



# Identification of reduced plant uptake and reduction effects of azoxystrobin, procymidone and tricyclazole by biochars and quicklime

Hyo-Sub Lee<sup>1</sup> · In-Seong Hwang<sup>2</sup> · Sang-Won Park<sup>1</sup> · Geun-Hyoung Choi<sup>1</sup>  
· Song-Hee Ryu<sup>1</sup>

## 토양 중 바이오차, 생석회를 이용한 azoxystrobin, procymidone 및 tricyclazole 저감화 효과 연구

이효섭<sup>1</sup> · 황인성<sup>2</sup> · 박상원<sup>1</sup> · 최근형<sup>1</sup> · 류송희<sup>1</sup>

Received: 6 August 2020 / Accepted: 17 September 2020 / Published Online: 30 September 2020  
© The Korean Society for Applied Biological Chemistry 2020

**Abstract** As pesticide safety was extended to agricultural environments and Positive List System was carried out, Pesticide safety management in soils has become even more important. To improve pesticide safety in soils needs the degradation technology of the residues in soils and reduce plant uptake of pesticides. In this study, biochars and quicklime as the degradation methods of pesticides (azoxystrobin, procymidone and tricyclazole) were used to identify the reduction effects. The experimental methods were putting biochars and quicklimes (0, 0.5, 1.0, 2.0% per 15 cm soil weight) in soils and analyzing the pesticide residues at 0, 10, 20, 35, 50 day. To identify the reduction effects of uptake from soil to korean cabbages (roots, leave, stems) by biochar treatment, the residues in samples were analyzed. As a results, azoxystrobin (36-96%), procymidone (40-117%) and tricyclazole (26-83%) were reduced in soils when treated with 2.0% quicklime (*p*

<0.05). There were no reduction effect in soils when treated with 1.0% or less biochar. However, the amounts of residues translocated to roots (0.11-1.62 mg/kg), leave (0.05-0.29 mg/kg), stems (0.06-0.1 mg/kg) were reduced treated with 2.0% biochar treatments. The biochar and quicklime can be applicable to agricultural field to improve pesticide safety in soils.

**Keywords** Biochar · Pesticides · Quicklime · Reduction effects · Uptake

## 서 론

농약의 사용은 농업의 생산성 증대와 식량문제를 해결하였고, 노동력 절감 및 농산물의 질을 향상시키는데 크게 공헌하였다. 농약은 독성을 가지는 물질로서 그 독성성분을 이용하여 병·해충을 예방을 하기 때문에 적절한 관리방안이 필요하다. 농산물 안전성을 위해서 농약의 1일 섭취허용량(acceptable daily intake)과 국민 평균체중, 식품별 1일 섭취량, 농산물 중 실제 농약 잔류량을 고려하여 농약의 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 정하고 있다. 농업현장에서는 농산물 MRL을 초과하지 않기 위해서 안전사용기준을 준수하여 농약을 살포하고 있다. 그러나, 최근에는 농약 안전성 범위가 환경까지 확대되면서 토양 중 농약 안전관리 또한 중요하게 인식되고 있다. 토양 중 잔류농약은 수직·수평이동을 하여, 지하수 오염을 일으키고, 또한 토양생물 및 유용미생물에 영향을 주어서 작물생육 등

Hyo-Sub Lee (✉)  
E-mail: lhs8255@korea.kr

<sup>1</sup>Chemical Safety Division, Agro-Food and Crop Protection Department, NAS, Wanju 55365, Republic of Korea

<sup>2</sup>Residue Research Department, Haneul Science, Seongnam 13027, Republic of Korea

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

부정적 영향을 주는 것으로 알려져 있다[1-3].

2019년 Positive List System (PLS)가 시행되면서, 토양 잔류 농약의 비의도적 오염은 가장 큰 관심이 되었다. PLS는 MRL이 설정되지 않은 농약을 0.01 mg/kg으로 일률적으로 관리하는 제도이다. 이 제도가 시행되면 토양 중 전작물에 사용한 농약(후작물 미등록 농약)이 후작물로 전이되어 0.01 mg/kg 초과할 경우 부적합 농산물 원인이 될 수 있다. 기존 연구에서도 토양 중 농약은 후작물 흡수·이행되어 잔류량에 영향을 미칠 수 있다는 연구결과 보고되었다[4-6]. 우리나라 소면적 다작물의 영농형태를 나타내는 농가가 많기 때문에 PLS 시행으로 토양 중 잔류농약 안전관리가 필요한 실정이다.

비의도적 오염을 예방하기 위한 방안으로 ① 농약 잔류량을 감소시키는 저감화 방법 ② 특정물질에 농약을 흡착시켜 이용률을 낮추어 작물의 흡수·이행량을 저감하는 방법이다. 토양 중 농약 저감화 방법으로는 미생물 활성화 및 가수분해 촉진 등이 대표적이다[7,8]. 경작지에서 쉽게 활용할 수 있는 방법으로는 토양 개량제 첨가이다. 대표적인 물질로 생석회(Quicklime) 및 바이오차(biochar)이다. 농경지에 생석회를 첨가하면 토양 중 물과 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>를 생성하며 토양 pH를 증가시켜 농약의 가수분해를 촉진시킨다. 바이오차는 산소가 없는 조건에서 농산물 부산물, 축산 폐기물 등의 물질을 높은 열로 불완전 연소하여 제조된다. 바이오차의 특징으로 수분 보유성이 좋고, 영양분도 흡착하여 적당한 양을 토양에 첨가하면서 작물 생육에 도움을 주는 것으로 알려져 있어, 농업에서 많이 활용되고 있고 생산량 증가 등 이로인한 효과가 있다는 보고들도 있다[9-11]. 또한 바이오차의 강한 흡착 특성을 이용하여 유기화학물질을 흡착하여 작물 흡수·이행 저감 및 지하수 오염 방지 등 안전성 연구도 많이 진행되었다[12-14].

이번 연구에서는 생석회 및 biochar를 이용하여 토양 중 잔

류농약 안전관리방안 마련을 목적으로 수행하였다. 포장 토양에서 생석회를 이용하여 농약 잔류량 저감화와 바이오차를 이용해 작물(얼갈이 배추) 중 농약 흡수·이행 저감효과를 구명하였다.

## 재료 및 방법

### 농약표준용액 및 시약

시험 농약은 Park 등(2008)의 농경지 모니터링 연구와 매년 농산물품질관리원에서 실시하는 농산물 모니터링 결과 중 다빈도 검출농약 azoxystrobin (순도 99.0%), procymidone (99.9%), tricyclazole (99.5%) 3종을 선정하였다. 분석에 사용한 표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Ausburg, Bayern, Germany)에서 구매하여 사용하였고, 각각의 농약은 acetonitrile (ACN)으로 1,000 mg/L의 stock solution을 제조한 다음 이를 희석하여 10 mg/L의 혼합 working solution을 제조하였다.

분석에 사용한 용매 acetonitrile, glacial acetic acid (100%)는 Merck사(Darmstadt, Germany)의 HPLC Grade를 사용하였고, formic acid (>98% purity)와 ammonium acetate (99% purity)는 Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다. 3차 증류수는 Millipore사의 Milli-Q system (Bedford, Bedfordshire, UK)을 사용하여 제조하였다. QuEChERS 전처리를 위한 시약 및 제품은 Agilent technology (Santa Clara, CA, USA)에서 구입하였다.

### 토양 중 잔류농약 분석방법

토양시료 10 g과 1% acetic acid in ACN 15 mL를 혼합하여 QuEChERS 추출기 (1600 MiniG, SPEX sample Prep, Metuchen,

**Table 1** Analytical condition of LC-MS/MS and MRM conditions

Instrument	Agilent 1200 HPLC with Agilent 6410 triple-quadrupole MS		
Column	YMC-Pack Pro C18 RS 100 × 3 mm I.d. 3 μm		
Mobile phase	A: Water with 0.1% Formic acid B: Acetonitrile with 0.1% Fomic acid		
Gradient table	Time (min)	A (%)	B (%)
	0	95	5
	2	20	80
	12	20	80
	13	95	5
	16	95	5
Flow rate	0.4 mL/min	Ionspray voltage	4,000V
column temp.	40	nebulizer gas pressure	20 psi
Injection volume	10 μL	gas flow	10 l/min
Ionization mode	ESI Positive	gas temp.	350
Scan type	MRM	Run time	16 min

<MRM condition>

Compound Name	MW	Precursor ion (m/z)	Quantifier	Qualifier	Retention time (min)	Ionization mode
Azoxystrobin	403.4	404.2	372.2	261.1	6.9	Positive
Procymidone	284.1	284.2	256.1	67.3	8.6	Positive
Tricyclazole	189.2	190.0	163.0	136.0	4.9	Positive

**Table 2** Physicochemical properties of the tested soil

Texture	Particle distribution (%)			pH	EC (dS/m)	OM (g/kg) <sup>1)</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Exchangeable cations (cmol <sub>c</sub> /kg)		
	Sand	Silt	Clay					Ca	K	Mg
Sandy loam	73.0	17.6	9.4	5.8	1.05	10	266	1.0	0.71	25.6

OM: Organic Matter

NJ, USA)를 이용하여 1,300 rpm에서 2분간 추출하였다. EN Extraction kit (4 g MgSO<sub>4</sub>, 1 g NaCl, 1 g NaCitrate, 0.5 g disodiumcitratasesquihydrate) 을 첨가하였고 QuEChERS 추출기를 이용해 1,300 rpm에서 30초간 흔들어진 후 3,500 rpm, 5분 (4 °C) 조건으로 원심분리(Combi-514R, Hanil, Gimpo, Korea)하였다. 상등액 1 mL를 취하여 2 mL EN-Fatty acid (150 mg MgSO<sub>4</sub>, 25 mg primary secondary amine (PSA), 25 mg C<sub>18</sub>)에 첨가한 후 1분간 흔들어진 후 3,500 rpm, 5분 조건에서 원심분리 하였다. 상등액을 0.2 μm syringe filter을 통과시킨 후 샘플 500 μL 와 ACN 500 μL를 vial에 넣은 후 LC-MS/MS로 기기분석 하였다(Table 1).

**얼갈이 배추 중 잔류농약 분석방법**

얼갈이 배추 분석은 잎, 줄기, 뿌리 세 부분을 나누어서 분석을 진행하였다. 잎과 줄기는 10 g, 뿌리는 5 g을 이용하여 분석에 이용하였다. 시료를 50 mL 플라스틱 튜브에 넣은 후 1% acetic acid in ACN 15 mL를 혼합하여 QuEChERS 추출기(1600 MiniG, SPEX sample Prep)를 이용하여 1,300 rpm에서 2분간 추출하였다. EN Extraction kit를 첨가하였고 QuEChERS 추출기를 이용해 1,300 rpm에서 30초간 흔들어진 후 3,500 rpm, 5분(4 °C) 조건으로 원심분리 하였다. 상등액 8 mL를 취하여 15 mL EN-Fatty acid (900 mg MgSO<sub>4</sub>, 150 mg PSA, 150 mg C<sub>18</sub>)에 첨가한 후 1분간 흔들어진 후 3,500 rpm, 5분 조건에서 원심분리 하였다. 상등액을 0.2 μm syringe filter을 통과시킨 후 샘플 500 μL와 ACN 500 μL를 vial에 넣은 후 LC-MS/MS로 기기분석 하였다(Table 1).

**바이오차 및 생석회 처리한 토양 중 농약의 경시적 잔류량 구명**

시험은 전북 완주군의 국립농업과학원의 시설하우스 포장에서 진행을 하였으며 시험기간은 2017년 5-7월 동안 진행하였으며 토양 특성은 Table 2와 같다. 시험기간 동안 시설하우스 안의 환경 조건은 기온 28.8 °C, 상대습도 66.1%이었다. 시험농약은 azoxystrobin (21.7%, 액상수화제), procymidone (50.0%, 수화제), tricyclazole (75.0%, 수화제)를 이용하였으며, 사용된 토양 개량제로 바이오차(훈탄)는 왕겨를 450 °C 조건에서 제조한 숯과, 생석회는 과립으로 제조하여 판매되는 제품을 구매하여 사용하였다. 토양 중 농약 살포는 작토층(15 cm)을 기준으로 초기 농도 5 mg/kg 수준이 되도록 농약을 물에 희석하여 골고루 살포한 후 토양 균질화 작업을 진행하였다. 토양 균질화 후 토양 개량제 처리구를 각각 1.6 m×2.5 m로 나누어진 후 작토층 토양 무게를 기준으로 바이오차를 0, 0.5, 1.0, 2.0%와 생석회 0, 0.5, 1.0, 2.0%로 처리를 하였다. 토양 시료 채취는 농약 살포후 0 (2시간), 10, 20, 35, 50일에 처리구의 5지점 이상에서 2 kg 이상 채취 후 토양의 수분함량 6% (w/w) 이하 될 때까지 음건 하였다. 음건된 시료는 분석하기 전까지 -20 °C 이하에서 보관

하였고, 상기의 방법을 이용하여 분석을 실시하였다.

**바이오차 처리에 따른 얼갈이 배추 토양 중 농약 흡수 · 이행 저감효과 구명**

토양 내 바이오차는 유기물질을 흡착시켜 생체이용률을 감소시키는 효과가 있다. 이러한 왕겨숯 처리가 토양 내 농약이 작물체로 흡수 · 이행 저감효과를 평가하기 위해서 얼갈이 배추를 이용하여 실험을 진행하였다. 또한 얼갈이 배추는 부위별로의 농약 잔류량 차이를 구명하기 위해서 잎, 줄기 및 뿌리 세 부분으로 나누어서 분석하였다. 시험농약 3종은 초기농도가 5 mg/kg 수준이 되도록 농약을 살포한 후 10일 동안 토양 안정화 후 얼갈이 배추를 파종하였다. 40일 동안 재배 후 토양을 마지막으로 채취하는 시기(농약살포 후 50일)에 함께 채취하여 실험실로 운반하였다. 얼갈이 배추는 상품성이 있으며 실험에 사용된 시료의 중량은 196.2-213.5 g이었다. 얼갈이 배추에 묻은 흙을 잘 털어준 후 잎, 줄기, 뿌리 세 부분을 나누어 잘라준 후 드라이 아이스와 함께 분쇄하여 분석할 때까지 -20 °C 이하에서 보관 후 상기의 방법을 이용하여 잔류농약을 분석하였다.

**회수를 검정 및 표준검량선 작성**

제조한 working solution을 이용하여 0.005 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 mg/L 수준으로 무처리 시료를 이용해 희석하여 matrix matched 표준용매를 만들었고, 기기분석조건에서 나타난 chromatography상의 peak 면적을 기준으로 검량선을 작성하였다. 위의 농도의 peak 면적 값을 이용해 검량선의 직선성을 평가하였다. LC-MS/MS를 이용한 분석방법의 정량한계는 0.005-0.01 mg/kg로 설정하였다.

농약의 회수율 시험은 무처리 시료에 시험농약 표준용액 10 mg/kg을 이용하여 토양무게 기준 0.1, 1.0 mg/kg 수준으로 첨가하였다(n=3). 얼갈이 배추는 0.1, 0.5 mg/kg 수준으로 첨가하였다(n=5). 표준용액 첨가 후 무처리 시료와 혼합 후 30분간 방치한 후 상기의 방법으로 회수율을 산출하였다.

**통계분석**

모든 실험은 3반복으로 수행되었으며 실험결과는 R 통계 프로그램(R version 3. 6. 0.)를 이용하여 처리구간의 유의적인 차이를 평가하기 위해서 Tukey’s HSD검정을 실시하여 분산분석 하였고, p<0.05일 때 유의한 차이가 있는 것으로 판단하였다.

**결과 및 고찰**

**토양 및 얼갈이 배추의 회수율 결과**

토양 및 얼갈이 배추의 회수율 결과는 Table 3, 4와 같다. 토양에서 3종 농약의 회수율은 77.6-116.9%, RSD는 1.3-9.4%이었

**Table 3** Recovery results in the leaf, stem and root of Korean cabbage

Compounds		Korean cabbage				LOQ ( $\mu\text{g/g}$ )
		0.1 mg/kg		0.5 mg/kg		
		Recovery (%)	RSD	Recovery (%)	RSD	
Azoxystrobin	Leaf	80.0 $\pm$ 3.5	4.4	75.3 $\pm$ 2.6	3.5	0.005
	Stem	97.2 $\pm$ 5.1	5.2	91.2 $\pm$ 4.8	5.3	
	Root	87.3 $\pm$ 2.1	2.4	89.9 $\pm$ 1.3	1.4	
Procymidone	Leaf	85.0 $\pm$ 6.9	8.2	82.1 $\pm$ 2.6	3.2	0.010
	Stem	99.2 $\pm$ 3.9	3.9	92.6 $\pm$ 4.6	5.0	
	Root	100.2 $\pm$ 6.2	6.2	95.1 $\pm$ 5.1	5.4	
Tricyclazole	Leaf	89.6 $\pm$ 1.3	1.4	89.7 $\pm$ 1.0	1.1	0.005
	Stem	94.8 $\pm$ 1.2	1.3	95.1 $\pm$ 2.9	3.1	
	Root	92.0 $\pm$ 3.7	4.0	99.6 $\pm$ 3.2	3.2	

**Table 4** Recovery results in soils

Compounds	Soil				LOQ ( $\mu\text{g/g}$ )
	0.1 mg/kg		1.0 mg/kg		
	Recovery (%)	RSD	Recovery (%)	RSD	
Azoxystrobin	116.9 $\pm$ 11.0	9.4	103.9 $\pm$ 2.5	2.4	0.005
Procymidone	85.9 $\pm$ 7.1	8.3	90.1 $\pm$ 1.2	1.3	0.010
Tricyclazole	77.6 $\pm$ 1.5	1.9	84.0 $\pm$ 1.3	1.5	0.005

다. 열갈이 배추의 회수율은 잎(75.3-89.6%), 줄기(91.2-99.2%), 뿌리(87.3-100.2%) 모두 70-120% 범위 내이었고, RSD는 20% 이하로 적정 회수율 결과를 나타냈다(Table 2, 3).

#### 생석회 처리에 따른 토양 중 농약의 경시적 잔류양상 구명

농약 처리 후 시험농약 3종(azoxystrobin, procymidone, tricyclazole)의 초기농도는 6.02, 7.82, 6.12 mg/kg이었다. 토양 중 azoxystrobin과 procymidone은 생석회 처리량이 증가할수록 농약 저감률이 높아지는 것으로 나타났다(Fig. 1,  $p < 0.05$ ).

Azoxystrobin은 생석회 1% 이상 처리할 때, 처리 10일 후 초기농도 대비 50% 이상 저감되는 것을 확인할 수 있다. 생석회를 2.0% 처리할 때는 50일 후 초기농도 대비 약 90% 저감되었으며 무처리 토양(53%)과 비교할 때 저감효과가 있었다( $p < 0.05$ ). Lee 등[3]의 연구에서는 실험실 조건에서 토양 중 생석회 2%를 처리하고 7일 후에 azoxystrobin과 procymidone 잔류량이 95% 이상 감소하였고 토양 pH가 12.9까지 증가한 것이 중요한 요인이라고 하였다. 본 연구는 포장에서 실험을 실시하여 실험실 조건에서 실시한 Lee 등[3]의 연구처럼 급격한 pH 증가는 없을 것이지만 azoxystrobin, procymidone 분해촉진에 pH 증가가 기여한 것으로 판단된다. 다른 이유로는, 생석회를 처리할 경우 토양 중 수분과 수화반응하여  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 생성한다. 토양이 알칼리화 되어 가수분해에 민감한 농약의 분해가 빨라지고, 반응과정 중 열이 발생하여 휘산 등의 분해촉진효과를 일으키기 때문이다[15,16]. Azoxystrobin과 procymidone은 C=O결합이 수화반응의 생성물질인  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 수산화기(-OH)가 산화제로서 반응하여 분해가 촉진된 것으로 판단된다. Jung 등[17]의 연구에 의하면 C=O 이중결합을 가지고 있는 분자는 수산화기 및 산소 라디칼 원자에 의한 반응으로 분해가 일어난

다고 보고하였다.

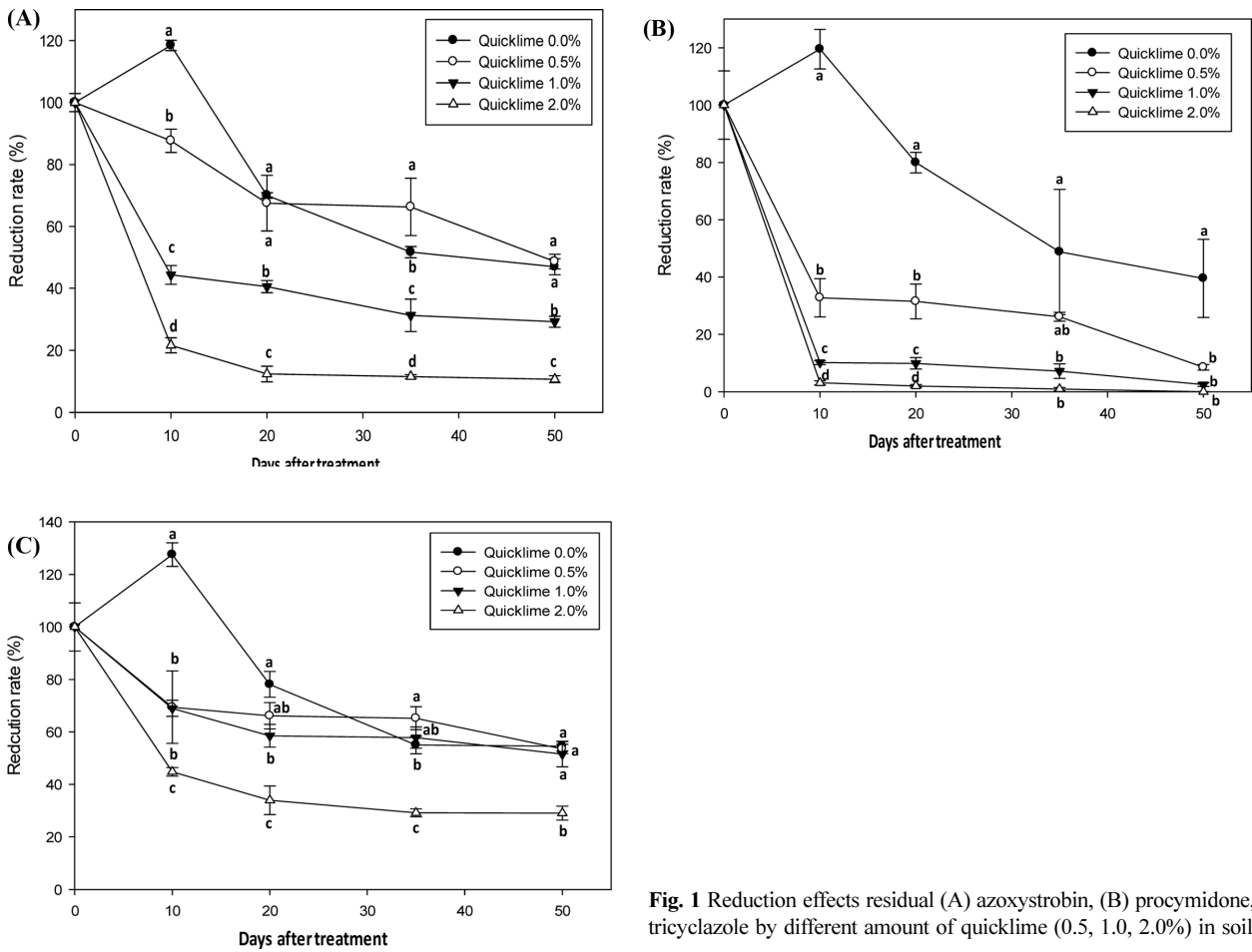
Procymidone은 생석회 1.0% 이상 처리하였을 때 10일 후 90% 이상 저감효과가 있었고 생석회 0.5% 이상 처리하여도 무처리구 대비 저감효과가 있는 것으로 확인되었다( $p < 0.05$ ).

Tricyclazole은 생석회 2.0% 이상 처리하였을 때 다른 처리구 대비 저감효과가 23-29%P 이상 높게 나타났다( $p < 0.05$ ). Tricyclazole은 가수분해에 안정한 특성이 있어서(Pesticide Properties DataBase), 다른 농약에 비해 뚜렷한 저감효과가 나타나지 않았다( $p > 0.05$ ). 그러나 생석회 2.0%에서 저감효과가 나타났는데 Yan 등[18]의 연구에 의하면 토양 중 생석회 처리량이 증가할수록 토양 온도가 증가하고 높은 열 에너지는 토양 중 오염물질의 휘발을 촉진한다고 보고하였다. 본 연구에서도 토양 중 생석회 2% 처리할 때 휘발로 인해 tricyclazole의 분해효과가 나타난 것으로 판단된다.

생석회는 토양 pH를 높이기 때문에 과도한 사용은 작물 생육에 영향을 줄 수 있으므로 pH를 고려하여 농가에 맞는 정밀 진단이 필요할 것으로 판단된다.

#### 바이오차 처리에 따른 토양 중 농약의 경시적 잔류양상 구명

토양 중 시험농약 3종(azoxystrobin, procymidone, tricyclazole)의 초기농도는 6.0, 6.15, 6.61 mg/kg이었다. 시험결과 바이오차 처리에 따른 농약의 감소양상은 다음과 같다(Fig. 2) 바이오차를 처리한 토양에서는 농약 처리 10일 후 농약의 감소속도가 낮아지는 양상을 나타냈다. 바이오차 1.0% 이상 처리할 경우 초기(10일 이전)에는 시험농약 azoxystrobin, procymidone 및 tricyclazole의 저감률은 30.9-82.5, 22.4-67.3, 5.8-62.3%로 무처리 토양보다 저감률이 높았다( $p < 0.05$ ). 바이오차는 토양 중 미생물을 활성화 시켜 분해를 촉진시키기 때문에 농약 첨가 후



**Fig. 1** Reduction effects residual (A) azoxystrobin, (B) procymidone, (C) tricyclazole by different amount of quicklime (0.5, 1.0, 2.0%) in soils

분해속도가 무처리구에 비하여 높은 것으로 판단된다[19-21]. Qiu [20]의 연구에서는 바이오차를 0.1-1.0%로 투입량을 증가시킬 때, 미생물의 영양소인 인(Phosphorus) 함량이 증가하면서 생물학적 분해가 활성화 되어 atrazine 감소율이 높아지는 것으로 보고하였다.

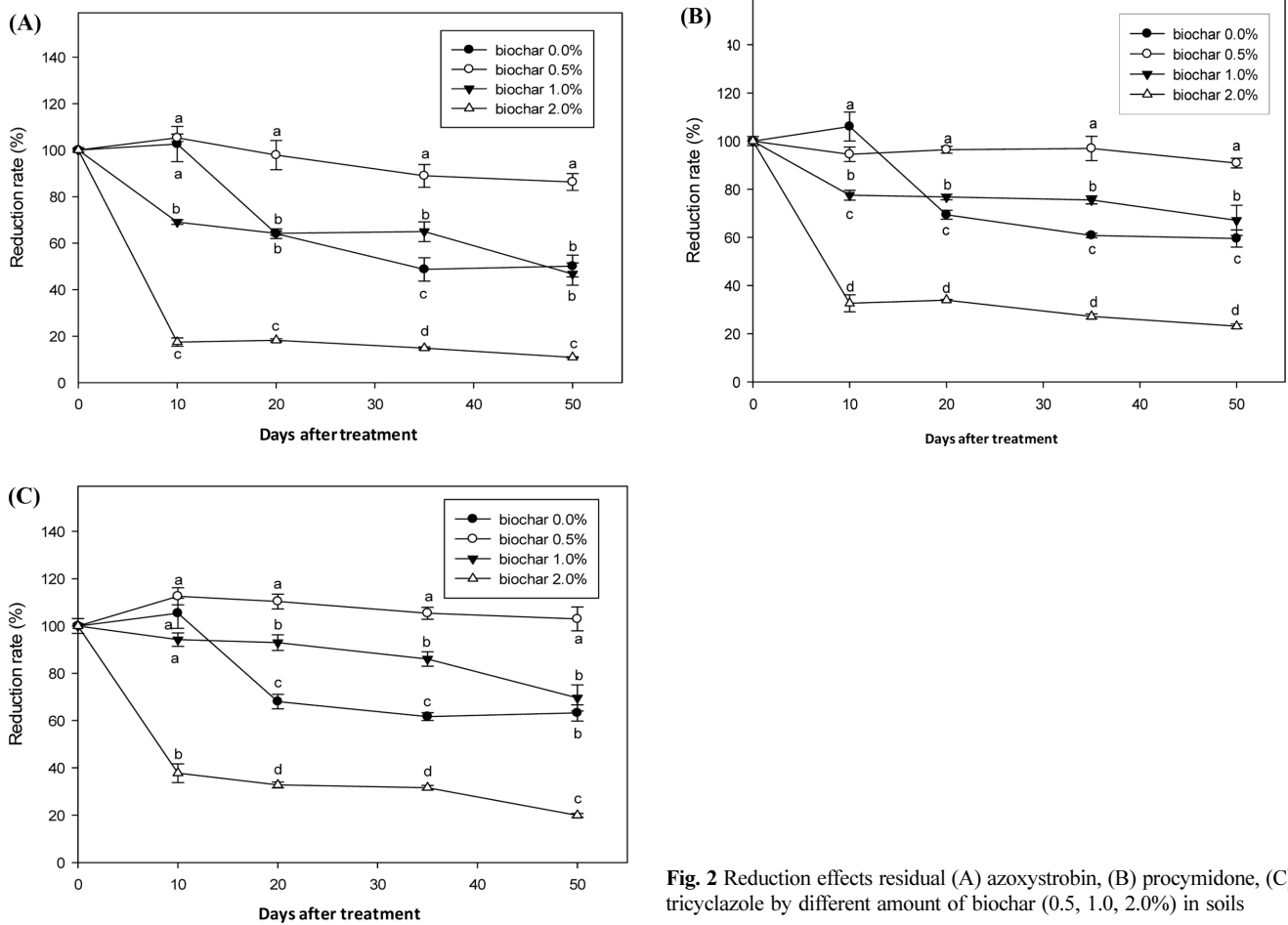
농약 처리 10일 후부터는 바이오차를 처리한 토양에서 농약 분해율이 일정하게 유지되었는데, 바이오차는 높은 표면적을 가지는 탄소 구조와 표면에 미세한 공극으로 유기오염물질 흡착 능력이 우수한 것으로 알려졌다[22,23]. 바이오차에 흡착된 유기오염물질은 안정된 상태로 잔류하여 생물학적 및 비생물학적인 분해가 일어나기가 일반토양 보다 어렵다[24]. Yu [24]은 상이한 온도에서 제조한 바이오차와 함량을 조건으로 chlorpyrifos 및 carbofuran의 작물 흡수·이행 연구를 수행했다. 연구결과 높은 온도에서 제조하거나 바이오차 함량이 높을수록 토양 중 농약의 반감기가 증가하였다. 바이오차를 처리할 때 초기에 분해율이 높은 것은 흡착되지 않고 토양 공극에 잔류한 농약들이 미생물 활성화에 의해 빠르게 분해되었기 때문으로 판단된다.

**바이오차 처리에 따른 열갈이 배추의 시험 농약 흡수·이행 평가**  
열갈이 배추를 뿌리, 줄기, 잎 세 부분으로 나누어서 농약을 잔류 분석하였다. 각 부위별 단위중량당 잔류량은 뿌리 > 잎 > 줄기 순이었다(Fig. 3). 토양 중 농약은 뿌리를 통해 작물로 전이

되기 때문에 뿌리의 잔류량이 높게 나타났다[25,26]. 또한 지상부의 생장은 지하부의 성장보다 활발하여 농약이 희석되는 효과로 잔류량이 낮아지기 때문에 잎이 뿌리보다 잔류량이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 뿌리랑 연결된 줄기의 농약 잔류량이 가장 낮은 이유는 줄기는 식물체 내 물이 이동하는 부위로 물질이 잔류하기 어려우며, 잎은 작물체의 말단 부위로 물질이 이동하지 못하고 잔류하기 때문에 줄기보다 잔류량이 높게 나타났다.

무처리 토양에서 재배한 열갈이 배추의 농약 전이율(초기농도 대비 열갈이 배추 잔류량)은 뿌리, 줄기 및 잎에서 모두 procymidone > tricyclazole > azoxystrobin 순이었다. 토양 중 농약의 작물체 이동은 옥탄올-물 분배계수( $K_{ow}$ , 옥탄올 용해도/수용해도)와 가장 관계가 있는 것으로 알려져 있다(Travis and Arms, 1988). 시험농약의  $K_{ow}$ 에 log값으로 전환시킨 log P의 값은 procymidone (3.3) > azoxystrobin (2.5) > tricyclazole (1.4)이지만, 작물 전이량과 일치하지 않았다. 농약의 작물 전이량은 토양 흡착계수( $K_{oc}$ )와 반감기를 고려하여 잔류기간과 이동성을 종합적으로 고려해볼 필요가 있다. Procymidone은 log P와  $K_{oc}$ 가 tricyclazole보다 높아 이동성이 낮을 것으로 예상되지만, 열갈이 배추로의 전이량은 더 높았다.

왕겨숯을 처리한 토양에서 재배한 열갈이 배추는 왕겨숯 1.0% 이상 처리할 때 저감효과가 나타났다( $p < 0.05$ ).



**Fig. 2** Reduction effects residual (A) azoxystrobin, (B) procymidone, (C) tricyclazole by different amount of biochar (0.5, 1.0, 2.0%) in soils

Azoxystrobin은 왕겨숯 2.0%처리한 토양에서 열갈이 배추 모든 부위에서 농약이 검출되지 않았다. 왕겨숯 0.5%를 처리할 경우 저감효과가 없었다( $p > 0.05$ ). 이러한 이유는 azoxystrobin의 전이량이 낮기 때문에 바이오차를 처리하여도 뚜렷한 차이를 보이지 않은 것으로 판단된다. Kim 등[27]의 연구에서 열갈이 배추의 azoxystrobin의 전이량 구멍 연구에서는 토양 중 6.0 mg/kg을 처리하였을 때도 작물에서 불검출 되었다. 본 연구에서도 뿌리(0.11-0.33 mg/kg), 잎(0.03-0.09 mg/kg)에서 전이율이 낮게 나온 양상과 비슷하지만 잔류량의 차이는 토양의 물리 화학적 특성에 따른 차이로 판단된다.

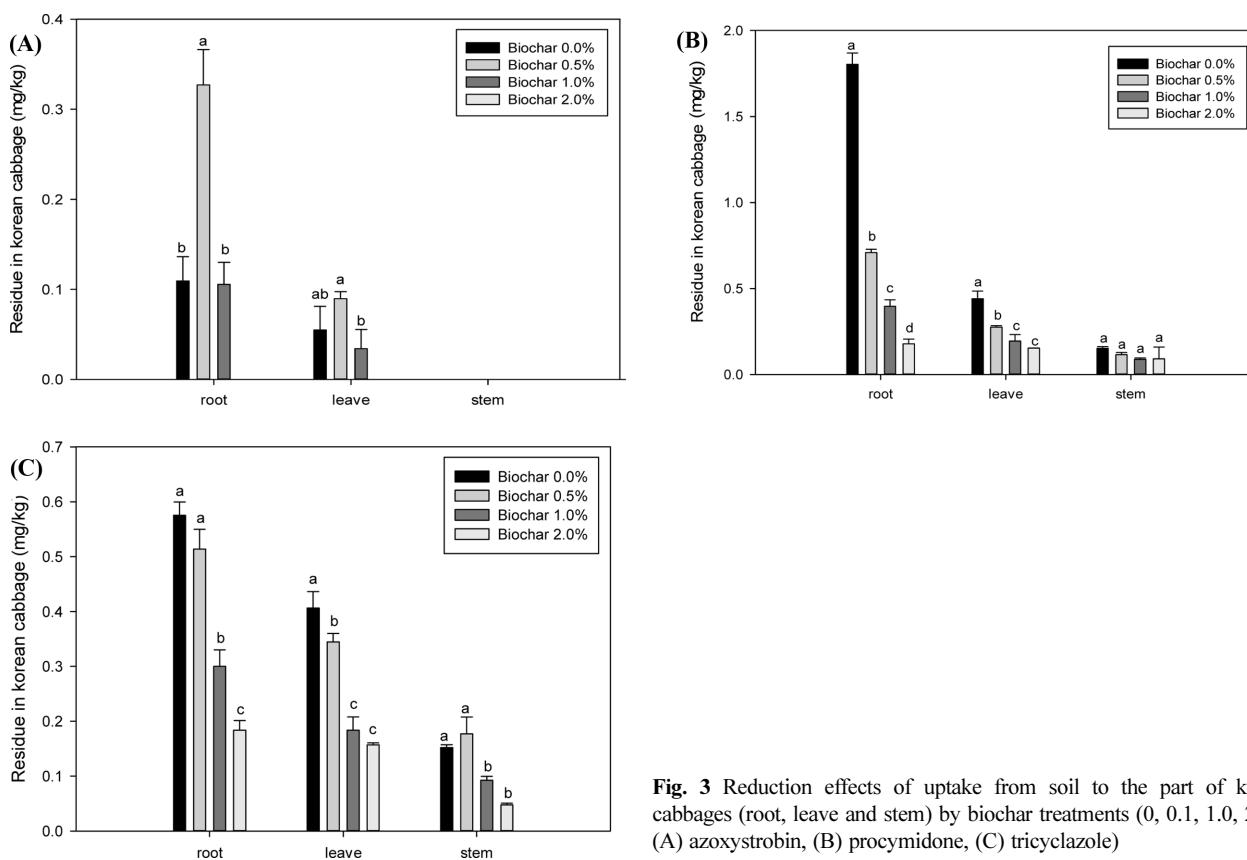
Procymidone은 바이오차 처리구에서는 줄기를 제외하고 저감 효과가 있는 것으로 나타났다( $p < 0.05$ ). 줄기에서는 저감효과가 없는 이유는 잔류량이 낮아 저감차이가 없는 것으로 판단된다. 바이오차를 2.0%처리할 경우 무처리 대비 뿌리 1.62 mg/kg (90%), 잎 0.29 mg/kg (66%), 줄기 0.06 mg/kg (40%)로 뚜렷한 저감효과를 확인할 수 있었다.

Tricyclazole은 열갈이 배추에는 등록이 되어 있지 않은 수도용 농약으로 논 토양에서 다빈도로 검출되는 농약이다[28]. 최근 논밭 전환에 따라 기존의 논토양을 밭으로 전환하여 작물을 재배하기 때문에 관리방안이 필요할 것으로 판단된다. 바이오차

1.0% 이상 처리할 때 부위별로 0.06-0.30 mg/kg의 잔류량 차이로 저감효과를 나타냈다( $p < 0.05$ ).

바이오차를 처리할 경우 토양과 열갈이 배추의 잔류량의 상관관계가 다르게 나타났다. 농약 처리 50일후 바이오차 0.5%를 처리한 토양 중 azoxystrobin (2.17 mg/kg), procymidone (1.93 mg/kg), tricyclazole (2.63 mg/kg) 잔류량 차이는 무처리구 보다 높았지만 열갈이 배추의 잔류량은 낮았다. 바이오차는 강한 흡착력을 가지는 물질로서 유기물질이 흡착될 경우 생물학적 및 비생물학적 분해가 일어나지 않는 안정된 형태로 잔류되어 토양의 잔류량은 높게 나타난다. Yu 등[24]의 연구에서도 바이오차를 처리한 토양에 작물체를 재배하여 흡수·이행 저감 연구 결과 바이오차를 처리할 경우 토양 잔류량은 무처리구 보다 높았지만 작물체 전이량은 낮았다.

토양 중 농약 안전성을 향상시키는 바이오차는 토양 미생물 활성 및 물리화학적 특성을 개선시켜 작물 생육에도 유리한 것으로 보고되고 있다[29]. PLS 시행에 따라 토양 중 비의도적 오염은 중요한 문제로 인식되고 있는데, 바이오차는 부정적 영향을 최소화 하고 농약 안전성 문제를 해결할 수 있는 현실적인 대안이 될 수 있을 것으로 생각된다.



**Fig. 3** Reduction effects of uptake from soil to the part of Korean cabbages (root, leaf and stem) by biochar treatments (0, 0.1, 1.0, 2.0%), (A) azoxystrobin, (B) procymidone, (C) tricyclazole

**초 록**

농약의 안전범위 확대와 Positive List System이 시행되면서 토양 중 농약 안전관리방안에 대한 관심이 증가하였다. 토양 중 농약 안전관리를 위해서는 농경지 내 잔류량 저감화와 농산물 전이 저감방안이 대표적이다. 이번 연구에서는 토양 중 농약 안전성 향상을 위해서 시험농약은 azoxystrobin, procymidone 및 tricyclazole을 사용하였고, 저감화 방법으로 바이오차와 생석회를 이용했다. 실험방법은 토양에 바이오차와 생석회를 토양(15 cm) 무게 기준 0, 0.5, 1.0, 2.0%를 첨가한 후 0, 10, 20, 35, 50일 동안 경시적 잔류양상을 확인하였다. 바이오차 처리에 의한 작물 흡수·이행 저감효과 구명을 위해 얼갈이 배추의 뿌리, 잎, 줄기로 나뉘어 잔류량을 분석했다. 실험결과 생석회 처리할 때 2.0% 처리할 때 azoxystrobin (36-96%), procymidone (40-117%), tricyclazole (26-83%) 저감효과가 있었다( $p < 0.05$ ). 바이오차 처리할 때 1.0% 이하 처리할 때 토양 중 잔류량 저감효과는 없었다. 그러나 바이오차 2.0%처리한 토양에서 재배한 얼갈이 배추의 뿌리(0.11-1.62 mg/kg), 잎(0.05-0.29 mg/kg), 줄기(0.06-0.1 mg/kg)에서 전이량이 감소되었다( $p < 0.05$ ). 생석회와 바이오차는 농업에 활용성이 높은 토양개량제로 농약 안전관리방안에 이용할 수 있는 방법으로 판단된다.

**Keywords** 농약 · 바이오차 · 생석회 · 저감효과 · 흡수이행

**감사의 글** 본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호:PJ0126002020)의 지원에 의해 이루어진 것임

**References**

- Noh HO, Lee JY, Park SH, Jeong OS, Kim SH, Kyung KS (2012) Monitoring of pesticide residues in rice paddy soil and paddy water. Korean J Pestic Sci 16(2): 137–144
- Marín-Benito JM, Brown CD, Herrero-Hernández E, Arienzo M, Sánchez-Martín MJ Rodríguez-Cruz MS (2013) Use of raw or incubated organic wastes as amendments in reducing pesticide leaching through soil columns. Science of the Total Environment 463-464: 589–599
- Lee HS, Hong SM, Kim TK, Kwon HY, Kim DB, Moon BC, Moon JK (2016) Reduction Effects of Residual Pesticides using the Eco-Friendly Soil Amendments in Agricultural Soil. Korean J Pestic Sci 16(2): 137–144
- Kim JY, Kim HN, Saravanan M, Heo SJ, Jeong HN, Lim JE, Kim KR, Hur JH (2014) Translocation of tolclofos-methyl from ginseng cultivated soil to ginseng (*Panax ginseng* C A Meyer) and residue analysis of various pesticides in ginseng and soil. Korean J Pestic Sci 18(3): 130–140
- Jeon SO, Hwang JI, Lee SH, Kim JE (2014) Uptake of boscalid and chlorfenapyr residues in soil into Korean cabbage. Korean J Pestic Sci 18(4): 314–320
- Hwang JI, Jeon SO, Lee SH, Lee SE, Hur JH, Kim KR, Kim JE (2014) Distribution patterns of organophosphorous insecticide chlorpyrifos

- absorbed from soil into cucumber. *Korean J Pestic Sci* 18(3): 148–155
7. Kim SM, Jo IG, Gyeon GS, Lee JK (2003) Influence of soil organic matter and moisture on the persistence of the herbicide mefenacet in soils. *Korean J Pestic Sci* 7(3): 182–187
  8. Park BJ, Kim CS, Park KH, Park HJ, Im GJ, Choi JH, Shim JH, Rye GH (2006) Distribution and Mobility of Herbicide 14C-Molinate in a Rice-Paddy-Soil Lysimeter. *Korean J Pestic Sci* 10(3): 172–182
  9. Blackwell P, Krull E, Butler G, Herbert A, Solaiman Z (2010) Effect of banded biochar on dryland wheat production and fertilizer use in south-western Australia: an agronomic and economic perspective. *Aust J Soil Res* 48 (7): 531–545
  10. Tang J, Zhu W, Kookana R, Katayama A (2013) Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *J Biosci Bioeng* 116 (6): 653–659
  11. Ahmad M, Rajapaksha AU, Lim JE, Zhang M, Bolan N, Mohan D (2014) Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99: 19–33
  12. Jones DL, Edwards-Jones G, Murphy DV (2011) Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. *Soil Biol Biochem* 43 (4): 804–813
  13. Cabrera A, Cox L, Spokas L, Hermosin MC, Cornejo J, Koskinen WC (2014) Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Sci Total Environ* 470–471: 438–443
  14. Dechene A, Rosendahl I, Laabs V, Amelung W (2014) Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. *Chemosphere* 109: 180–186
  15. Chun BS, Ko KS (1998) Improvement effect of marine clay in yul-chon by quick lime pile. *J Korean Soc Civil Engin* 18(2–4): 521–529
  16. Kim YH, Chu BS (2010) Improvement effects of soft clay soils using quick lime piles. *J the Korean Geoenviron Society* 11(5): 45–51
  17. Jung KH, Seo IW, Nam HJ, Shin HS (2008) Effects of Ozonated Water Treatment on Pesticide Residues and Catechin Content in Green Tea Leaves. *Korean J Food Sci Technol* 40(3): 265–270
  18. Yan M, Binbin D, Xiaosong H, Yi S, Mingyue X, Xuwen H, Xiaoming D, Fasheng L (2017) Quicklime-induced changes of soil properties: Implications for enhanced remediation of volatile chlorinated hydrocarbon contaminated soils via mechanical soil aeration. *Chemosphere* 173: 435–443
  19. Zhang P, Sheng G, Feng Y, Miller DM (2006) Predominance of char sorption over substrate concentration and soil pH in influencing biodegradation of benzonitrile. *Biodegradation* 17 (1): 1–8
  20. Qiu Y, Pang H, Zhou Z, Zhang P, Feng Y, Sheng DG (2009) Competitive biodegradation of dichlobenil and atrazine coexisting in soil amended with a char and citrate. *Environ Pollut* 157 (11): 2964–2969
  21. Lopez-Pineiro A, Pena D, Albarran A, Sánchez-Llerena J, Becerra D (2013) Behavior of MCPA in four intensive cropping soils amended with fresh, composted, and aged olive mill waste. *J Contam Hydrol* 152: 137–146
  22. Leng L, Huang H, Li H, Li J, Zhou W (2019) Biochar stability assessment methods: a review. *Science of the total environment* 647: 210–222
  23. Shaheen SM, Niazi NK, Hassan NE, Bibi I, Wang H, Tsang DC, Ok YS, Bolan N, Rinklebe J (2019) Wood-based biochar for the removal of potentially toxic elements in water and wastewater: a critical review. *International Materials Reviews* 64(4): 216–247
  24. Yu XY, Ying GG, Kookana RS (2009) Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere* 76: 665–671
  25. Chu WK, Wong MH, Zhang J (2006) Accumulation, distribution and transformation of DDT and PCBs by *Phragmites australis* and *Oryza sativa* L.: I Whole plant study. *Environ Geochem Health* 28: 159–168
  26. Whitfield AML, Zeeb BA, Rutter A, Reimer KJ (2007) In situ phytoextraction of polychlorinated biphenyls residues in vegetables, grain and soil from organic and conventional farming in Poland. *J Environ Sci health B* 47: 343–353
  27. Kim MG, Hwang KW, Hwang EJ, Yoo SC, Moon JK (2017) Translocation of Residual Azoxystrobin from Soil to Korean Cabbage. *Korean J Pestic Sci* 21(4): 427–433
  28. Park BJ, Lee BM, Kim CS, Park KH, Park SW, Kwon HY, Kim JH, Choi GH, Lim SJ (2013) Long-term Monitoring of Pesticides Residues in Arable Soils in Korea. *Korean J Pestic Sci* 17(4): 283–292
  29. Khorram MS, Zhang Q, Lin D, Zheng Y, Fang H, Yu Y (2016) Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. *J Environ Sci* 44: 269–279