

논 토양 및 현미중 Imidacloprid의 잔류성

문영희 · 양희혁

전북대학교 농과대학 농업과학기술연구소

Residue of Imidacloprid in Hulled Rice and Paddy Soil

Young-Hee Moon and Hee-Hyouk Rang (College of Agriculture, Chonbuk National University, Duckjin-Dong, Duckjin-Ku, Chonju-Si, Chonbuk, 561-756, Korea, Tel: 0652-270-2549, Fax: 0652-2702550, e-mail: yhmoon@moak.chonbuk.ac.kr)

ABSTRACT: The residue of imidacloprid in hulled rice and paddy soil was investigated. In laboratory conditions, the degradation of imidacloprid in the soils followed first-order reaction kinetic. The rate of degradation was influenced by soil temperature and soil type. The half-life of imidacloprid at 18-28°C was 66.7-96.3 days in the heavy clay soil and 56.8-117.5 days in the clay loam soil. Arrhenius activation energy obtained from the temperature experiment was 25.5 KJ/mol in heavy clay soil and 50.3 KJ/mol in clay loam soil. In paddy field, the degradation of imidacloprid was fast during the initial period but the degradation rate was gradually slow. About 10 % of the initial amount remained in the soil 120 day after the application. The residual amount of imidacloprid in rice was below the detection limit, 0.01ppm. The residue level in rice was lower than MRL 0.05ppm in Korea.

Key words: Soil, Pesticide, Imidacloprid, Residue, Degradation

서 론

Imidacloprid(1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitroimidazolidin-2-ylidene-amine)는 멸구, 물바구미, 진딧물, 각지벌레, 솔잎혹파리 등 여러 종류의 해충 방제를 위하여 벼, 사과, 고추, 감자, 오이, 관엽류 등 수도, 채소류 및 과수류 등 많은 작물에 다양하게 사용되어 지고 있는 이미다졸리딘계 살충제로 침투 이행성이며 비교적 약효지속성이 긴 것으로 알려져 있다¹⁾.

농작물에 사용한 농약의 거의 대부분은 토양중에 침투하게 되므로 토양 중 농약의 행동을 규명하는 것은 농약 효과의 지속, 재배작물이나 토양에 대한 오염 더 나아가 환경에 직접적으로 영향을 미치기에 대단히 중요한 일이다. 토양중에 있어서 농약의 행동 중 특히 잔류 분해성 규명은 환경 오염과 관련하여 매우 중요한 사항이다. 그러나 농약의 토양 중 잔류 분해성은 농약의 이화학적 특성이나 토양의 특성 및 환경조건에 크게 변화되는 것으로 잘 알려져 있다²⁻⁶⁾. 이 때문에 신규 농약에 대하여는 토양 중 농약의 잔류 분해성에 대하여 많은 연구를 하게 된다^{5,7)}. 최근 개발된 imidacloprid는 논 밭, 과수 등에서 널리 사용되어지고 있으나 토양 중 행동에 대한 연구는 거의 없다. 따라서 본 연구는 Imidacloprid의 토양 및 작물체중 잔류성을 규명할 목적으로 실험에 착수 본 보는 제 1보로써 논 토양 및 현미 중 잔류성에 대하여 조사한 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

토양 및 농약

실험에 사용한 토양은 전주시 덕진구 전미동 논 토양으로 토성은 중식토(Heavy clay, 모래: 2.6%, 세사: 42.3%, 점토: 54.1%, 이하 HC토양이라 칭함)이었으며, pH(1:5 H₂O): 4.8, 유기물함량: 2.75%, 염기치환용량: 13.43 me/100g)이었고 다른 토양은 군산시 회현면 원우리 소재 논 토양으로 토성은 식양토(Clay loam, 모래: 52.3%, 세사: 23.2%, 점토: 24.5%, 이하 CL토양이라 칭함)이었으며, pH(1:5 H₂O): 5.6, 유기물함량: 2.52%, 염기치환용량: 12.40me/100g)이었다. 포장실험을 동일 포장에서 실시하였으며 실내실험을 위하여는 표토(0-15cm)층위에서 채취하여 3mm체로 수회 정선한 다음 사용하였다.

사용 imidacloprid는 한국삼공(주)에서 분양 받은 표준품과 시판용 2% 입제를 사용하였다.

실내조건에서 분해성 실험

토양 20g을 시험관(2.7 x 18cm)에 옮긴 다음 증류수를 25 ml로 담수 시켰다. 각 시험관을 알미늄호일로 마개를 한 다음 18°, 23°, 28°C에서 각각 1주일간 preincubation시켰다. 그후 토양에 imidacloprid(표준품을 acetone에 녹여 만든 200ppm용액)를 0.6ppm이 되도록 첨가한 후 잘 혼합한 다음 preincubation에서와 같은 조건으로 incubation시켰다. 처리 직후부터 경시적으로

incubation된 토양을 취하여 비닐팩에 넣어 밀봉한 다음 분석시까지 냉동 보관(-20°C이하)하였다.

포장조건에서 잔류성 실험

군산의 논 포장에 일반농가에서와 같이 6월 6일에 동진벼를 이앙한 다음 구획 (2.5 x 4 m)을 만들었다. 토양 잔류성 규명을 위하여는 1997년 6월 16일에 imidacloprid 2 % 입제를 60g a.i./10a수준으로 처리하였다. 처리 직후부터 토양 코어(5cm i.d. x 10cm)로 각 구당 10코어를 취하여 잘 혼합한 다음 중력수를 제거한 후 일부는 분석 시료로 비닐팩에 넣어 밀봉하여 분석시까지 냉동 보관하고 일부 토양은 105°C에서 5시간 건조하여 토양 수분 함량을 구하였다. 현미증 잔류성을 측정하기 위하여는 imidacloprid 2% 입제를 60g a.i./10a 수준으로 1회(7월27일 : 수확 90일전)와 2회 처리(7월 27일과 8월 26일 : 수확 90일전과 60일전)하였다. 재배관리는 일반농가 방법에 준하였다. 10월 25일에 구당 약 10Kg의 벼를 수확한 다음 잘 혼합하여 약 2Kg을 취하여 일광 하에서 3일간 건조시켰다. 건조된 벼를 현미기를 이용하여 현미로 만든 다음 잘 혼합하여 약 500g의 현미를 취하여 마쇄기로 마쇄(40mesh이하)하여 비닐팩에 밀봉한 후 분석시까지 냉동 보관하였다.

분석 시료 중 imidacloprid의 정량분석

토양시료 20g을 공전삼각후라스크에 옮기고 acetonitrile 100 ml를 가한 후 밀봉하여 30분간 진탕하였다. 진탕 토양을 여과하고 잔사 토양을 50 ml의 acetonitrile로 씻어 준 다음 여과액을 합하여 약 20 ml정도까지 감압농축기(40°C이하)에서 농축하였다. 농축액에 5% 식염수 100 ml를 가한 다음 n-hexane 70 ml로 세정하여 버리고 물 층에 dichloromethane 100ml와 50ml를 각각 가하여 추출하였다. Dichloromethane 추출액에 0.05 M K₂CO₃ 50 ml를 가하여 진탕하여 준 다음 버렸다. Dichloromethane층은 sodium sulfate anhydrous를 통과시킨 다음 40°C이하에서 거의 감압 농축시킨 후 질소가스로 완전 건조시켰다.

결과 및 고찰

실내조건에서 분해성

토양중에 imidacloprid를 0.1ppm과 0.25ppm을 첨가하여 회수율을 조사한 결과 각각 92.7 %와 85.6%로 비교적 높은 회수율을 보였다.

토양 온도가 imidacloprid의 분해 속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 imidacloprid를 처리한 토양을 18, 23, 28°C에서 배양하면서 분해성을 조사하여 배양 기간에 대하여 log scale로 나타낸 잔류량 사이의 회귀선으로부터 얻어진 분해율과 반감기는 표1에 나타낸바와 같다. Imidacloprid의 분해는 1차반응식에 따랐으며 상관계수 r값은 0.92보다 높았다. Imidacloprid의 분해 반감기

Table 1. The degradation Rate Constants(Kdeg), First-Order Half-life and Determination Coefficient(r) for Imidacloprid Degradation in soils at different condition.

Soils	Conditions	r	Kdeg(day ⁻¹)	Half-life(days)
Heavy clay	18°C	0.973	0.0072	96.3
	23°C	0.950	0.0074	93.7
	28°C	0.985	0.0104	66.7
Clay loam	18°C	0.923	0.0059	117.5
	23°C	0.973	0.0093	74.5
	28°C	0.981	0.0122	56.8

는 18-28°C에서 HC토양의 경우 66.7-96.3일, CL토양의 경우 56.8-117.5일로 28°C의 경우에도 반감기가 50일 이상으로 분해가 비교적 느림을 알 수 있었다. 두 토양 사이에는 HC토양에서보다 CL토양에서가 분해가 빠르게 나타났다. 많은 농약의 분해에 대한 연구⁽⁶⁻¹¹⁾에서 지적되었듯이 높은 온도에서가 낮은 온도에서 보다 분해가 빨라 28°C에서 18°C로 10°C감소됨에 따라 반감기의 변화는 HC토양의 경우 약 1.4배, CL토양의 경우 약 2.1배 길어졌다. 이 결과는 또한 imidacloprid분해는 토양온도의 영향정도는 토양 종류에 따라 현저히 변화됨이 지적되었다. 농약의 토양중 분해에 대한 온도의 영향정도를 Arrhenius 방정식을 이용하여 특성 지운 연구가 최근 많이 보고되어있다.^{2,12-15)}. 본 실험 결과를 이에 적용시켜본 결과 그림 1에 나타낸바와 같다. 절대온도의 역수와 log scale 상에서 나타낸 반감기 사이에 회귀선으로 나타낸 본 실험 결과는 직선으로 이방정식을 만족시켰다. 기울기로부터 얻어진 activation energy는 HC토양의 경우 25.5 KJ/mol이었으며 CL토양의 경우 50.3 KJ/mol이었다. 몇몇 농약의 토양중 분해에서 activation energy는 우리 나라에서 널리 사용되고있는 alachlor¹²⁾의 경우 68-75 KJ/mol, ethoprophos¹³⁾의 경우 73.8 KJ/mol, pendimethalin¹⁴⁾의 경우 81.7KJ/mol, simazine¹⁵⁾의 경우 27-69KJ/mol로 보고되어 있는 바 imidacloprid의 분해는 토양온도의 영향을 비교적 적게 받음이 지적되었다.

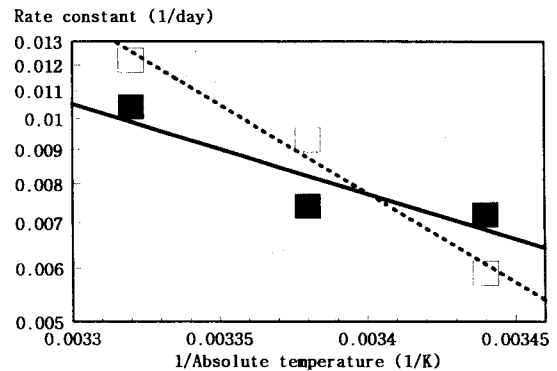


Fig. 1. Fit of the degradation rates of imiacloprid in soils at different temperatures to the Arrhenius relationship. Heavy clay soil : ■, Clay loam : □.

포장조건에서 잔류성

실외 포장 조건의 토양 중 imidacloprid의 잔류성을 조사한 결과는 그림2와 같다. 실험 기간 중 평균 기온은 6월부터 7월초까지는 기온이 약 20°C에서 25°C정도까지 점점 상승하여 이 이후 9월중순경까지는 비슷하게 유지되었으며 그 후부터는 점점 감소되었다. 강수량은 1일 30mm이상의 경우는 10회 50mm이상의 폭우는 6회, 100mm이상은 1회이었다. 포장에서 강우시에는 자연누수를 제외하고 배수는 행하지 않았다.

포장토양중 imidacloprid의 분해는 그림 2에 나타낸바와 같이 초기에는 매우 빠른 속도로 분해되었으나 시간이 진행될수록 점점 분해 속도가 느려 처리당일 imidacloprid의 검출양에 대한 1차 반감기는 약 10일 정도로 비교적 짧았으나 2차, 3차 분해 반감기는 점점 길어져서 90%까지 분해되는 데는 약 120일 정도 소요되었다. 실내실험 결과(표1)와 비교하여보면 토양중 농약의 분해에 대한 많은 연구¹⁶⁾에서 지적된 것처럼 imidacloprid는 실내조건에서보다 포장조건에서 빨리 분해됨을 알 수 있었다. 또 본 결과를 밭 토양 중 잔류성과 비교하여 볼 때 본 실험과 유사한 환경조건의 밭 조건에서 90%까지 분해되는데 약 180일이 소요되어지는바 본 농약은 논 조건에서가 밭 조건에서보다 분해가 빠른 것으로 판단되었다.

한편 실외조건에서 다른 농약의 90% 분해까지 소요되는 기간은 fenitrothion¹⁷⁾이 10일 이내, ethoprophos¹³⁾가 약 37일, pendimethalin¹⁴⁾이 약 80일, IBP¹⁷⁾나 diazinon¹⁸⁾의 경우 15일 이내, chlorothalonil¹⁹⁾이 약 24일로 보고되어져 있는바 imidacloprid는 잔류기간이 비교적 긴 농약이라 하겠다.

현미중 imidacloprid의 잔류안전성을 평가할 목적으로 imidacloprid를 수확 90일전과 60일전에 2회, 60일전에 1회 처리한 다음 현미 중 잔류량을 측정된 결과는 표2와 같다. 잔류 분석에 앞서 imidacloprid의 현미 중 회수율을 조사한 결과 0.1ppm첨가시 86.7%, 0.25ppm첨가시 80.3%로 실험을 수행하기에 충분히 높은 회수율을 얻을 수 있었고 HPLC분석 조건에서 검출한계는 0.01ppm이었다. Imidacloprid의 잔류량은 양 처리조건에서 모두 검출한계 0.01ppm 미만으로 나타나 우리 나라에서 쌀 중 imidacloprid의 잔류허용기준 0.05ppm에 미달하여 안전하였다.

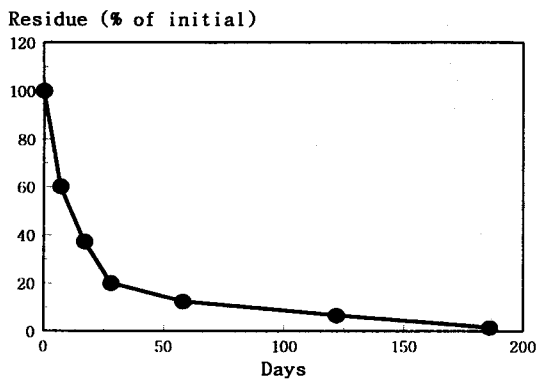


Fig. 2. Persistence of imidacloprid in clay loam soil under field conditions.

Table 2. Residue of imidacloprid in the hulled rice.

Application day before the harvest	Residue(ppm)	MRL
Control	<0.01	0.05 ppm (rice, Korea)
90	<0.01	
90 + 60	<0.01	

감사의 글

본 연구를 수행하는데 적극 지원해주신 한국삼공(주), (주)동방아гро, (주)LG화학에 깊이 감사드리며, 실험을 수행에 적극 노력해주신 전북대학교 대학원 박사과정 김영석씨에게도 고마움을 표합니다.

요 약

논 토양과 현미 중 살충제 imidacloprid의 잔류성을 조사한 결과는 다음과 같다. 실내 조건의 토양 중 imidacloprid의 분해속도는 1차 반응식에 따랐으며 토양온도 및 토양 종류에 크게 영향을 받았다. 18-28°C의 토양중 imidacloprid의 반감기는 중식토에서 66.7-96.3일, 식양토에서 56.8-117.5일이었다. Arrhenius activation energy는 중식토에서 25.5KJ/mol, 식양토에서 50.3 KJ/mol이었다. 포장조건하의 토양 중 imidacloprid의 분해는 처리 초기에는 매우 빨랐으나 점점 분해속도가 느려 1차반감기는 약 10일 정도이었으나 2차, 3차 반감기는 점점 길어져 처리량의 90%까지 분해되는데는 약 120일이 소요되었다. 현미 중 imidacloprid의 잔류량은 검출한계 0.01ppm이하이었다.

참고 문헌

1. Korea Agri. Chem. Indu. Asso (1999) The Pesticide Using Manual.
2. Hance, R. J. (1980) Interaction between herbicide and soil, Academic Press, London .
3. I. Hukunanga (1981) Noyak, Tokyo (Japanese).
4. Guenzi, W. D. (1974) Pesticide in soil and water. Soil. Sci. Sco. Am. Inc. Publisher, wisconsin.
5. Y. H. Jeong (1989) Safety of pesticide and development of new pesticide. Plant Protection Report 4 : 36-48.
6. Walker, A. (1989) Factors Influencing Variability in Pesticide Persistence in Soils, Aspects of Applied Biology 21 : 159-172.

7. Fukami, J., Uesugi, Y., Ishizuka, K., and Tomizawa, C. (1983) Methods in pesticide science Vol 4. Soft Science, Inc. Tokyo (Japanese).
8. Hill, I. R. and Wright, S. J. L. (1987) Pesticide Microbiology, Academic Press, London.
9. Y. H. Moon (1990) Effect of soil environmental conditions on the degradation rate of the fungicide IBP in flooded soils. J. Korea Agri. Chem. Soc., 32(2) : 133-137.
10. Y. H. Moon (1990) Effects of soil environmental conditions on the decomposition rate of insecticide fenitrothion in flooded soils. Korean J. Environ. Agri., 9(1) : 1-8.
11. Moon, Y. H. and Walker, A. (1991) The degradation and mobility of alachlor in a sandy loam soil, Brighton Crop Protection Conference : Proceeding of International Conference, Brighton, U.K. 4D-5, 499-506 .
12. Walker, A., Moon, Y. H. and Welch, S. J. (1992) Influence of temperature, soil moisture and soil characteristics on the persistence of alachlor. Pestic. Sci. 35 : 109-116.
13. Y. H. Moon, Y. T. Kim, Y. S. Kim, S. K. Han (1993) Simulation and Measurement of degradation and movement of insecticide ethoprophos in soil. Korean J. Environ. Agri., 12(3) : 209-218.
14. Moon, Y. H., Kim, Y. H. Kim, Y. S. and Kim, Y. T. (1995) Persistence and its simulation of pendimethalin in soil. Proceeding of the 15th Asian-Pacific Weed Science Society Conference. Japan. pp. 857-861.
15. Walker, A., Hance, R. J., Allen, J. G., Briggs, G. G., Chen, Y., Gaynor, J. D., Hogue, Malquori, K., Moody, K., Moyer, R. J., Peatemer, W., Rahman, A., Smith, E. A., Streibig, J. C., Torstensson, N. T. L., Widyanto, L. S., and Zandvoot, R. (1983) EWRS herbicide-soil working group : collaborative experiment on simazine persistence in soil. Weed Res. 23 : 288-373.
16. Y. S. Kim, H. H. Rang and Y. H. Moon (1999) Simulation and measurement of imidacloprid degradation in upland soil. The 5th abstract of The Korean Soc. of Pest. Sci.
17. Y. H. Moon and H. S. Ryang (1990) Dissipation of fenitrothion, IBP, butachlor in flooded soil under outdoor conditions. Korean J. Environ. Agri., 9(1) : 9-13.
18. J. W. Choi, J. G. Ryoo, D. L. Shin and K. S. Lee (1992) On the preparation of new formulation of diazinon and its residual pattern in submerged soil. Korean J. Environ. Agri., 11(1) : 1-8.
19. K. B. Lee, I. K. Cho, J. H. Shim, Y. T. Suh (1990) Residue determination of chlorothalonil in sesame and soil. Korean J. Environ. Agri., 9(1) : 15-22.