

수도 재배환경 중 제초제 Cyclosulfamuron의 잔류특성

이영득* · 송성도¹⁾

대구대학교 자연자원대학 생명환경학부 농화학전공, ¹⁾한국바스프아그로(주)

(2001년 10월 26일 접수, 2001년 11월 29일 수리)

Dissipation of Cyclosulfamuron in Rice Paddies

Young-Deuk Lee* and Sung-Do Song¹⁾ (Department of Agricultural Chemistry, Taegu University, Kyungbuk 712-714, Korea, ¹⁾BASF Agro Korea Co., Seoul 100-743, Korea)

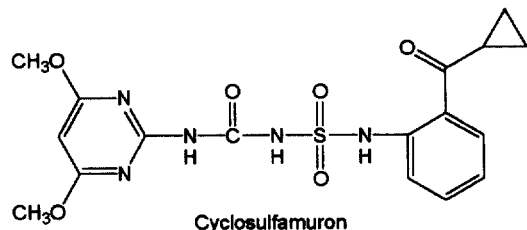
Abstract : Several experiments including persistence, distribution, leaching, and terminal residue trials were carried out to investigate the behavior of cyclosulfamuron in rice paddies. Cyclosulfamuron was gradually dissipated in two different soils showing the first-order kinetics. Half-lives of the herbicide were calculated to be 17~30 and 14~16 days under field and laboratory conditions, respectively. In the paddy soil/water system, the residue tended to reside more in the soil phase as time elapsed. Cyclosulfamuron was less persistent in paddy water than in soil with half-lives of 10 and 19 days, respectively. No cyclosulfamuron was leached below 20 cm-deep soil during water percolation with 50 cm hydraulic head, while some downward mobility was observed within the soil column. When EC and SC formulations of cyclosulfamuron were applied to the paddy field at 120 or 150-day pre-harvest intervals, its terminal residues in hulled rice were all less than 0.01 mg/kg, irrespective of formulation type and application timing. In rice straw, however, some residues were found at <0.02~0.05 mg/kg as SC formulation was applied. Rapid dissipation, restricted mobility, and low terminal residues of cyclosulfamuron in rice paddies suggest that no significant residues would be transported or carried over to the non-target environment.

Key words : cyclosulfamuron, residue, dissipation, rice, paddy

서 론

Cyclosulfamuron [1-[2-(cyclopropylcarbonyl)phenylsulfamoyl]-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)urea]은 sulfamoylurea계 제초제의 일종으로 국내에 1999년에 등록된 최근의 약제로서 수도 재배시에 발생하는 잡초종에 대하여 광범위하면서도 강한 제초활성을 나타낸다^{1,2)}. 본 약제의 작용기작은 sulfonylurea계 제초제와 유사하여, 식물체내 branched-chain amino acid 생합성에 관여하는 acetohydroxyacid synthase를 저해함으로써 단백질 합성과 세포 분열을 정지시켜 살초에 이르게 한다고 알려져 있다^{3,4)}. 제형으로는 입제 및 액상수화제 형태로 수도재배시 본답 초기나 직파재배시에 주로 사용되는데 중간 선택성이 우수하며 그 활성이 매우 높아 45~60 g a.i./ha 수준의 소량살포만으로도 기존 제초제와 대등한 방제효과를 나타낸다^{2,5,6)}. 또한 토양처리시 기존 sulfonylurea계 제초제에 비하여 이동성이 작고 약효지속기간이 상대적으로 긴 장점이 있다.

그러나 높은 제초활성 및 잔효성으로 인하여 재배환경 중에 살포된 cyclosulfamuron이 이동하거나 상당량이 잔류할 경우, 인근 비표적 식물체에 부작용을 유발하거나 후작물에 2차 약해를 나타낼 가능성이 있어 수도 재배환경중 행적에 대한 조사 평가가 요구된다. 또한 최종수확물 중 잔류수준에 따른 만성독성학적 안전성이 확보되어야 함은 필수적 연구과제이나 cyclosulfamuron에 대한 국내의 연구는 약효/약해 및 일부 단편적 결과만이 보고되어 있을 뿐이다^{4,7)}. 따라서 본 연구에서는 포장 및 실험실 조건에서 cyclosulfamuron 살포에 따른 논토양 중 잔류특성, 토양/토양수간 잔류량 분포, 수직 이동특성 및 수확물 중 잔류수준을 조사함으로써 수도 재배환경 중 행적을 평가하고자 하였다.



*연락처

Tel: +82-53-850-6753 Fax: +82-53-850-6759

E-mail: ydpechem@taegu.ac.kr

재료 및 방법

시약

Cyclosulfamuron의 입제 (0.2%), 액상수화제 (1.2%) 및 분석용 표준품 (99.9%)은 American Cyanamid Company (USA, 현 BASF AG, Germany)로부터 분양 받았다. Florisil (60~100 mesh, PR)은 Aldrich Chemical (USA)로부터 구입한 후 130°C에서 5시간이상 활성화하여 사용하였다. 고상추출 (solid-phase extraction, SPE) 카트리지는 Supelclean LC-18 (6 mL tube, 1 g packing) 과 Supelclean SCX (3 mL tube, 0.5 g packing)를 Supelco (USA)로부터 구입, 사용하였다. Acetonitrile, methanol 및 deionized water는 HPLC용 (J.T. Baker, USA)을 사용하였으며, 유기용매는 잔류분석용이나 분석용을 재증류하여 사용하였다. 기타 시약은 분석용 특급이상을 사용하였다.

포장 실험

Cyclosulfamuron의 토양잔류성 실험용 포장으로는 지역간 편차를 고려하여 경북 경산 및 영천지역에서 논포장 각 1개소씩을 선정하였다. 각 포장의 토양특성은 Table 1에 나타내었으며 경산 및 영천포장에 수도품종으로 각각 일품벼와 팔공벼를 재배하는 조건에서 토양잔류성 실험을 수행하였다. 포장별로 실험구당 단위면적은 11.3 m² (4.5×2.5 m)로 설정하였으며 1회 및 2회 처리구와 대조구를 포함하여 2반복으로 실시하였다. 실험구는 선라이트를 이용, 구획화하였으며 실험구간은 1 m이상 격리시켜 관개수 유입에 따른 상호간 교차오염을 최소화하였다⁹⁾. 약제처리는 수도 이앙 후 7~13일에 1회 처리당 cyclosulfamuron 입제 (0.2%)를 4 kg/10a (0.008 kg a.i./10a)수준으로 살포하였으며 2회 처리시 살포간격은 7일로 하였다²⁾. 약제처리는 수(手)살포하였으며 균일한 살포를 위하여 살포직전 약제와 건토 약 200 g을 혼합, 증량하였다. 토양시료는 최종 약제살포 후 0, 3, 7, 15, 30, 60일에 실험구당 10개 지점에서 토양채취기를 이용, 10 cm 깊이로 채취하였다. 채취한 토양시료는 잘 혼합하고 증력수를 제거한 후 분석용 시료로 하였다.

작물잔류성 실험은 일품벼를 공시한 경산포장에서 수행하였다. 실험구당 면적 및 설치방법은 토양잔류성 실험시와 동일하였으며 처리당 3반복으로 실시하였다. 약제처리는 수도 이앙 후 10일 및 40일 (수확전 150 및 120일)에 cyclosulfamuron 입제 (GR, 0.2%)

와 액상수화제 (SC, 1.2%)를 1회 처리당 3 kg/10a (0.006 kg a.i./10a)와 500배액 250 L/10a (0.006 kg a.i./10a)수준으로 각각 살포하였다. 입제는 수(手)살포하였으며 액상수화제는 6-L 용량의 소형분무기를 이용, 전면 살포하였다. 시료채취는 수확일에 종실과 벧짚을 각각 구당 1 kg 및 5 kg씩 채취하였다. 종실의 경우 음건, 박피하여 현미로 조제한 후 Wiley mill로 분쇄하고 40 mesh 통과분을 분석시료로 하였다. 벧짚은 0.5~1 cm 크기로 세절, 음건하고 Wiley mill로 분쇄하여 분석시료로 공시하였다⁸⁾.

팟트 (pot) 실험

Cyclosulfamuron의 토양수와 논토양간 경시적 분포를 조사하기 위하여 야외 무강우조건에서 팟트실험을 수행하였다. 공시토양은 경산포장에서 토심 10 cm까지의 토양시료를 대량 채취, 풍건하고 2-mm체를 통과시켜 사용하였다. 사각팟트 (polypropylene 제, 29 cm W×22 cm L×15 cm H)에 공시토양과 공시용수 (지하수, pH 6.1)를 각각 토심 3 cm (1.9 kg) 및 수심 5 cm (3.8 L)가 되도록 가한 후 잘 혼합하였다. 지면을 고르고 물 표면에 부유하는 유기물을 제거한 후 야외 무강우조건에서 3일간 방치하여 논상태가 되도록 하였다. 약제는 cyclosulfamuron 입제 (0.2%)를 공시, 3 kg/10a 수준으로 전면 수살포 하였다. 약제살포 후 0 (4시간), 1, 3, 7, 15, 30, 45일에 2개씩의 팟트를 채취, 토양수 및 토양시료를 각각 분리하여 잔류분석에 공시하였다. 실험기간중 증발에 의한 수분보충은 1일마다 처리 직후와의 무게차이를 공시용수로 보충하였다.

논토양 중 cyclosulfamuron의 용탈 및 토심별 분포를 조사하기 위하여 용출량 조절벨브가 장착된 사각팟트 (polypropylene 제, 41 cm W×25 cm L×29 cm H)에서 실험을 수행하였다. 즉 공시 풍건 토양을 토심 20 cm가 되도록 채운 후 수도를 이앙하고 수심 5 cm상태에서 cyclosulfamuron 입제 (0.2%)를 3 kg/10a (0.006 kg a.i./10a)수준으로 전면 수살포하였다. 감수심 5 cm/일 조건으로 10일간 용출시키면서 시기별로 용탈수와 토심별 토양을 채취하여 cyclosulfamuron 잔류량을 분석하였다.

실험실 실험

포장과 실험실 조건에서 cyclosulfamuron의 토양잔류 특성을 비교하고자 실험실 실험을 수행하였다. 각 실험포장에서 표토를 10 cm 깊이로 채취한 후 풍건하고 10 mesh 체를 통과시켰다. 공시 무처리토양 500 g (oven-dry basis)을 스텐제 해부용 판에 균일하게 깔은 후 acetonitrile에 녹인 cyclosulfamuron 표준용액을 0.1 mg/kg 수준이 되도록 점적처리하였다. Acetonitrile이 휘발된 직후 균일 혼합하고 시험관 (27 mm i.d. × 18 cm)에 25 g (oven-dry basis)씩 달아 넣었다. 각 시험관에 증류수 25 mL을 첨가하고 (수심 : 경산토양 2.5 cm, 영천토양 2.0 cm) 혼합하여 27±1°C에서 항온처리하였다. 수분 증발분은 항온처리 후 1주일마다 처리 직후와의 무게차이를 증류수로 보충하였으며, 약제처리후 0, 7, 15, 30, 60, 90일에 각각 2반복으로 시험관을 채취하고 잔류분석에

Table 1. Physicochemical characteristics of the soils

| Soil designation | Soil texture | Soil separate (%) | | | pH | OM (%) | CEC (cmol/kg) |
|------------------|--------------|-------------------|------|------|-----|--------|---------------|
| | | Sand | Silt | Clay | | | |
| Kyungsan | SiCL | 12.0 | 57.1 | 30.9 | 5.7 | 1.9 | 15.5 |
| Youngchun | SiL | 22.7 | 63.3 | 14.0 | 5.4 | 2.1 | 14.8 |

공시하였다⁹⁾.

시료추출 및 정제

토양

침수토양 25 g (oven-dry basis)에 2 mL의 2% disodium phosphate 수용액을 가하고 10분간 방치한 후 100 mL acetone을 가하여 1시간동안 진탕추출하였다. 추출물을 흡인여과하고 50 mL acetone으로 잔사 및 용기를 씻어내려 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여액을 40°C에서 감압농축하여 acetone을 날려보내고 농축액을 250 mL 용량의 분액여두에 옮겼다. 증류플라스틱내 잔류분을 재차 25 mL ethyl ether, 25 mL *n*-hexane 및 40 mL의 2% disodium phosphate수용액으로 차례로 씻어 250 mL 분액여두에 옮겨 앞서의 농축액과 합하였다. 분액여두를 1분간 격렬하게 진탕하고 층이 완전히 분리될 때까지 방치한 후 수용액 층을 별도의 250 mL 분액여두에 옮겼다. Ether/hexane층을 재차 20 mL의 2% disodium phosphate수용액으로 분배 추출하여 앞서의 수용액 층과 합하였다. 합친 수용액에 6 N HCl을 가하여 산성화 (pH 3.0±0.1)하고 40 mL씩의 *n*-hexane으로 3회 분배추출하였다. Hexane추출액을 40°C에서 감압농축, 건조하고 잔류물을 5 mL acetonitrile에 재용해한 후 45 mL의 증류수를 가하여 solid-phase extraction (SPE)에 의한 정제과정에 공시하였다. SPE LC-18 tube (6 mL, 1 g packing)를 vacuum manifold에 장착하고 10 mL methanol과 5 mL deionized water를 차례로 용출시켜 활성화하였다. Tube에 sample reservoir (60 mL)를 부착하고 앞서의 추출액 (50 mL)을 가한 후 5 mL/min의 유속으로 흘려보냈다. Tube의 filter표면이 노출되기 직전 15 mL의 acetonitrile/water (30/70, v/v) 혼합액을 통과시켜 이 분획은 버리고, 재차 10 mL의 acetonitrile/water (60/40, v/v) 혼합액으로 용출시켜 받은 후 HPLC로 분석하였다.

토양수

토양수 시료 약 1 L를 여지 (Toyo No. 6)상에서 1차 흡인여과하고 여액중 약 500 mL을 취하여 HPLC용 membrane filter (0.45 μm)에 재차 통과시켜 미세여과하였다. 미세여액 중 100 mL을 취하여 acetonitrile 1 mL을 가하고 혼합하였다. 이 시료를 토양시료와 동일하게 SPE 방법으로 정제, HPLC 공시액으로 하였다.

현미 및 벧짚

분쇄한 현미시료 20 g에 150 mL의 acetone/methanol/water (2/2/1, v/v/v) 혼합액을 가하여 1시간동안 진탕추출하였다. 벧짚의 경우는 분쇄 시료 10 g에 150 mL의 acetone/methanol/water (1/1/1, v/v/v) 혼합액을 가하여 1시간동안 진탕추출하였다. 추출물을 흡인여과하고 40 mL의 추출용매로 잔사 및 용기를 씻어내려 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여액을 250 mL 용량의 graduated cylinder에 옮기고 추출용매로 부피를 200 mL가 되도록 조절한 후 100 mL 분획 (현미 10 g 또는 벧짚 5 g 시료에 해

당)을 취하여 1-L 용량의 분액여두에 옮겼다. 여기에 30 mL 포화 식염수 및 300 mL 증류수를 차례로 가하고 50 mL씩의 dichloromethane으로 2회 분배 추출하였다. Dichloromethane 추출액을 40°C에서 감압농축, 건조한 즉시 잔류물에 50 mL *n*-hexane을 가하고 초음파세척기상에서 30초간 분산시킨 후 250 mL 용량의 분액여두에 옮겼다. 잔류물에 재차 40 mL의 2% disodium phosphate수용액을 가하고 초음파 분산시킨 후 250 mL 용량의 분액여두에 옮겼다. 여두를 1분간 진탕하고 층이 완전히 분리될 때까지 방치한 후 수용액 층을 100 mL beaker에 옮기고 hexane층을 재차 20 mL의 2% disodium phosphate수용액으로 추출하였다. 합친 수용액에 6 N HCl을 가하여 pH 3.0±0.1범위가 되도록 조절한 후 여분의 250 mL 용량의 분액여두에 옮기고 40 mL씩의 *n*-hexane으로 3회 분배 추출하였다. Hexane추출액을 40°C에서 감압농축, 건조하고 잔류물을 5 mL dichloromethane에 재용해한 후 Florisil column chromatography에 의한 정제과정에 공시하였다. Chromatographic column (11 mm i.d. × 40 cm)에 활성화시킨 Florisil 5 g과 그 위에 2 cm 높이로 anhydrous sodium sulfate를 차례로 건식 충전하고 25 mL dichloromethane으로 씻어 버렸다. Sodium sulfate층이 노출되기 직전에 앞서의 dichloromethane에 녹인 시료용액 5 mL을 column에 가하고 여분의 2 mL씩의 dichloromethane으로 flask 및 column 벽면을 3회 씻어 내렸다. 표면이 노출되기 직전 50 mL acetonitrile을 통과시켜 이 분획은 버리고, 재차 40 mL의 methanol/acetonitrile (10/90, v/v) 혼합액으로 용출시켜 받은 후 40°C에서 감압농축, 건조하였다. 현미시료의 경우 잔류물에 5 mL의 acetonitrile과 5 mL의 deionized water를 차례로 가하고 혼합, HPLC/UVD 공시액으로 하였다. 벧짚시료의 경우 잔류물에 2 mL의 methanol과 8 mL의 deionized water를 차례로 가한 후 혼합하고 1 N HCl을 사용하여 pH 2.0±0.1로 조절한 후 이온교환 SPE에 의한 정제과정에 공시하였다. SPE SCX tube (3 mL, 500 mg packing)를 vacuum manifold에 장착하고 3 mL methanol과 3 mL deionized water (pH 2.0±0.1)를 차례로 용출시켜 활성화하였다. Tube에 sample reservoir (60 mL)를 부착하고 앞서의 벧짚 추출액 (10 mL)을 가한 후 2 drops/min의 유속으로 흘려보냈다. Tube의 filter표면이 노출되기 직전 10 mL의 methanol/water (20/80, v/v) 혼합액을 통과시켜 이 분획은 버리고, 재차 10 mL의 methanol/water (60/40, v/v) 혼합액으로 용출시켜 받은 후 HPLC 공시액으로 하였다.

High-performance liquid chromatography (HPLC) 분석

본 연구에서 cyclosulfamuron 잔류분석시 사용한 HPLC 조건은 다음과 같으며 이러한 분석조건에서 cyclosulfamuron의 머무름시간은 5.7분이었다.

Instrument : Waters (USA) 510 HPLC pump

Waters (USA) 486 UV detector

Rheodyne (USA) 7125 injector

Hewlett Packard (USA) 3396 Series II integrator

Column : Nova-Pak C18, 3.9 mm i.d. × 150 mm, 4 μm spherical (Waters, USA)
 Mobile phase : Acetonitrile/0.05 M NaH₂PO₄ (50/50, v/v), 1.0 mL/min
 Detection : UV 254 nm, 0.004 AUFS
 Sample size : 50 μL
 Chart speed : 0.5 cm/min

분석법의 회수율

무처리 토양, 토양수, 현미 및 벃짚시료에 acetonitrile에 녹인 cyclosulfamuron 표준용액을 각각 0.01~2.0 mg/kg (토양수의 경우 mg/L)이 되도록 2수준 3반복 처리, 혼화하고 앞서의 분석과정을 행하여 회수율 및 분석오차를 산출하였다.

결과 및 고찰

잔류분석법

Cyclosulfamuron의 잔류분석법에 대하여는 아직까지 발표된 바 없어 본 연구에서 새로운 잔류분석법의 개발을 시도하였다. Cyclosulfamuron은 그 제조활성이 상당히 높으며 이에 따라 살포되는 유효성분량이 일반 제초제의 1/10~1/100 정도에 불과한 0.006 kg ai./10 a 수준이다. 살포된 유효성분이 토양 10 cm 깊이에 균일하게 분포하며 토양 가비중을 1로 가정할 때 이론적 초기 잔류농도는 0.06 mg/kg 수준으로 산출된다. 살포 농약의 토양환경 중 잔류성은 평가하기 위해서는 초기 잔류농도의 90% 소실기 간동안 잔류수준의 변화를 조사하여야 하므로⁹⁾ 적어도 0.006 mg/kg의 잔류분을 검출할 수 있는 고감도의 잔류분석법 개발이 요구되었다. 따라서 분석법은 잔류분석기준에 적합한 분석효율 및 재현성은 유지하도록 하되 검출감도의 향상을 최우선으로 하여 개발하였다. 아울러 일상적 분석에 적용하기 위하여 분석과정의 보편성 및 용이성에도 중점을 두었다.

Cyclosulfamuron은 분자내 sulfamoyl moiety의 존재로 인하여 약하게 해리하는 특성을 나타내며 pK_a는 5.04로 알려져 있다³⁾. 따라서 비극성 휘발성 화합물을 분석대상으로 하는 gas chromatography는 특성상 적합하지 않다고 판단되어 HPLC에 의한 기기분석을 시도하였다. HPLC는 보편적인 역상 C18 칼럼을 사용하되 해리특성을 감안하여 이동상은 이온억압조건의 이동상을 사용하였다⁹⁾. 분자내에 형광단이나 산화/환원되는 작용기를 가지고 있지 않았으며 흡수스펙트럼을 조사한 결과, 자외선 영역 254 nm에서 강한 흡수 (흡광계수 2.2 × 10⁴ M⁻¹cm⁻¹)를 나타내었으므로 자외흡광검출법을 사용하였다. 시료추출, 분배 및 정제과정은 cyclosulfamuron의 pK_a, pH에 따른 *n*-octanol/water partition coefficient logP의 변화 특성, 유기용매에 대한 용해도 및 안정성 등 물리화학적 특성^{3,4)}을 고려, 약이온성 농약의 잔류분석법에서 보편적으로 사용되는 방법들을 최적화하여 응용하는 것이 가능하였다. 즉 이온억압조건 또는 약산성 매질에서 용해도가 높은 유

Table 2. Recovery of cyclosulfamuron from fortified samples

| Sample matrix | Fortification (mg/kg or mg/L) ^{a)} | Recovery ±SD (%) ^{b)} | Detection limit (mg/kg or mg/L) |
|----------------|---|--------------------------------|---------------------------------|
| Kyungsan soil | 0.04 | 91.5 ± 9.0 | 0.004 |
| | 0.2 | 88.7 ± 5.0 | |
| Youngchun soil | 0.04 | 84.1 ± 7.9 | 0.004 |
| | 0.2 | 87.0 ± 8.2 | |
| Paddy water | 0.01 | 102.2 ± 0.7 | 0.001 |
| | 0.1 | 104.1 ± 1.6 | |
| Rice grain | 0.2 | 89.0 ± 6.7 | 0.01 |
| | 1.0 | 92.7 ± 7.3 | |
| Rice straw | 0.4 | 82.6 ± 7.0 | 0.02 |
| | 2.0 | 74.3 ± 3.4 | |

^{a)} mg/kg and mg/L for soil and water samples, respectively.

^{b)} Mean values for triplicate samples with standard deviations.

기용매를 사용하여 잔류분을 추출하였으며 pH 변화에 따른 해리/비해리 특성을 이용한 ion-associated 분배법을 사용하여 추출물을 정제하였다. 또한 시료종류에 따라 흡착, 역상 분배 또는 이온교환 크로마토그래피 원리를 최종 정제과정에 이용하였다^{10,11)}.

각 단계별로 최적화된 분석과정을 수행하여 얻은 토양, 토양수, 현미 및 벃짚추출액에서 cyclosulfamuron 분석시 간섭물질은 발견되지 않았고 또한 검출한계수준으로 처리한 시료에서 분석대상성분의 peak를 명확히 관찰할 수 있었으므로 분석법의 검출한계를 최소검출량으로부터 직접 산출하는 것이 가능하였다. HPLC/UV의 최소검출량인 0.5 ng (S/N > 10)으로부터 산출된 토양, 토양수, 현미 및 벃짚시료중 cyclosulfamuron의 검출한계는 각각 0.004, 0.001, 0.01 및 0.02 mg/kg이었으며 이러한 검출한계는 토양의 경우 살포 직후 이론적 초기 농도의 최소한 1/15을 검출할 수 있는 수준으로 토양 중 행적연구에 충분한 감도라고 판단되었다. 본 연구에서 개발한 잔류분석법을 사용하여 시료별 처리수준에 따른 cyclosulfamuron 회수율 및 분석오차를 조사한 결과는 Table 2와 같다. 분석법의 회수율은 토양수 101.4~105.9% (n=6), 현미 83.9~101.1% (n=6) 및 토양 75.6~101.9% (n=12) 그리고 벃짚 70.9~90.0% (n=6) 순으로 시료정제과정이 추가됨에 따라 다소 낮아지는 경향을 나타내었으나 시료종류와 처리수준에 관계없이 분석법 기준인 70% 이상을 유지하였다. 시료간 분석오차인 변이계수는 토양, 토양수, 현미 및 벃짚시료에서 각각 8.1% (n=12), 15% (n=6), 7.2% (n=6) 및 8.5% (n=6)로 10%미만의 우수한 재현성을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 개발한 cyclosulfamuron의 잔류분석법은 검출한계, 회수율 및 분석오차면에서 잔류농약 분석법 기준⁸⁾을 상회하고 있으며 SPE cartridge 채용 등 분석과정의 편의성을 고려할 때 cyclosulfamuron의 실용적 분석법으로서 충분히 활용될 수 있다고 판단된다.

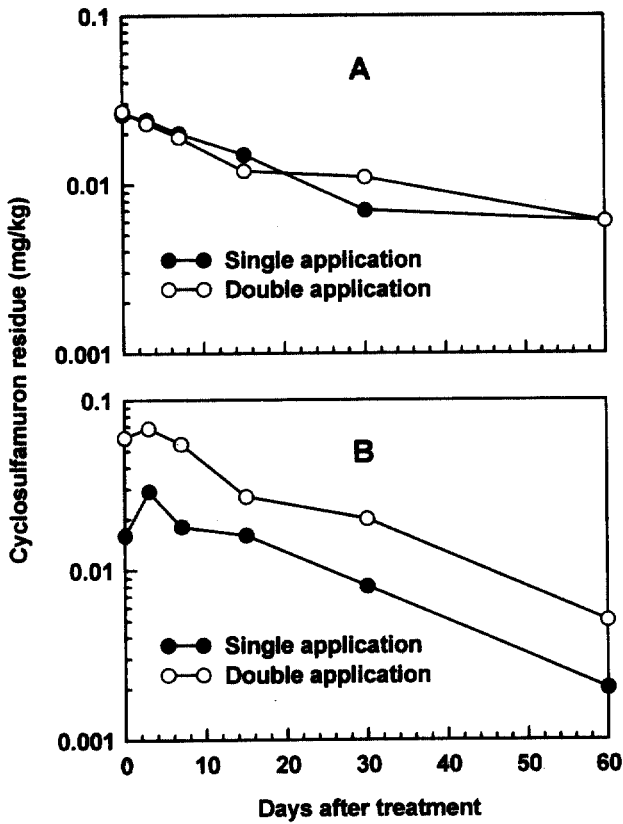


Fig. 1. Persistence of cyclosulfamuron in Kyungsan and Youngchun soils under field conditions. (A: Kyungsan field, B: Youngchun field.)

논토양 중 잔류특성

경산 및 영천 포장조건에서 논토양중 cyclosulfamuron의 잔류 소실양상을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. Cyclosulfamuron의 소실속도는 경산포장에 비하여 영천포장에서의 소실속도가 보다 크게 나타나 최종살포 60일 후 cyclosulfamuron 잔류량은 경산토양에서 초기잔류량의 20% 정도가 잔존하였던 반면 영천토양에서는 검출한계 미만 (0.002 mg/kg으로 계상) 또는 10% 수준이었다. 소실양상을 1차 분해반응으로 해석하여 회귀곡선식을 구한 결과, 회귀계수는 -0.936~ -0.988범위로 산출되어 99% 수준에서 통계적 유의성이 높게 인정되었다. 회귀곡선식에 의하여 산출한 cyclosulfamuron의 논토양 중 반감기는 경산과 영천포장에서 각각 27~30일 및 17일이었다.

실험실 실험에서 논토양 중 cyclosulfamuron의 잔류 소실양상을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. 처리한 cyclosulfamuron은 빠른 속도로 소실되었으며 처리 90일 후 토양중 잔류량은 검출한계 미만으로 초기 처리량의 5% 미만이었다. 포장조건과는 달리 경산과 영천토양간 소실속도는 거의 차이가 없었으며 1차 분해반응으로 해석하여 산출한 cyclosulfamuron의 반감기는 경산과 영천토양에서 각각 16일 및 14일이었다. 포장 실험에 비하여 실험실 실험에서의 약제처리나 시료채취의 균일성이 높고 환경요인의 변화 등에 따른 실험오차가 상대적으로 작음을 감안 할 때, cyclosul-

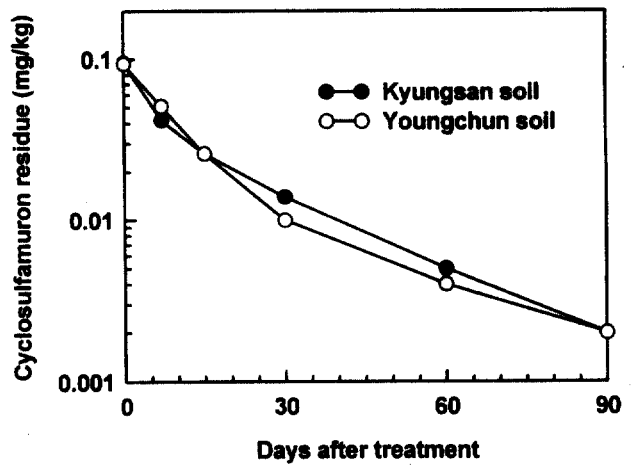


Fig. 2. Persistence of cyclosulfamuron in Kyungsan and Youngchun soils under laboratory conditions.

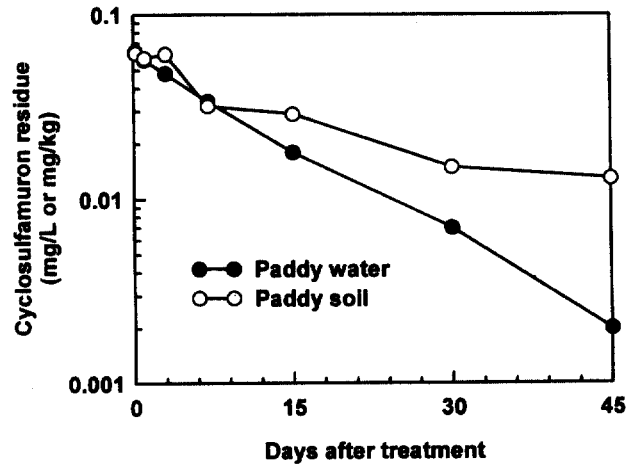


Fig. 3. Changes in soil/water distribution of cyclosulfamuron in Kyungsan soil.

famuron의 소실양상은 경산 및 영천 토양 모두에서 단순 1차 분해반응에 대한 편차를 확실히 나타내었다. 이러한 편차는 cyclosulfamuron의 토양 중 소실과정에 적어도 빠른 1차 반응과 느린 1차 반응의 두 반응이 공존하며 각각 상이한 인자들이 관여하고 있음을 시사한다. 이에 따라 소실양상은 다중 1차 분해반응의 양상을 나타내게 되는데 이러한 경향은 다른 농약에서도 빈번하게 관찰되며 흡착 등과 같이 빠른 소실인자와 미생물에 의한 분해와 같은 느린 소실인자들이 제안되고 있다^{12,13}. 실험실 실험에서 경산과 영천 토양 중 cyclosulfamuron의 잔류량 변화를 다중 1차 분해반응으로 재해석하였을 때 1~3차 반감기는 각각 6~19일 및 8~10일로 산출되었고 90% 소실까지의 소요일수는 42일 및 32일로 나타나 정도의 차이는 있으나 단순 1차 분해반응으로 계산했을 때와 유사하게 영천토양에서 더 빠르게 소실되는 것으로 평가되었다.

포장과 실험실 조건간에 토양 중 cyclosulfamuron의 소실속도

는 대등 또는 오히려 실험실조건에서 더 크게 나타났다. 실험실 조건에서 포장에서의 약제의 수직 및 수평이동 등 추가적 소실요인이 배제되었음에도 불구하고 더 빠른 소실경향을 나타낸 이유는 약제처리 후 30일간 포장에서의 평균기온이 $22.3 \pm 2.6^\circ\text{C}$ 로 항온처리온도 보다 5°C 더 낮았으며 아울러 소실요인이 매우 복잡한 포장실험 특성에 따른 변이에 기인한다고 생각된다.

토양 및 토양수분 분포특성

야외 무강우조건에서 경산 논토양에 cyclosulfamuron 입제를 처리하고 논토양 및 토양수분 잔류량 분포양상을 경시적으로 조사한 결과는 Fig. 3과 같다. 토양수분 cyclosulfamuron 농도는 처리 4시간 후에 최고치인 0.063 mg/L 를 나타내었으며 입제로부터 유효성분의 방출지연에 따른 lag phase는 관찰되지 않았다. Cyclosulfamuron은 토양에서 보다 토양수분에서 더 빠른 속도로 소실되었으며 그 반감기는 토양과 토양수에서 각각 19일 및 10일이었다. 토양에서의 소실양상은 실험실조건에서의 토양잔류특성과 마찬가지로 다중 1차 분해반응의 경향을 보인 반면 토양수에서는 단순 1차 분해반응을 잘 나타내었다. Cyclosulfamuron이 토양수 중 단순 1차 반응의 양상을 나타낸 이유는 토양수에서는 토양과는 달리 흡착과 같은 빠른 물리적 소실 경로가 없기 때문이라 판단되었다. 또한 토양과 토양수분 소실속도의 차이는 cyclosulfamuron의 토양수 중 최고농도에서도 물에 대한 용해도 $0.17 \sim 6.52 \text{ mg/L}$ ($\text{pH } 5 \sim 7, 25^\circ\text{C}$)³⁾에 도달하지 않아 토양에 비하여 균일한 용액상태이므로 상대적으로 분해가 빠르게 일어났기 때문이라 생각된다.

Cyclosulfamuron 잔류농도와 실험에 투입된 토양무게 및 토양수 부피로부터 산출된 cyclosulfamuron 총 잔류량은 처리 45일 후 처리약량의 13%가 잔존하였다. 총 잔류량 변화를 1차 분해반응으로 해석하여 회귀곡선식 $Y=102.4 \cdot \exp(-0.00499X)$ ($r=-0.984^{***}$)로부터 구한 반감기는 14일로 잔류성 실험시와 비슷한 소실속도를 나타내었다. 포트내 토양/토양수 (표면수)간 cyclosulfamuron 총량의 분포비율은 처리 4시간 후 1.2로 토양/토양수간에 비교적 고르게 분포하였으나 시간이 경과함에 따라 토양쪽의 분포비율이 증가, 처리 45일 후에는 6.7로 토양으로의 분포비율이 훨씬 높아졌다. 토양으로의 분포비율이 높게 나타나는 이유는 cyclosulfamuron의 토양흡착계수 K_{oc} 가 2110~5530 범위로 보고된 바⁷⁾를 감안할 때 당연한 결과이다. 초기에 그 분포비율이 낮은 이유는 보고된 K_{oc} 값이 유효성분 처리 후 진탕에 의하여 빠르게 평형에 도달하도록 설계된 실험으로부터 구한 수치인데 반하여, 본 연구에서는 약제처리 후 정지상태를 유지하였으므로 입제로부터 약제가 방출되어 흡착평형에 도달하기까지 상당한 시간이 소요되었기 때문이라 생각된다.

토양중 용탈특성

논토양 중 cyclosulfamuron의 용탈 및 토심별 분포를 조사한 결과는 각각 Table 3 및 4와 같다. 약제처리 후 10일간 5 cm/일

Table 3. Cyclosulfamuron concentration in the leachate

| Days after treatment | Cyclosulfamuron concentration (mg/L) ^{a)} |
|----------------------|--|
| 1 | < 0.001 |
| 3 | < 0.001 |
| 5 | < 0.001 |
| 7 | < 0.001 |
| 10 | < 0.001 |

^{a)} Mean values for duplicate samples.

Table 4. Distribution of cyclosulfamuron by different soil depth

| Days after treatment | Soil depth (cm) | Cyclosulfamuron residue (mg/kg) ^{a)} |
|----------------------|-----------------|---|
| 5 | 0~4 | 0.062 |
| | 4~10 | 0.032 |
| 10 | 0~4 | 0.057 |
| | 4~10 | 0.011 |

^{a)} Mean values for duplicate samples.

의 수주에 해당하는 토양수를 용출시켰을 때 경과일수에 상관없이 용탈수에서 cyclosulfamuron은 전혀 검출되지 않았다. 토양수 용출조건에서 처리 5일 및 10일 후에 토심별 잔류량을 조사한 결과, 처리한 cyclosulfamuron은 주로 표토에 존재하고 심토로 내려갈수록 그 잔존량이 급격히 감소함을 알 수 있었다. 또한 처리 5일과 10일 후에 4~10 cm/0~4 cm간 잔류량 비를 비교하여 보면 0.52에서 0.19로 급감하여 시간이 경과할수록 심토에서의 잔류량이 상대적으로 더욱 감소함을 알 수 있었다. 이러한 경향은 본 연구에서의 토양중 소실속도 및 경시적 토양/토양수중 분포비율과 밀접하게 관련되어 있다. 즉 시간이 경과함에 따라 cyclosulfamuron 잔류량은 토양 및 토양수 두 상에서 계속적으로 소실되면서 토양수보다는 토양 쪽에 더 분포되는 양상을 나타낸다. 따라서 토양수와 함께 이동하는 잔류량이 시간이 지남에 따라 더 큰 비율로 감소하게 되므로 심토쪽의 상대적 비율이 작게 나타나게 된다. 본 실험을 통하여 기보고된 cyclosulfamuron의 K_{oc} 2110~5530으로부터 cyclosulfamuron의 논토양 중 용탈성이 상당히 제한적일 것이라는 예상^{14,15)}을 확인할 수 있었다.

한편 토양중 cyclosulfamuron의 토양중 이동에 대한 제한성을 실험실과 포장간 소실속도간에 큰 차이가 없었던 점과 연관하여 볼 때 살포약제의 이동에 따라 대상환경으로부터 이탈되는 물리적 소실경로는 cyclosulfamuron의 토양중 소실속도에 크게 영향을 주지 못할 것으로 판단된다. 즉 cyclosulfamuron은 토양 중에서 이동할 가능성이 희박하기 때문에 토양 중 소실은 주로 처리 장소에 국한하여 일어나며 이에 따라 이동요인으로 인한 실험실

Table 5. Cyclosulfamuron residues in the rice harvest

| Formulation | Date of application ^{a)} | Cyclosulfamuron residue (mg/kg) ^{b)} | |
|-------------|-----------------------------------|---|------------|
| | | Hulled rice | Rice straw |
| GR | 150 | < 0.01 | < 0.02 |
| | 120 | < 0.01 | < 0.02 |
| | 150, 120 | < 0.01 | < 0.02 |
| SC | 150 | < 0.01 | 0.05 |
| | 120 | < 0.01 | 0.04 |
| | 150, 120 | < 0.01 | 0.05 |

^{a)} Days before harvest.

^{b)} Mean values for triplicate samples.

과 포장조건간의 소실속도 차이는 거의 없을 것으로 판단된다.

현미 및 벃짚 중 잔류수준

경산포장에서 수도 이앙 후 10일 및 40일 (수확전 150 및 120 일)에 cyclosulfamuron 입제 또는 액상수화제를 살포하고 수확기에 채취한 현미 및 벃짚시료 중 잔류량을 조사한 결과는 Table 5 와 같다. 입제를 살포한 경우 현미 및 벃짚 중 cyclosulfamuron 잔류량은 살포시기와 회수에 관계없이 전 시료에서 검출한계 미만이었다. 액상수화제를 살포한 경우 현미에서는 검출한계 미만이었으나 벃짚에서는 0.04~0.05 mg/kg이 검출되었다. Cyclosulfamuron에 대하여 농산물 중 잔류허용기준은 아직 설정된 바 없으나 실험동물에 대한 만성독성실험의 결과로부터 이론적 잔류허용기준은 산출할 수 있다¹⁶⁾. 즉 쥐(rat) 와 개에 대한 최대무작용량은 각각 50 mg/kg 체중 (2년)과 3 mg/kg 체중 (1년)으로 알려져 있으므로³⁾ 이 중 낮은 수치를 선택하여 안전계수 100과 쌀의 일일섭취량 0.29 kg¹⁷⁾을 적용하면, 이론적 최대잔류허용기준은 5.6 mg/kg으로 계산된다. 본 연구에서 조사된 현미 중 cyclosulfamuron 잔류량은 <0.01 mg/kg으로 이론적 기준에 크게 미달하였다. 따라서 수도재배 중 정상적으로 cyclosulfamuron을 사용하였을 때 수확물 중 잔류분으로 인하여 만성독성학적 위해가 유발될 가능성은 매우 희박하다고 평가된다. 아울러 본 연구결과를 감안할 때 cyclosulfamuron의 쌀에 대한 실질적 잔류허용기준 (maximum residue limit)은 이론적 기준에서 대폭 낮추어 분석법의 검출한계인 0.01 mg/kg으로 설정하는 것이 타당하다고 제안된다.

Cyclosulfamuron의 사용약량은 0.006 kg ai./10a로 기존 제초제에 비하여 1/10~1/100 정도로 낮은 수준이고 본당초기에 1회 사용하는 제초제로서 수확기까지의 경과일수가 4~5개월로 상당히 긴 편이다. 토양 중 소실속도는 반감기 14~30일로 비교적 빠른 편이며 토양중 이동성이 제한적이므로 다른 환경계로의 전이

가능성이 희박하다. 따라서 본당 또는 직파재배시 잡초 방제를 위하여 정상적으로 cyclosulfamuron을 살포하였을 경우 당해 또는 인근 환경계에 대한 심각한 토양오염을 초래하거나 후작물에 대한 약해를 유발할 가능성은 매우 낮을 것으로 평가된다. 또한 약제 사용과 수확기간 시간적 간격이 충분히 길고 잔류수준이 매우 낮은 점을 감안할 때 수확물 중 잔류분으로 인한 만성독성학적 부작용은 무시하여도 좋다고 판단된다.

요 약

Sulfamoylurea계 제초제의 일종인 cyclosulfamuron의 수도재배환경중 잔류특성을 평가하고자 2개 지역의 포장 및 실험실조건에서 토양 중 잔류성, 토양/토양수 및 수직적 잔류량 분포, 그리고 수확물인 현미 및 벃짚 중 잔류수준을 조사하였다. 경산 및 영천토양 중 잔류특성은 1차 분해반응의 양상을 보였으며 그 반감기는 포장과 실험실조건에서 각각 17~30일 및 14~16일로 나타났다. 입제살포 후 유효성분의 토양/토양수간 분포비율은 시간이 경과할수록 토양으로의 분포비율이 높아졌으며 토양 및 토양수에서의 반감기는 각각 19일과 10일이었다. 감수심 5 cm/일 조건으로 10일간 수행한 용탈 실험에서 cyclosulfamuron은 토심 0~4 cm에 주로 분포하였으며 토양중 수직이동성은 상당히 제한적이었다. 포장조건에서 입제 및 액상수화제를 수확전 120~150일 전에 1~2회 처리하고 수확한 현미 중 잔류량은 제형, 살포시기 및 회수에 관계없이 모두 0.01 mg/kg 미만이었으며 벃짚중 잔류량은 <0.02~0.05 mg/kg 범위였다. Cyclosulfamuron의 토양 및 토양수 중 비교적 빠른 소실속도와 낮은 이동성을 고려할 때 약제살포에 따른 잔류분이 다른 환경계로의 전이되거나 후작물에 대한 2차 약해를 유발할 가능성은 매우 낮은 것으로 평가된다. 또한 수확물 중 낮은 잔류수준과 독성학적 특성을 감안할 때 수확물 중 잔류분으로 인한 만성독성학적 부작용은 무시하여도 좋다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. 농약공업협회 (2001) 농약연보, p. 498-501.
2. 농약공업협회 (2000) 농약사용지침서, p. 595-599.
3. Tomlin, C. (2000) *The Pesticide Manual*, 12th ed., British Crop Protection Council, Surrey, UK, p. 217~218.
4. Condon, M. E., Brady, T. E., Feist, D., Malefy, T., Marc, P., Quakenbush, L. S., Rodaway, S. J., Shaner, D. L., and Teclé, B. (1993) AC 322,140 - a new broad-spectrum herbicide for selective weed control in rice and cereals, *Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference*, Brighton UK, p. 41~46.
5. Murai, S., Hasui, H., Kawai, K., Kimpara, M., and Suzuki, M. (1993) AC 322,140 - a new herbicide for use in trans-

- planted paddy rice in Japan, *Proceedings of the 14th Asian-Pacific Weed Science Society Conference*, Brisbane, Australia, p. 154-158.
6. Rodaway, S. J., Teclé, B., and Shaner, D. L. (1993) Mechanisms of selectivity of AC 322,140 in paddy rice, wheat, and barley, *Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference*, Brighton UK, p. 239-246.
 7. Quakenbush, L. S., Rodaway, S. J., Teclé, B., Brady, T. E., Lapade, B., Marc, P., Condon, M. E., and Malefy, T. (1993) AC 322,140 - a new broad-spectrum herbicide for selective weed control in transplanted and water-seeded rice, *Proceedings of the 10th Australian Weeds Conference*, Brisbane, Australia, p. 36-40.
 8. 농촌진흥청 (2000) 농약의 등록시험기준과 방법 ; 잔류성시험의 기준과 방법, 농촌진흥청 고시 제2000-1호 별표 8.
 9. Snyder, L. R. and Kirkland, J. J. (1979) *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, Wiley, NY, USA, p. 272-288.
 10. 이영득 (1997) 토양과 대두 중 haloxyfop-R 및 haloxyfop-R-methyl의 기체크로마토그래피를 이용한 잔류분석, *한국환경농학회지*, 16, 333-340.
 11. Lee, Y. D. and Lee, J. H. (1998) High-performance liquid chromatographic determination of tricyclazole residues in rice grain, rice straw, and soil, *Agric. Chem. Biotechnol.* 41, 595-599.
 12. Hamaker, J. W. and Goring, C. A. I. (1976) Turnover of pesticide residues in soil, In *Bound and Conjugated Pesticide Residues*, ACS Sym. Ser. 29, American Chemical Society, Washington DC, USA, p. 219-243.
 13. Lim, K. H. and Lee, Y. D. (1999) Kinetic modeling on the persistence of pesticides in paddy and upland soil under laboratory condition, *Int'l J. Environ. Cons. Des. Manufac.* 8, 41-59.
 14. Swann, R. L., Laskowski, D. A., McCall, P. J., Vander Kuy, K., and Dishburger, H. J. (1983) A rapid method for the estimation of the environmental parameters octanol/water partition coefficient, soil sorption constant, water to air ratio, and water solubility, *Residue Reviews*, 85, 17-28.
 15. US EPA (1982) *Soil Thin-Layer Chromatography - Transport Process ; Chemical Fate Test Guidelines*, CG1700, Office of Pesticides and Toxic Substances, US Environmental Protection Agency, Washington DC, USA.
 16. 정영호, 김장익, 김정환, 이영득, 임치환, 허장현 (2000) 최신 농약학, 시그마프레스, p. 274-279.
 17. 보건복지부 (1998) '98 국민영양조사결과보고서.