

## 논토양 환경 중 제초제 molinate의 잔류성과 분해특성

박병준\* · 박현주 · 이병무 · 임양빈 · 최주현 · 류갑희

농업과학기술원 농산물안전성부

**요약 :** 농약사용 성수기에 하천수 중 검출빈도가 높은 수도용 제초제 molinate의 환경 노출성을 평가하기 위하여 논토양 조건에서 잔류성과 분해특성에 대한 시험을 수행하였다. Molinate의 물 중 반감기는 토양이 존재하는 조건에서 4.1일이었고 토양이 없는 물만 처리한 구에서는 4.2일로 비슷하게 나타났으나, 초기 물 중 소실율은 토양 처리구에서 훨씬 빨랐다. 물과 토양 중 경시적 잔류분포 변화는 처리 7일 후에 토양에 최고농도로 잔류되었다가 점차 감소되는 추세였다. 가수분해는 25℃에서 pH 4.0, 7.2 및 9.0조건에서 모두 일어나지 않았으며, 물 중 광분해는 xenon lamp로 5,530 J/cm<sup>2</sup> 조사시 31.0%의 분해력을 보였으나, 순수물 보다 호소물에서 더 빠르게 분해되는 경향이였다. 광감제 첨가에 의한 molinate 광분해는 5,184 J/cm<sup>2</sup>의 광조사시 과산화수소와 ZnO 첨가구에서 각각 98%와 58%의 분해력을 보여 이 물질들이 광감응효과가 뛰어난 것으로 확인되었다. Molinate 입제의 물 중 용출성은 35℃에서 30시간에 90% 이상이 용출되었다. 논포장 비 생육조건에서 논물 중 molinate 농도는 약제처리 7일까지 급격하게 감소하는 경향을 보였으며 논물 중 반감기는 3.7일( $Y=1.9258 \times e^{-0.1865X}$  ( $r=-0.9402$ ))이었다.(2005년 2월 17일 접수, 2005년 3월 23일 수리)

색인어 : 논토양, 분해성, 잔류성, molinate.

### 서 론

Molinate(S-ethyl hexahydro-1H-azepine-1-carbothioate)는 thiocarbamate계 수도용 제초제로서 Stauffer Chemical 사(현 Syngenta International AG)가 1954년에 오드람(Ordram<sup>®</sup>)이라는 상품명으로 소개 되어 사용되었다. 우리나라에는 1976년 모리스(molinate+simetryne)입제가 최초로 소개된 이래 단일 제제로는 사용되지 않고 혼합제로 입제와 유제형태로 현재 18 품목이 등록되어 대부분 수도용 제초제로 사용되고 있다. Molinate는 자극적인 냄새가 있는 액상물질로 비점이 136.5℃/10mmHg, 증기압이 746 mPa(25℃)로, 비중이 1.065(25℃)이며 산이나 알칼리에 의한 가수분해에 대하여는 비교적 안정한 화합물이다. 특히 열에 대한 안전성은 120℃에서 1개월 그리고 실온에서는 2년 정도이며 광에는 불안정한 것으로 알려져 있고 물(25℃)에 대한 용해도는 980 mg/L이다(Imai 와 Kuwatsuka 1982; 정과 박, 1990). Molinate의 토양 중 행적은 온도, 습도, pH, 그리고 유기물 함량에 따라 다양하게 나타난다. Molinate의 토양 중 반감기는 일본의 호기적 토양(pH 4.9~5.9)에서 8~25일이며, 담수 상태 혐기적 토양(pH 5.5~7.8)에서는 40~160일 이

있고(Yoshiyuki, 1985), 미국의 호기적 토양조건에서 21일, 혐기적 토양조건에서는 70일이라고 하며, 포장 조건의 논물에서는 3~5일 이라고 보고하고 있다(Curry 등, 1989; Soderquist 등, 1977).

Molinate에 대한 송사리(*Oryzias latipes*)의 급성독성은 낮은 것으로 보고되었으나 아급성독성은 0.41 mg/L 이상의 농도에서 처리 후 4일부터는 표피출혈 반점이 관찰되었고, 10일 후에는 체색이 탈색된 개체가 관찰됨으로써 molinate가 송사리에 대해서 빈혈증상을 유발시켜 독작용을 나타낸다고 하였다(김, 1994). 또한 잉어의 급성 독성은 낮지만 아급성 또는 만성독성이 매우 강하므로 molinate가 논이나 배수로 등의 수계에 장기간 잔류될 경우에는 상당한 피해를 줄 수 있을 것으로 예상하고 있으며, 특히 우리나라에서는 잉어가 담수계에 널리 분포하는 어종이라 더 많은 연구와 환경노출에 대한 정확한 평가가 요구 되고 있다(신, 2002). 지금까지 molinate의 잔류실태를 조사한 결과에 의하면 하천수의 경우 유럽에서는 1.0~30 µg/L, 미국에서는 10~330 µg/L 수준으로 검출되었으며 일본의 경우 84 µg/L의 수준까지 검출되었다(EPA, 2001; Miki 등, 2002). 국내에서는 농업과학기술원에서 1998년에 6대강(한강, 금강, 만경강, 영산강, 낙동강, 섬진강) 유역의 38개 지점에서 molinate 잔류량을 조사한 결과 6월에 최고 40 µg/L, 평균 5.8 µg/L 수준으로 검출되었

\*연락처

으며 검출빈도는 73.7%로 가장 높게 나타났다. 최근 molinate의 안전성 재평가 일환으로 수행된 전국 주요 하천수 중 molinate 잔류량 모니터링 결과를 보면 하천수에서 검출빈도는 24.7%를 나타내었으나 가장 많이 사용하는 6월의 경우에는 53.4%로 높게 나타났고 7월의 경우에는 다소 줄어들어 20.7%의 검출빈도를 보였으며 8월에는 검출되지 않았다. 검출된 molinate의 잔류농도는 최고 39.4  $\mu\text{g/L}$ , 평균 4.8  $\mu\text{g/L}$  수준이었다(농약공업협회, 2001). 한편 1976년 일본 후쿠시마현, 나가노현등에서 논물이 배수되는 지점의 양식장에서 잉어 127톤이 폐사되었고, 미국 캘리포니아의 Yolo County에서도 1978년에 논 관개수로에서 잉어 수천마리가 폐사된 사건이 발생하였는데 이는 논물에 포함된 molinate에 의해서 폐사된 것으로 결론지었다(김, 1994). 또한 미국 환경보호청이나 일본 국립의약품식품위생 연구소에서는 molinate를 내분비계장애 의심 물질로 지정하고 있는 실정이다.

Molinate는 국내에서 단기간(5월 하순~6월 중순)에 수도용 제초제사용량의 1/3정도인 700 M/T(a.i.)이상이 광범위하게 투하되기 때문에 환경노출에 의한 비표적 생물이나 작물에 대한 유해성이 우려되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구는 molinate의 비 재배환경 조건에서 잔류성과 분해성을 조사하여 환경 노출성을 구명하고자 실험을 수행하였다.

## 재료 및 방법

### Molinate의 잔류분석법

#### 가. 토양

담수상태의 젖은 토양을 500 mL의 원심분리용 bottle에 넣고 15분간 6000 rpm으로 원심분리 하여 상정액을 따라내고 토양을 일정량 칭량하여 삼각플라스크에 넣고 0.2N-NH<sub>4</sub>Cl를 30 mL 가한 후 30분간 정치시키고 acetone 100 mL를 첨가 하여 1시간 동안 200 rpm에서 진탕시킨 후 여지(Whatman<sup>®</sup> No. 2, England)를 간 Büchner funnel 상에서 흡인여과 하였다. 용기

및 잔사를 여분의 acetone으로 다시 씻어 내려 앞서의 여액과 합하였다. 또한 원심분리한 토양 일부는 수분정량하여 분석값에 보정해 주었다. 합친 여액은 separatory funnel에 옮겨 포화 NaCl 50 mL, dichloromethane 50 mL를 넣고 3분간 격렬하게 흔든 후 정치하여 dichloromethane층을 분리하였고 위의 과정을 반복 추출하였다. Dichloromethane층은 무수황산나트륨을 통과시켜 40°C에서 감압 농축한 후 잔류물을 n-hexane 10 mL로 정용하여 정제시료로 하였다. 정제는 chromatography column(10 mm i.d × 20 cm)에 Florisil 5 g 을 충전시켜, 추출액 5 mL을 loading 한 후 dichloromethane : n-hexane : acetonitrile (50/45/5, v/v/v) 용액으로 50 mL 용출시켜 40°C에서 감압농축 후 n-hexane 5 mL로 재용해하여 GLC로 분석하였다. 회수율은 표 1에 나타난 것과 같이 105%로 양호하였다.

#### 나. 식물체

식물체 시료를 가위로 일정하게 잘게 자른 후 잘 섞고 일정량(20~30 g)을 칭량하여 homogenizer bottle에 넣고 Hyflo supercel<sup>®</sup> 20 g 과 acetone 100 mL을 첨가한 후 homogenizer로 5분 동안 5,000rpm에서 마쇄한 후 Whatman<sup>®</sup> No. 2 여지를 간 Büchner funnel 상에서 흡인여과 하였으며 이후 추출과 정제과정은 상기의 토양분석법과 동일하게 수행하였다. 회수율은 98%였다.

#### 다. 물

물 시료는 Whatman<sup>®</sup> No. 2 여지를 간 Büchner funnel 상에서 흡인여과하여 부유물질을 제거하고 separatory funnel에 일정량(500 ~700 mL)을 취해서 포화 NaCl 50 mL, dichloromethane 50 mL를 넣고 3분간 격렬하게 흔든 후 정치하여 dichloromethane층을 분리하였고 위의 과정을 반복 추출하였다. Dichloromethane층을 무수황산나트륨을 통과시켜 40°C에서 감압 농축한 뒤 잔류물을 n-hexane 10 mL로 정용하여 정제시료로 하였으며 정제과정은 상기의 토양 분석법과 동일하게 수행하였다. 회수율은 100%였다.

Table 1. Recovery and detection limite of molinate from soil, plant and water

Sample	Detection limite (ppm)	MDQ <sup>a)</sup> (ng)	Recovery (%)
Soil	0.001	0.1	105±3.5
Plant	0.002	0.1	98±5.3
Water	0.0004	0.1	100±2.5

<sup>a)</sup>Minimum detectable quantity at 3% FSD (S/N=10).

### 시험용액

Molinate의 물 중 잔류성, 가수분해 및 광분해 시험을 위해 원제를 광관여 효과가 없는 용매인 acetonitrile에 용해하여 사용하였으며, 물 중 잔류성 시험은 경기도 수원시 권선구 서둔동 소재의 농업과학기술원 작물보호부 지하수, 가수분해는 citrate buffer(pH 4.0), phosphate buffer(pH 7.2), borate buffer(pH 9.0)을 조제 하여 사용하였으며, 광분해시험은 reverse osmosis water system를 통과시킨 탈이온화된 순수물과 농촌진흥청내의 서호에서 채취한 물을 사용하였다.

### 물 중 잔류성

유저 유리꽃트(20 cm i.d × 25 cm)에 미사질양토 3 cm를 채운 다음 지면에서 5 cm높이 정도로 물을 부어 물 표면에 부유하는 유기물을 제거하고 지면을 잘 고른 다음 1일간 방치하여 molinate 원제 희석액을 3.5 ppm 수준이 되게 물에 처리한 후 2시간, 1, 3, 7, 14, 21, 27일에 토양과 물시료를 채취하여 잔류량을 분석하였다.

### Molinate의 분해성

가수분해실험은 OECD guideline 의 “Hydrolysis as a function of pH”법(OECD, 1981)에 따라 pH 4.0, 7.2, 9.0의 buffer를 조제하여 희석된 molinate원제를 첨가하여 실험을 수행하였다(박 등, 1998). 물 중 광분해실험은 Xenon lamp가 장착된 spectral energy사의 LH153 illuminator를 광원으로, 시험용기는 quartz재질의 시험관(10 ml)를 이용하여 EPA guidelines의 “direct photolysis rate in water by sunlight”와 “indirect photolysis screening test”법(EPA, OPPTS 835.2210, 835.5270)에 준하여 실험하였다. 광감제(photosensitizer) 첨가에 의한 물 중 광분해 실험은 molinate를  $1.6 \times 10^{-5}$  mol (30 mg/L) 수준으로 처리하고, molinate와 광감제는 mol 대 mol로 quartz tube에 처리한 후 태양광과 비슷한 illuminator를 광원을 이용하여 5,184 J/cm<sup>2</sup> 광량을 조사(照射)하였다. 광감제로는 hydrogen peroxide(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), acetone, zinc oxide(ZnO), rosebengal, riboflavin, humic acid와 tryptophan을 선발 사용하였으며, molinate 잔류량은 물 분석법에 준해서 측정하였다.

### Molinate 입제의 물 중 용출성

Molinate 제형은 주로 입제형태의 혼합제로 사용되

기 때문에 물 중 용출성을 알아보기 위해 피라조선프론에칠·모리네이트입제를 molinate농도가 7.5 ppm 수준이 되도록 처리한 후 25°C, 35°C조건에서 정치시켜 처리직후, 1, 3, 5, 10, 20, 30 그리고 45시간 경과 후 용출양상을 조사하였다.

### 벼 재배 환경에서 molinate 잔류성

벼 재배환경에서 molinate 잔류성을 구명하기 위하여 이천시 부발면에 위치한 농업과학기술원 이천시형지 소재 논에 벼 이앙을 한 후 12일째에 피라조선프론에칠·모리네이트입제(5% molinate)를 추천살포량인 1.5 kg(a.i)/ha 수준으로 살포 하였다. 토양과 논물의 채취지점은 지형을 균일하게 10등분하여 각 1지점에서 1번씩 10지점의 시료를 잘 혼합하여 3반복으로 농약 살포 당일, 3, 7, 13, 17, 23일에 시료를 채취하여 molinate의 잔류량을 조사하였다.

## 결과 및 고찰

### 물 중 molinate의 잔류성

Molinate는 대부분 벼농사용 증기 제초제로 사용되고 있으므로 물중에서 잔류성을 평가하고자 토양이 있는 조건과 토양이 없는 조건의 물 중 잔류성 실험 결과는 그림 1과 같다. 토양이 있는 상태에서는 약제 처리 7일 까지 물 중 molinate 농도는 급격히 소실되는 경향이었는데, 이는 토양에 molinate가 흡착되었기 때문으로 생각되었으며, 7일 이후에는 토양과 물 층간에 평형상태가 되어 물 중 소실 경향이 완만하였다. 토양이 있는 조건에서의 물 중 반감기는 4.1일로 회귀식  $Y=0.7873 \times e^{-0.16129X}$  ( $r=-0.97552$ )이고, 물만 처리한 구의 반감기는 4.2일 회귀식  $Y=0.9716 \times e^{-0.16428X}$  ( $r=-0.94045$ ) 이었다. 두 처리에서는 공히 약제처리 28일 경에 처리량의 95%이상이 소실되었고, 두 처리간의 물 중 반감기는 별 차이는 없었지만 초기소실 경향은 토양이 있는 조건에서 빨랐는데 이는 시험 농약이 토양에 흡착되었거나, 토양에서 침출된 유기물이 광감제로 작용해서 광분해를 촉진 시켰을 것으로 판단되었다. Johnson과 Lavy(1995)의 <sup>14</sup>C 표지물질을 이용한 실험에서 담수상태의 molinate의 물 중 반감기는 3일이었고 실제 벼 재배포장에서 반감기는 5일이라고 보고하였다. 한편 Thomas와 Holt(1980)는 호기상태의 토양에서 반감기는 21일이라 보고하고 있는데, 담수상태에서 molinate의 초기소실이 빠른 이유는 Henry's (K<sub>n</sub>) 상수가  $1.3 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$  (25°C)이고, 수용해도

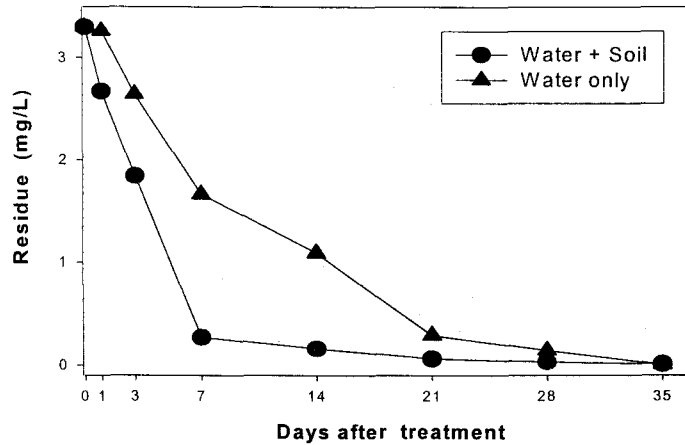


Fig. 1. Changes of molinate concentration in water with or without soil.

970 mg/L(25°C)와 증기압이  $5.00 \times 10^{-3}$  mmHg(25°C)으로 비교적 높아 자연상태의 바람과 함께 상승 작용이 이루어져서 휘산에 의해 소실되기 때문이라고 보고하고 있다.

**물과 토양 중 잔류분포 변화**

Molinate의 물층과 토양층간의 경시적 분포비를 알아보기 위해서 시험한 결과는 그림 2와 같다. Molinate 원제를 acetonitrile에 희석하여 담수토양에 처리 후 농도는 1일째에는 물 중에 처리량의 80.7% 토양에 0.7%, 3일 후에는 물 중에 55.6% 토양에 4.1% 분포하였고, 처리 7일 후에는 물에서 8.2%, 토양에서

4.7%로 잔류하여 최고 잔류량을 보였으며, 초기처리량의 87.1%가 이 실험구에서 소실되었음을 보여주었다. Molinate의 물/토양간의 분배계수는 처리후 1일에는 115.3이였지만 7일 후에는 1.8로 시간이 지남에 따라 감소했으며, 처리 후 21일에는 0.8로 오히려 물층보다 토양에 상대적으로 더 많이 잔류되었다. 이러한 소실과 분포 pattern은 Ross와 Sava(1986)가 실제 벼 포장에서 시험한 결과와 일치하였다. 일정기간동안 시간이 지남에 따라 토양에 molinate의 잔류량이 높아지는 이유는 토양 및 유기물 등에 지속적으로 흡착이 이루어지고 또한 혐기적 조건으로 분해가 지연되었기 때문이라 생각된다. Kollman(1995)과 Tarr(1990)는 혐

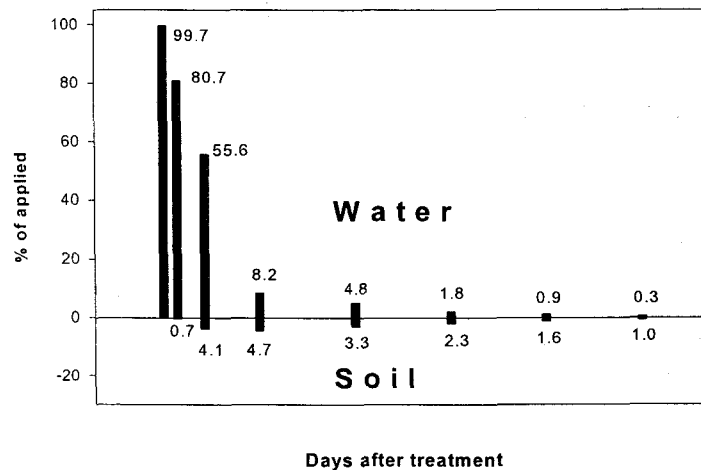


Fig. 2. Changes in distribution rate of molinate applied in water-soil system.

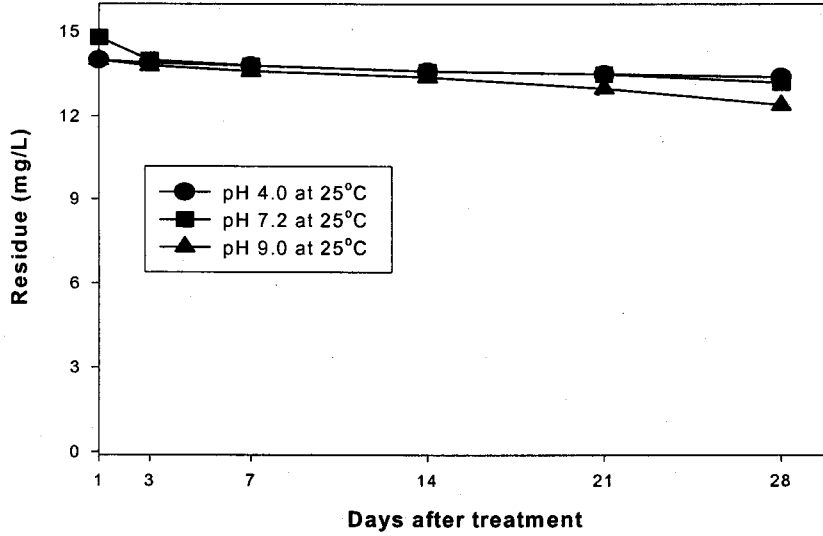


Fig. 3. Hydrolysis of molinate in different pH of water.

기적 토양 조건에서 molinate의 반감기는 105~129일 이라고 보고하고 있다.

가수분해성

OECD guideline에 따라 pH와 온도 변화에 따른 molinate의 가수분해성을 실험한 결과는 그림 3에 나타낸 바와 같다. pH 4.0과 7.2에서는 가수분해가 일어나지 않았으며 pH 9.0에서 약간의 분해력을 보였으나

유의성은 없었다. Kollman과 Segawa(1995)는 molinate의 가수분해는 pH 7 (25°C)에서 1,560일 이라고 보고하고 있다. 농업용수는 pH가 6.0~8.5 범위인 것을 감안하면 농업환경 조건에서 가수분해가 별 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

물 중 광분해성

Molinate의 광분해는 그림 4에서와 같이 광에 노출

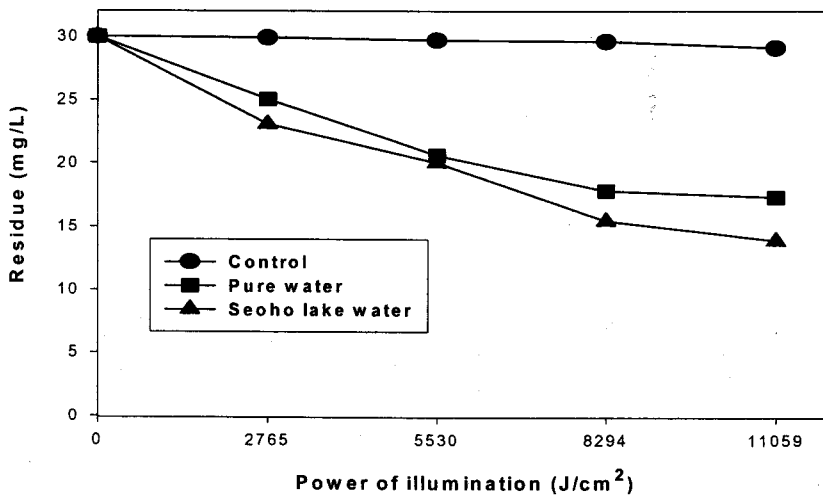


Fig. 4. Photolysis of molinate under different sources of aqueous systems.

되지 않은 대조구에 비해서 광에 노출된 순수물과 서호물에서 분해가 현저하였다. 또한 광량 2765 J/cm<sup>2</sup>를 조사하였을 때 광을 조사하지 않은 대조구에 비해서 순수물에서 16.5%, 서호물에서는 23.1%로 분해가 되었으며, 11,059 J/cm<sup>2</sup> 조사하였을 때 순수물에서 43.3%, 서호물에서 53.7%의 분해가 이루어짐을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 우리나라 하루 평균 일사량은 약 820 J/cm<sup>2</sup>(’98년) 정도이므로 담수상태에서 molinate의 광분해는 13.5일이면 43% 정도가 이루어 질 것이라는 계산이 가능하지만, 앞의 실험에서 물 중 반감기는 4.2일로 나타나서 자연상태에서 molinate 소실은 광분해 이외에도 여러 가지 요인이 관여하고 있음을 알 수 있었다. Eya (1989)는 pH 7인 buffer-용액(25°C)에 녹아있는 molinate에 xenon lamp의 광을 조사하였을 때와 위도 37° 56’의 지점에서 태양광을 조사하였을 때 두 지점 모두 광분해 수준이 미미한 것으로 보고하고 있다. 본 실험에서 순수물보다 서호물에서 광분해가 다소 잘된 것은 서호물이 유기물과 무기물을 다량 포함하고 있기 때문에 이러한 성분이 광감제로 작용하여 광분해를 촉진시켰기 때문이라 판단되었지만 처리간의 유의성은 없었다.

**광감제(photosensitizers)첨가에 의한 물 중 광분해**

광감제 첨가에 의한 molinate 광분해실험은 광 증감 효과가 있다고 알려진 물질과 humic acid와 같이 자연에 존재하는 물질을 처리하였다. EPA guidelines의

indirect photolysis screening test법에 따라 태양광과 유사하게 설계 제작된 장치로 Xenon lamp를 광원으로 이용하여 5,184 J/cm<sup>2</sup> 광량을 조사하여 분해력을 조사한 결과는 그림 5와 같다.

대조구인 순수(pure water)에서는 25% 분해되는 반면 hydrogen peroxide 처리구는 98%, acetone 처리구는 76%, zinc oxide 처리구는 59%, rosebengal 처리구는 51%, riboflavin 처리구는 40%, humic acid 처리구는 34%, tryptophan 처리구에서는 28%의 순으로 분해력을 보여 광감응효과가 있음을 확인하였다. 간접적인 광분해에 있어서 중요한 것은 자연 수계 중에서 광에너지에 의해 여기된 감광제들로 부터 농약이나 분자상의 산소로 직접에너지를 전달하는 것이며 분자상의 산소로 에너지가 전달되면 원래의 분자상 산소보다 반응성이 더 큰 singlet oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)을 생성하게 된다. 이러한 감광제는 광을 흡수한 후, singlet oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), peroxy radical (ROO·), superoxide anion (·O<sub>2</sub>), hydroxyl radical (·OH)과 같은 반응성이 강한 물질을 생성하여 농약과 같은 화학물질과 반응하게 된다. 여기된 물질에서 발생하는 에너지의 중요한 acceptor(quencher)는 분자상의 산소(triplet oxygen, <sup>3</sup>O<sub>2</sub>)이며 이것이 여기된 상태의 singlet oxygen이 되는데는 94 kJ/mol의 에너지가 필요한 것으로 보고되었다(Rejto 등, 1984; Schwarzenbach 등, 1993). Hydrogen peroxide에 UV를 조사하면 1몰의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 1몰의 photon 에너지로 2몰의 hydroxyl radical (·OH)이

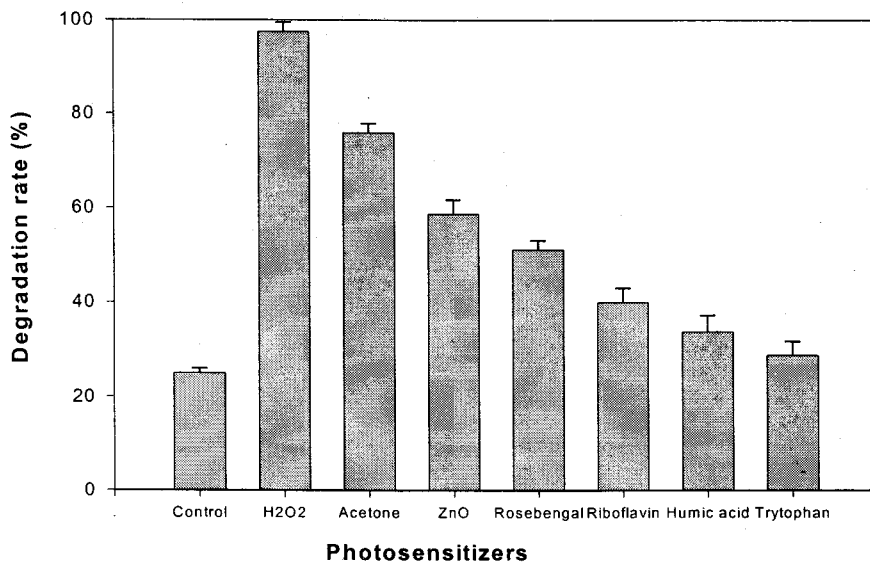


Fig. 5. Effect of photosensitizers on the degradation of molinate in water systems under xenon lamp.

생성되고( $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}\cdot$ ), 이 OH 라디칼은 물에 존재하는 유기화합물과 반응하여 hydroxylation 등의 반응을 일으켜 대사산물을 거쳐 최종적으로는 물과  $\text{CO}_2$ 가 생성하게 된다.

Acetone은  $\alpha$ -cleavage에 의해 광학적으로 free radical을 생성하거나 triplet state diradical이 hydrogen을 흡착하고 ethyl radical을 생성하여 화합물과 반응하는 것으로 확인 되었으며 이러한 감광제를 포함하고 있는 용액 중의 광산화반응은 때로 singlet oxygen 존재 하에서 발생하는 것으로 알려져 있다(Draper와 Crosby, 1987; Vidal 등, 1999).

Riboflavin은 수용액 중 산소존재 하에서 가시광선을 조사해 주면 hydroxyl radical( $\cdot\text{OH}$ )을 생성하여 우수한 광분해 촉진효과가 있는 것으로 알려져 있고, 수용액 중 산소를 제거하면 촉진효과가 감소되는 것으로 보고하고 있다(Draper 와 Crosby, 1981). Charles 등(1977)에 의하면 tryptophan 첨가에 의한 광분해는 일어났으며 반감기는 10일이었다.

Molinate의 광분해산물은 1-[(ethylsulfinyl)carbonyl]hexahydro-1H-azepine, S-ethylhexahydro-2-oxo-1H-azepine-1-carbothioate와 examethylen-eimine로 hypochlorite와 같은 oxidants에 의해서 암조건하에서도 쉽게 1-[(ethylsulfinyl)carbonyl]hexahydro-1H-azepine과 1-[(ethylsulfonyl)carbonyl]hexahydro-1H-azepine으로 변한다고 하였으며, 반면 S-ethyl hexahydro-2-oxo-1H-azepine-1-carbothioate는 광존재 하에서 ring oxidation이 일어난다고 하였다.

Carbonylsulfur bond의 개열은 ethanethiol, ethane-

sulfinic acid, 또는 ethanesulfonic acid로 전환되며 궁극적으로 ethane sulfonic acid( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ , II)로 안정화된다고 하였다. 또한 1-[(ethylsulfinyl)carbonyl]hexahydro-1H-azepine(I)은 triptophan 존재하에 결국 hexamethylenimine(III)이 되며 중간단계의 1-[(ethylsulfonyl)carbonyl]hexahydro-1H-azepine은 물에서 극히 불안정 하다고 하였다. Molinate의 광반응의 주요 대사산물은 위의 I, II, III 화합물이며, pH에 영향을 많이 받는 것으로 보고하고 있다.

### Molinate 입제의 물 중 용출성

혼합제 형태의 molinate제형은 주로 흡착법과 조립식에 의한 입제로 제조되어 벼 농사의 증기제조제로 사용되기 때문에 살포 초기에 물 중 방출이 제조효과나 환경 중 행적에 크게 영향을 미친다. 입제는 다른 제형에 비해서 단위 면적당 투하되는 유효성분량이 많고, 특히 molinate는 수용해도와 증기압이 다른 농약들에 비해서 높아 휘산이 용이하기 때문에 물에서의 방출속도와 분산의 용이성 정도가 살포 초기의 휘산에 영향을 주는 중요한 요인으로 생각되어 물 중 용출성을 조사한 결과는 그림 6과 같다. 실험 제형은 흡착식 입제로 물 중 온도가 25°C에서 5시간 후의 용출율은 49% 였지만, 35°C에서는 58%로 물 중 용출율이 빨랐다. 또한 35°C에서는 약제 처리 후 10시간이면 70% 이상의 molinate 성분이 물중으로 급속히 용출되는 반면 25°C에서는 20시간 이후에 70%가 방출되었고, 그 후에는 용출이 완만하게 진행되었다. 물

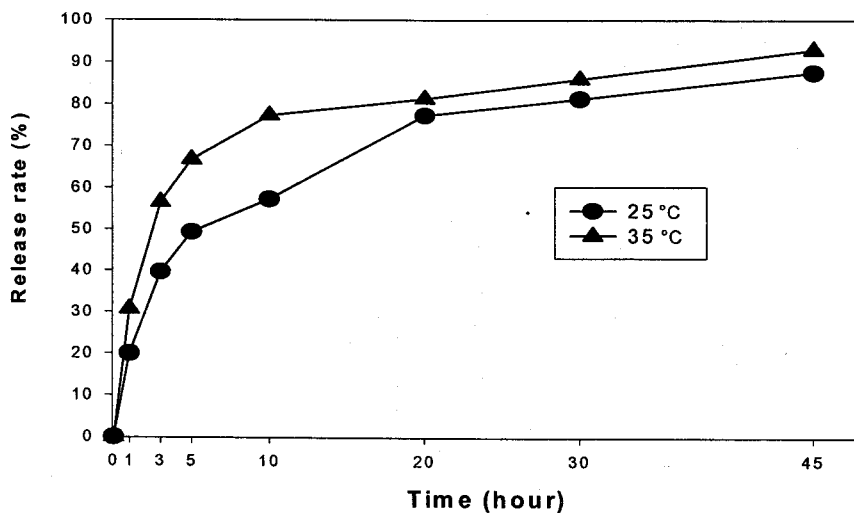


Fig. 6. Cumulative percent value of molinate released from granular formulation into water.

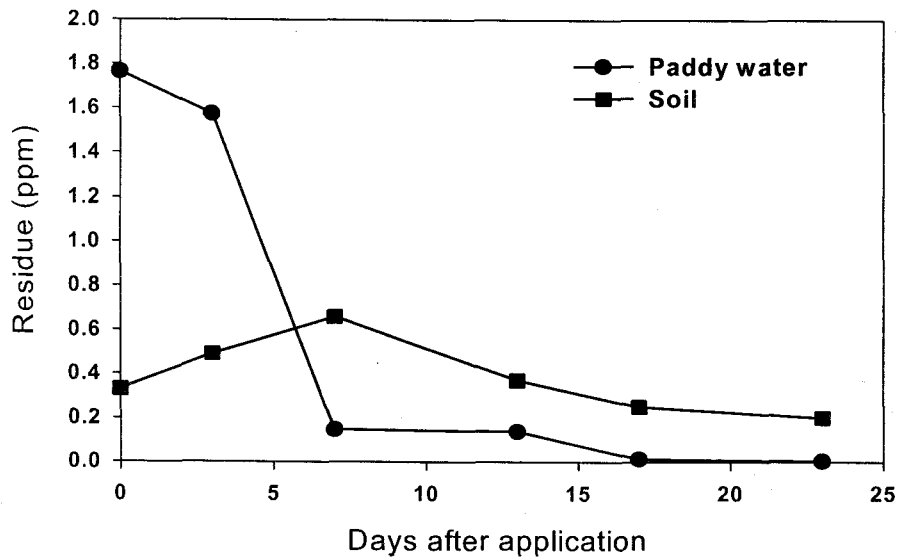


Fig. 7. Patterns of molinate concentration in paddy fields after treatment.

중 온도에 따른 molinate 입제의 용출 속도는 온도가 높을수록 쉽게 용출된다는 것과 처리 1일 안에 70% 이상이 용출된다는 사실을 알 수 있었다. 전 (2000)에 의하면 흡착식 제형의 잔류량은 조립식 제형에 비하여 기준량에서 약 2.1배, 배량에서 1.5배 정도 빠르게 용출된다고 하였고, 방출 속도는 온도와 관련이 있다고 보고하였다.

**벼 재배 포장에서 molinate 잔류성**

벼 농사용 중기제초제로 대부분 사용되고 있는 molinate을 실제 논포장 벼 생육조건에서 실험한 결과는 그림 7과 같다. 논물 중 molinate 농도는 약제처리 7일까지 급격하게 감소하는 경향을 보였으며 논물 중 반감기는 3.7일로  $Y=1.9258 \times e^{-0.1865X}$  ( $r=-0.9402$ )이다. 벼를 재배하지 않은 담수상태의 반감기가 4.1일 인 점을 감안하면 벼 생육조건에서 약간의 물중 반감기가 빨랐으나 유의차가 없는 것으로 나타났다.

또한 살포직후 논물 중 molinate 농도의 90% 이상이 5일 후면 감소되기 때문에 농약살포 후 5일 동안만 논물관리를 철저히 잘해서 농약이 배수로나 소수계로 유출되지 않게 한다면 하천수의 오염은 감소될 것으로 판단되었다. 반면 논토양에서의 molinate의 농도는 처리직후에서부터 점차 증가하다 7일 후에는 최고농도를 나타냈고 시간이 지남에 따라 감소하는 경향으로 앞에서 언급한 바와 같이 초기 물 중에 존재 하던 molinate 성분이 토양과 유기물에 흡착되어 토양과 물과의 평형상태가 유지되기 때문인 것으로 생각된다.

**인용문헌**

Charles J. Soderquist, James B. Bowers, and Donald G. Crosby (1977) Dissipation of molinate in a rice field. *Agric. Food Chem.* 25:940~945.

Curry, K. K., B. D. Riggle, and R. E. Hoag (1989a) Ordram® 8-E aquatic field dissipation study for aquatic use post flood. Report No. 228-073, Department of Pesticide Regulation, Sacramento, California, U.S.A

Deuel, L. E., F. T. Turner, K. W. Brow, and J. D. Price (1978) Persistence and factors affecting dissipation of molinate under flooded rice culture. *J. Environ. Qual.* 7:373~377

Draper, R. B., and D. G. Crosby (1987) Catalyzed Photodegradation of the herbicides molinate and thiobencarb. pp.240~249, In *Photochemistry of environmental aquatic systems*(ed W. J. Cooper), Univ. of Texas, Austin, U.S.A.

Draper, W. M., and D. G. Crosby (1981) Hydrogen peroxide and hydroxyl radical: Intermediates in indirect photolysis reaction in water. *J. Agric. Food Chem.* 29:699~702

Eya, B. K. (1989) Molinate aqueous photolysis at 25°C. Report No 228-069, Department of Pesticide Regulation, Sacramento, California, U.S.A.

Imai, Y. and S. Kuwatsuka (1982) Degradation of the herbicide molinate in soils. *Journal of Pesticide*



- Science 7: 487~497.
- Johnson, W. G., and T. L. Lavy (1995) Persistence of carbofuran and molinate in flooded rice culture. *J. Environ. Qual.* 24: 487~493
- Kollman, W., and R. Segawa (1995) Interim report of the pesticide chemistry database. Report No. EH95-04, Environmental Hazards Assessment Program, Department of Pesticide Regulation, Sacramento, California, U.S.A.
- Miki Sudo, Takao Kunimatsu, and Takuya Okubo (2002) Concentration and loading of pesticide residues in Lake Biwa basin. *Water Research* 36:315~329
- Rejto, M., S. Saltzman, and A. J. Acher (1984) Photodecomposition of propachlor, *J. Agric. Food Chem.* 32, 226~230
- Ross, L. J., and R. J. Sava (1986) Fate of thiobencarb and molinate in rice fields. *Journal of Environmental Quality* 15(3): 220~224
- Schwarzenbach, R. P., P. M. Gschwend, and D. M. Imboden (1993) *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc. press, USA
- Soderquist, C. J., J. B. Bowers, and D. G. Crosby (1977) Dissipation of molinate in a rice field. *J. Agric. Food Chem.* 25(4): 940~945
- Tarr, J. B. (1990) Anaerobic aquatic metabolism of [ring-2-<sup>14</sup>C] molinate. Report No.228-079, Department of Pesticide Regulation, Sacramento, California, USA
- Thomas, V. M., and C. L. Holt (1980) The degradation of [<sup>14</sup>C] molinate in soil under flooded conditions. *Journal of Environmental Science and Health B* 15(5):475~484.
- Vidal, A., Z. Dinya, F. Mogyorodi Jr., F. Mogyorodi (1999) Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 21: 259~267
- Yoshiyuki Hankawa (1985) Behavior of molinate in paddy and river water. *日本農藥學會誌* 10:107~112
- EPA, fate, transport and transformation test guidelines, OPPTS 835.2210. pp.1~34, In *Direct photolysis rate in water by sunlight*, EPA, USA
- EPA, fate, transport and transformation test guidelines, OPPTS 835.5270. pp.1~22, In *Indirect photolysis screening test*, EPA, U.S.A.
- OECD (1981) OECD guideline for testing of chemicals. pp.1~23, In *Hydrolysis as a function of pH*. No. 111, OECD, Paris, France
- 金澤純 (1994) *農薬と環境科学*. pp310~315 第2刷. 合同出版, 日本
- 농약공업협회 (2001) 제초제 molinate의 잔류량 조사.
- 박병준, 최주현, 이병무, 임건재, 김찬섭, 박경훈 (1998) 몇가지 수 중 환경요인에 의한 iprobenfos, isoprothiolane 및 diazinon의 분해속도. *농약과학회지* 2(2):39~44.
- 신진섭 (2002) Molinate의 수생태계 위해성평가 연구. 서울대학교박사학위논문.
- 전재철 (2000) Molinate에 의한 고추 약해 발생원인 조사. 농약공업협회.
- 정영호, 박영선 (1990) 농약학. 전국농업기술협회.

---

**Persistence and degradation of herbicide molinate in paddy-soil environment**

Byung-Jun Park, Hyeon-Ju Park, Byung-Moo Lee, Yang-Bin Ihm, Ju-Hyeon Choi, Gab-Hee Ryu(*National Institute of Agricultural Science & Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea*)

**Abstract :** The herbicide molinate has been detected with high frequency in the main river during the growing season in Korea. To elucidate the exposure of molinate in agricultural environment, the persistence and the degradation characteristics of molinate were investigated in paddy ecosystems. The half-lives of molinate were 4.1 days with soil aquatic system, and 4.2 days in only aquatic system. Initial dissipation rate of molinate in water was greater with soil aquatic system than that of only aquatic system. Photolysis of molinate was occurred about 31.0% of molinate treated in pure water, when irradiated at 5,530 J/cm<sup>2</sup> by the xenon lamp, but its hydrolysis was stable. For the accelerated photolysis of molinate in aqueous solution, several photosensitizers were screened, showing that the hydroperoxide(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and acetone were prominent among the chemical tested. When hydroperoxide and zinkoxide(ZnO) were used as photosensitizer, their photolysis were accelerated greater than 98% and 58% in aqueous solution, respectively. Elution rate of molinate as granular formulations in aqueous system was more than 90% in 30 hour at 35°C. Molinate concentration pattern in paddy water was rapidly decrease from treatment till 7 days in paddy rice field and its half-lives were 3.7 days( $Y=1.9258 \times e^{-0.1865X}$  ( $r=-0.9402$ )).

**Key words :** persistence, degradation, molinate, paddy ecosystem

---

\*Corresponding author (Fax : +82-31-290-0506, E-mail : bjpark@rda.go.kr)