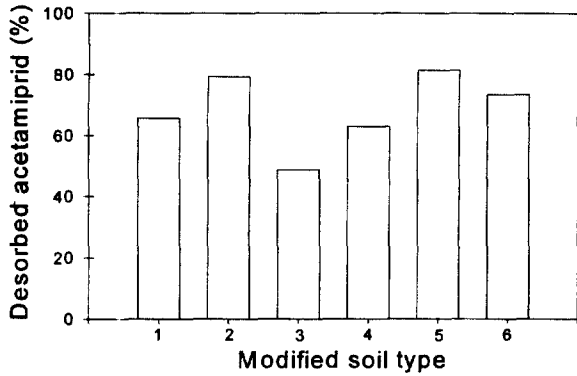


Fig. 2. Desorption amount of acetamiprid from Ansim soil modified with various conditions.

- 1. Air-dried
- 2. Oxidized
- 3. Oxidized + Fulvic acid
- 4. Oxidized + Humic acid
- 5. Oxidized + Kaolinite
- 6. Oxidized + Montmorillonite

탈착실험에서도 흡착실험의 경우와 마찬가지로 유기물을 처리한 경우가 유기물을 산화시켜 제거한 경우보다 탈착되지 않고 남아있는 흡착 잔류량이 더 많음이 조사되었다. 풍건된 토양과 유기물을 산화시킨 토양에서 acetamiprid의 탈착량을 비교하였을 때 탈착량이 유기물을 산화시킨 토양에서 약 15% 정도 더 많이 나타나 이 양이 유기물에 의해 영향을 받을 수 있는 양으로 추측된다. 한편 유기물을 산화시킨 토양에 fulvic acid와 humic acid를 처리하였을 때 탈착되는 양은 humic acid 첨가구 보다는 fulvic acid를 처리한 구가 적은 것으로 나타나 acetamiprid는 토양 유기물중 fulvic acid와 더욱 강하게 결합되는 것으로 추측된다. 그러나 점토광물을 처리하였을 때 흡착된 농약의 탈착은 유기물을 산화시킨 토양과 비슷한 탈착양이 나타나 acetamiprid는 점토광물과는 강하게 흡착하지 않음을 알 수 있었다.

Acetamiprid의 토양중 용탈

흡·탈착실험에서 얻어진 결과를 종합하여 살충제 acetamiprid의 토양중 이동 양상을 식 (3)과 같은 GUS식에 적용시켜 그 이동 가능성을 조사하였다<sup>21)</sup>.

$$GUS = \log_{10}(t_{1/2-soil}) \cdot [4 - \log_{10}(K_{OC})] \text{ --- 식 (3)}$$

$t_{1/2-soil}$  : Soil degradation half life

$K_{OC}$  :  $K_d$  / (% of soil organic carbon)

토양중 이동양상은 GUS 값에 따라 크게 세 가지 유형으로 분류할 수 있으며 GUS 값이 2.8 보다 클 경우 leacher라 하며, 1.8보다 낮을 경우 non-leacher, 그 사이에 값이 존재할 경우는 transitional로 분류되어질 수 있다. 포장 실험의 기준량 처리구 (0.08 kg a.i./kg)의 경우 앞서 얻어진 1.7일의 분해 반감기를 GUS식에 적용하였을 때 살충제 acetamiprid는 non-leacher로 분류되었다.

Table 4. Leaching of acetamiprid in column packed with Ansim soil

| Depth (cm) | Distribution of acetamiprid (%) |
|------------|---------------------------------|
| 0 ~ 5      | 20                              |
| 5 ~ 10     | 22                              |
| 10 ~ 15    | 13                              |
| 15 ~ 20    | 7                               |
| 20 ~ 25    | 3                               |
| 25 ~ 30    | 2                               |
| 30 ~ 35    | N.D.*                           |
| Leachate   | N.D.                            |
| Total      | 67                              |

N.D. : Not detected.

이러한 이론적 결과를 확인하기 위하여 acetamiprid를 35 cm 길이의 column에서 pH 7.0으로 조정된 증류수 2 L를 약 3일간 용출시켜 용탈실험을 수행하였다(Table 4).

처리된 acetamiprid는 soil column의 표층으로부터 15 cm 깊이까지에 전체 토양잔류량의 82%가 존재하였으며 그 이하 30 cm까지에서도 아주 미량이 검출되었으나 30 cm 이상과 100 mL 씩 분취한 용출수에는 acetamiprid가 검출되지 않아 토양중 acetamiprid의 이동성은 그들의 높은 물에 대한 용해도를 고려할 때 낮은 것으로 확인되었다. 이전 연구에서 질소를 함유하고 있는 유기화합물들이 친핵성 첨가반응을 통해 토양 유기물과 공유 결합됨이 제시되었고<sup>10,11,22-24)</sup> 특히 제초제 bentazon의 경우 산화 환원효소로 매개된 반응에서 분자구조내 질소원자가 토양 humic monomer와 oxidative coupling을 통해 강하게 결합됨이 제시되었다<sup>6,9)</sup>. 따라서 acetamiprid가 수용성이 크에도 불구하고 용탈되는 정도가 낮다는 것은 토양내에서 acetamiprid의 분자구조내 질소원자가 토양 유기물과 유기용매에 의해서도 탈착되지 않을 정도로 강하게 bound residue를 형성하고 있기 때문으로 판단된다.

이러한 결과들을 종합적으로 미루어 볼 때 acetamiprid는 수용성이 매우 크다 하더라도 이들의 토양중에서의 빠른 분해반감기와 토양유기물과의 강한 흡착으로 인해 지하수 및 심토에 대한 오염은 유발하지 않을 것으로 생각된다.

요 약

Chloronicotinyl계 살충제인 acetamiprid의 토양중 분해, 흡·탈착양상 및 용탈정도를 토양의 유기물함량과 관련시켜 규명하였다. Acetamiprid의 토양 중 잔류양상은 포장실험에서 권장량 (0.08 kg

a.i./10 a) 처리구의 경우 분해반감기가 1.7일, 배량처리구 (0.16 kg a.i./10 a)에서는 3.1일로 나타났으며 실험실 조건에서는 15.5 일이었다. Acetamiprid의 토양중 흡착량은 유기물함량이 높은 토양에서 높았으며 특히 humic acid보다는 fulvic acid를 처리한 토양에서 더 높았다. 탈착실험에서 토양내 유기물을 첨가한 실험구의 총 탈착률이 48~61%로 나타나 유기물 제거토양의 총 탈착률 81%보다 매우 낮게 나타났다. 특히 fulvic acid 첨가구의 총 탈착률은 44%로 나타나 humic acid 첨가구의 총 탈착률 62%보다 낮게 나타났다. 포장실험에서 얻은 분해반감기 실험결과와 흡착실험에서 얻은 결과를 GUS (Groundwater Ubiquity Score)에 대입한 결과 acetamiprid는 토양환경 중에서 non-leacher로 분류될 수 있었으며, 이러한 이론적 결과는 실제 토양 중 acetamiprid 용탈 실험의 결과와 일치하였다. Acetamiprid의 용탈실험 결과 soil column의 표층으로부터 15 cm까지 잔류량의 82%가 존재하였으며 그 이하 30 cm 까지에서도 아주 미량이 검출되었으나 30 cm 이상과 용출수에서는 검출되지 않았다.

찾는말 : acetamiprid, 분해, 흡착, 흡착분배계수(Kd), 탈착, GUS, 용탈

## 참고 문헌

1. 농약공업협회 (2000) 농약사용지침서, p.349.
2. Tomlin, C. S. D. (1997) The pesticide manual, 11th edition, British Crop Protection Council pub. p.9-10.
3. Takahashi, H. (1995) Development of a new insecticide acetamiprid, *J. Pesticide Sci.* 23(2), 193-200.
4. Tomizawa, M. and Otsuka, H. (1995) Pharmacological effect of imidacloprid and its related compounds on the nicotinic acetylcholine receptor with its ion channel from the torpedo electric organ, *J. Pesticide Sci.* 20, 49-56.
5. Tomizawa, M. and Miyamoto, T. (1995) Pharmacological characteristics of insect channel and the comparison of the effect of nicotinoid and neonicotinoids, *J. Pesticide Sci.* 20, 57-64.
6. Tokieda, M. and Ozawa, M. (1997) Method to determination of total residues of the insecticide acetamiprid and its metabolites in crops by gaschromatography, *J. Pesticide Sci.* 22, 77-83.
7. Bollag, J. M. (1997) New research reveals how contaminants can be "locked" into soil, *Environ. Sci. Technol.* 28, 484-490.
8. Kim, J. E., Fernandes, E. and Bollag, J. M. (1997) Enzymatic coupling of the herbicide bentazon with humus monomer and characterization of reaction products, *Environ. Sci. Technol.* 31, 2392-2398.
9. Kim, J. E., Wang, J. C. and Bollag, J. M. (1998) Interaction of reactive and inert chemicals in the presence of oxidoreductase: Reaction of the herbicide bentazon and its metabolites with humic monomers, *Biodegradation*, 8, 387-392.
10. Hsu, T. S. and Bartha, R. (1974) Interaction of pesticide derived chlorine residues with soil organic matter, *Soil Sci.* 116, 444-452.
11. You, I. S. and Bartha, R. (1982), Evaluation of a chemically defined model for the attachment of 3,4-dichloroaniline to humus, *Environ. Contam. Toxicol.* 29, 476-482.
12. 최정, 김정제 (1992) 토양학 실험, 형설출판사, p.9-41.
13. Takenama, M. and Sakai, S. (1991) Degradation and adsorption of a seed fungicide perfurazoate in paddy soil, *J. Pesticide Sci.* 16, 631-639.
14. Clay, S. A., Allmaras, R. R. and Koskinen, W. C. (1988) Desorption of atrazine and cyanazine from soil, *J. Environ. Qual.* 17, 719-723.
15. Donald, D. K., Russel, B. A. and Kayser, A. J. (1981) Movement of cypermethrin, permethrin, decamethrin, permethrin and their degradation products in soil, *J. Agric. Food Chem.* 29, 239-245.
16. Replay, B. D. and Edgington, L. V. (1980) Internal and external plant residue and relationship to active of pesticide, *J. AOAC.* 10, 123-126.
17. Cox, R. and Koskinen, W. C. (1997) Sorption desorption of imidacloprid and its metabolite in soils, *J. Agric. Food Chem.* 45, 1468-1472.
18. Bohn, H. L., McNeal, B. L. and O'conn, G. A. (1988) Soil chemistry, John Wiley and Sons Inc., p.185-188.
19. Barriuso, E. and Calvet, R. (1992) Organic chemicals in the environment-dissolved organic matter and adsorption desorption of dimefuron, atrazine and carbetamide by soils, *J. Environ. Qual.* 21, 359-367.
20. Alba, T., Shalini, J. and Walter, J. S. (1997) Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticide, *J. Agric. Food Chem.* 45, 3320-3325.
21. Gustafson, D. I. (1989) Groundwater ubiquity Score, a simple method for assessing pesticide leachability, *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 339-357.
22. Parris G.E. : 1980, Covalent binding of aromatic amines to humates. 1. Reactions with carbonys and quinones, *Environ. Sci. Technol.* 14, 1099-1106.
23. Weber E. J., Spidle D. L. and Thorn K. A. (1996) Covalent

- binding of aniline to humic substances. 1. Kinetic studies, *Environ. Sci. Technol.* 30, 2755-2763.
24. Thorn, K. A., Pettigrew, P. J., Goldenberg W. S. and Weber, E. J. (1996) Covalent binding of aniline to humic substances. 2.  $^{15}\text{N}$  NMR studies of nucleophilic addition reaction, *Environ. Sci. Technol.* 30, 2764-2775.