

Pyrethroid계 살충제인 cyfluthrin의 토양 중 잔류 농도와 반감기 분석

천현자 · 이호섭* · 정승일 · 김일광

원광대학교 자연과학대학 화학과, *원광대학교 한의과대학

Analysis of Residual Concentration and Half-life Time in Soils of Pyrethroid Insecticide Cyfluthrin

Hyun Ja Chun, Ho Sup Lee*, Seung Il Jung and Il Kwang Kim

Department of Chemistry, College of National Science, Wonkwang University,

*College of Oriental Medicine, Wonkwang University

Shinyong-dong, Iksan City, 570-749, Korea

The optimum conditions for the residual analysis of pyrethroid insecticide cyfluthrin in soils were investigated and the residues in soils were determined by gas chromatography with electron capture detector(GC-ECD). The soil samples were extracted and concentrated with aqueous acetone and dichloromethane. The concentrated phase were redissolved with *n*-hexane and analyzed with GC-ECD after separated by Sep-Pak silica gel column. From the standard additional experiments with 0.10 and 0.01 ppm, the average recoveries were 83.4~88.4% and the detection limit was 0.005 ppm. The half-life time of cyfluthrin in the soil(A) was 25 days in the room laboratory and 0.7 days in the field test whereas it was 38 days and 0.6 days for each in case of soil(B).

Key words : Cyfluthrin, soil, gas chromatographic analysis, residual analysis, half-life time.

1. 서 론

농약의 대부분은 유기화합물로 정도의 차이는 있으나 독성을 가지고 있어 사용하고 난 후에도 미량은 환경중에 잔류되어 비의도적으로 생태계에 여러 형태로 영향을 미치게 된다.^{1,2} 지금까지 주로 사용되어 온 농약중 잔류성이 길고 인축에 비교적 독성이 강한 약제들은 점차적으로 사용량이 줄어들고 있는 반면에 비교적 선택성이 높은 저독성 약제들이 개발되어 사용되고 있다. 특히 살충제의 경우에 있어서는 잔류성이 문제가 되는 유기염소계의 생산 및 사용이 급격히 줄어든 반면 잔류성이 작은 약제인 합성된 pyrethroid계 살충제가 많이 사용되고 있다.³

19C초에 유럽에서 제충국의 주성분인 pyrethrin은 천연 살충제로서 자원의 제한, 빠른 광분해성 등 몇 가지 문제점을 가지고 있었으며, 이들 약점

이 보완된 합성 pyrethroid계가 개발되어 지금까지 20여종 이상의 우수한 약제가 사용되고 있다.^{4,5} 합성된 pyrethroid계 살충제는 토양 중에서 이동성이 거의 없고 침전물 입자에 쉽게 흡착되어 높은 살충력, 조류와 포유동물에 대해서는 비교적 저독성, 환경 중에서 공기 및 광에서 쉽게 분해되는 안정성 등의 특성을 가지고 있다.⁶ 그러나 수계의 어류와 수생 무척추동물에 대해서는 고독성이 있어 수도용으로 사용이 제한되어 왔다.⁷ 최근 일본에서 개발된 ethofenprox는 어독성이 낮아서 수도용 살충제로의 이용 가능성을 시험 중에 있다.⁸ 한편 비교적 최근에 개발된 합성 pyrethroid계 살충제들의 잔류분석은 유기인계나 카바메이트계와 다르게 1~8 개의 이성질체를 가지고 있기 때문에⁹ 전처리 과정에서 다량의 유기용매와 많은 시간이 소요될 뿐 아니라 낮은 회수율과 동시 다성분 분석의 어려운 문제점을 가지고 있다. Chapman과 Tomazou¹⁰⁻¹²

등은 4 개의 이성질체를 갖는 cyfluthrin(Fig. 1)에 대하여 유기용매로 추출, 비극성용매 재추출, 컬럼 정제 등 전처리 과정으로 분리하고 기체 크로마토그래피법(GC) 및 고성능 액체 크로마토그래피법(HPLC)으로 정량하였다. Pang 등은¹³ 과일 및 야채에서 pyrethroid계 살충제 cyfluthrin의 10종의 잔류량을 wide-bore capillary와 narrow-bore capillary 컬럼을 이용하여 GC-ECD로 정량하였다. Muccio 등은^{14,15} 과일 및 야채, 우유에서 유기용매로 cyfluthrin을 추출한 후 고체추출장치를 통과시켜 GC-ECD로 잔류량을 정량하였다. 또한 Bonwick 등은¹⁶ 물 및 침전물에서 GC-NCI-MS 방법으로 잔류량을 정량하였다. 이상과 같이 cyfluthrin 분석방법은 GC를 중심으로 잔류량과 그에 따른 약효 및 독성에 관한 연구들이 있지만, 반감기 등의 잔류성질과 잔류량에 따른 토양 환경 중에서 분해양상에 관한 연구는 매우 부족하다. 또한 외국토양환경에서의 잔류성에 대한 내용을 국내 환경에 그대로 적용하기는 어려울 것이다. 본 연구에서는 GC-ECD 이용하여 4 개의 이성질체를 가지고 있는 cyfluthrin의 미량분석을 위한 최적조건을 설정하였고, 살충제로서 국내 품목고시하기 위한 기초자료로 활용하기 위하여 토양의 현장 실험과 실내실험에 따른 잔류기간과 잔류량, 그리고 반감기 등을 조사하였다.

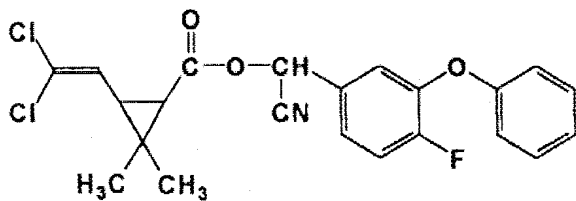


Fig. 1. Structure of cyfluthrin : (R, S)- α -Cyano-3-phenoxybenzyl(1RS, 3RS, 1R,S, 3R,S)-3-(2, 2-dichlorovinyl)-2, 2-dimethylcyclopropanecarboxylate.

2. 재료 및 방법

2.1. 시 약

본 실험에 사용된 cyfluthrin 표준품(순도 92.9%)을 *n*-hexane에 녹여 300 μ g/mL의 저장용액으로

만든 후 필요에 따라 묽게 하여 사용하였다. 토양 분석에 있어서 분해, 추출 및 컬럼의 용리용매로 *n*-hexane(Junsei Co., 96.0%), acetonitrile(Junsei Co., 98.0%), acetone(Junsei Co., 99.5%), dichloromethane(Junsei Co., 98.0%)등을 사용하였으며, Millipore Milli-Q에 통과시킨 3차 증류수를 사용하였다.

2.2. 기기 및 장치

기체 크로마토그래피는 Shimadzu GC-17A Gas Chromatograph ⁶³Ni 전자 포착 검출기(ECD)를 사용하였다. 길이 30 m, 내경 0.53 mm, film 두께 1.5 μ m 인 용융실리카캐피탈리컬럼(SUPELCO)을 적분장치는 Shimadzu CLASS-GC10 소프트웨어를 사용하였다. 회전 진공증발장치는 Büchi RE-III형을 사용하였다. 기체 크로마토그래피로 시료를 분석하기 전에 시료정제에는 silica gel 60(Merk, 230-400 mesh)이 충전된 Baker Chemical 회사의 Sep-Pak filtration 칼럼을 이용하였다.

2.3. 실험 토양의 특성

실험 토양 (A)는 원광대학교 생명자원대학 실습 농장의 미사질 토양이며, 실험 토양 (B)는 익산시 황등면 소재 농가의 미사질 식토를 염전한 것으로 그 토양의 성질은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The basic properties of the tested soils.

Soil texture	Particle contents			pH (1:5)	Organic matter(%)	Exchange capacity of base(me/100g)
	Clay	Silt	Sand			
Soil A Silty clay	84.4	6.4	9.2	5.5	2.1	20.47
Soil B Silty loam	58.4	3.9	37.7	5.9	1.2	17.44

2.4. 실험방법 및 과정

시료 토양 20.0 g을 공시재료로 정확히 취한 다음 플라스크에 옮기고 acetone : water (2:1) 혼합액 150 mL을 가하여 30분간 저어 주며 추출하였다. 추출여액을 Whatman No.4 여과지를 칸 Büchner

여과장치로 감압 여과하였고, 이 추출액에 acetone 50 mL와 포화 NaCl 2.0 mL를 넣고, dichloromethane 100 mL로 2회씩 분배추출하였다. Dichloromethane층으로 분배된 추출액을 모아 50 °C에서 감압농축하였으며, 농축 잔류물을 10 mL의 *n*-hexane으로 용해시켜 1.5 g silica gel 60 (230-400 mesh)으로 충전된 Sep-Pak filtration column에서 acetonitrile : acetone(1:4)의 혼합용액 15 mL로 용리시켰다. 이 용리액을 감압-농축하고, 건조 시킨 다음 *n*-hexane 20 mL로 다시 녹였다. 1 μ L를 취해 기체크로마토그래피에 주입하여 크로마토그램을 얻었으며, 이 때 기기 작동조건은 Table 2와 같다.

Table 2. The operating conditions of gas chromatograph.

Column	30mm \times 0.45 mm I.D. capillary column
Temperature	Column oven : 255°C Injection port : 300°C Detector : 300°C
Flow rate	Carrier gas(N ₂) : 60kPa, Purge(N ₂) : 50kPa
Intergrator	Attenuation : 7

2.5. 표준검량선 작성

Cyfluthrin 표준품(순도:92.9%)을 *n*-hexane에 녹여 300 μ g/mL의 저장용액을 제조하고 이를 희석하여 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2 ppm 표준용액을 만들었다. 각각 1 μ L를 GLC(ECD)에 주입하여 크로마토그램에서 얻어진 봉우리의 면적을 기준으로 검량선을 작성하였다.

2.6. 회수율 실험

무처리 토양시료 20.0 g에 10.0 ppm 표준용액을 각각 200 μ L와 20 μ L씩 첨가하여 0.10 ppm과 0.01 ppm이 되게 하였다. 첨가된 표준용액과 무처리 토양시료를 잘 혼합하고 acetone : water (2 : 1) 150 mL를 가하여 30분 동안 추출한 다음, 상기 분석과정을 행하여 회수율을 구하였다.

2.7. 토양의 cyfluthrin 처리와 시료채취

토양시료는 미사질 토양(이하 A)과 미사질 식토(이하 B)의 두 종류를 이용하였다. 현장실험의 경우에는 0.1% cyfluthrin 입제 제품을 300 mL를 10 are(약 0.5 ppm에 해당함)에 1회와 2회 처리하였고, 실내실험의 경우에는 1회 처리를 하였다. 약제 처리 후 Table 3에서와 같이 시간경과에 따라 시료를 채취하였으며, 채취된 시료들은 분석시까지 -20°C에서 보관하였다.

Table 3. The contents of cyfluthrin treatment of tested soils.

1) Field Test

	No. of treatment	Date of treatment	Lapsed days after final treatment	Treatment rate
Soil A	1	1998. 5. 4	0, 1, 3, 7, 14,	0.5ppm
			21, 28, 42, 56, 70	
	2	1998. 4. 27 1998. 5. 4	0, 1, 3, 7, 14,	
			21, 28, 42, 56, 70	
Soil B	1	1998. 5. 4	0, 1, 3, 7, 14,	
			21, 28, 42, 56, 70	
	2	1998. 4. 27 1998. 5. 4	0, 1, 3, 7, 14,	
			21, 28, 42, 56, 70	

2) Laboratory test

	No. of treatment	Date of treatment	Lapsed days after final treatment	Treatment rate
Soil A	1	1998. 5. 4	0, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70	0.5ppm
Soil B	1	1998. 5. 4	0, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70	

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준검정곡선

Cyfluthrin 표준시료(순도 : 92.9%)로 부터 얻어진 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다. 이미 알려진 대로 cyfluthrin은 4 가지 이성질체로 존재하며 그에 따른 결과로 3 개의 봉우리가 얻어졌다. Fig. 2에서 얻어진 봉우리들을 합한 면적을 기준으로 하여 만든 표준검정곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 최소제곱방법으로 계산한 감응함수는 $y = 2.24$

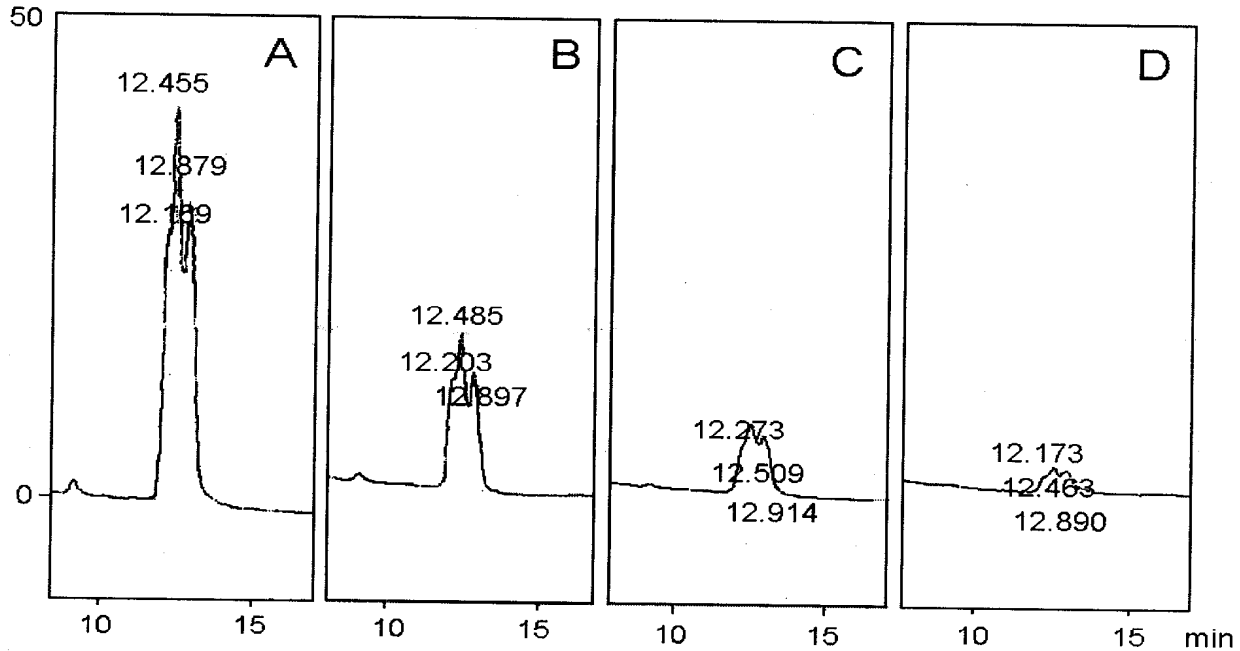


Fig. 2. Typical GC-ECD chromatograms of standard cyfluthrin solution for calibration curve.
 A : 0.0929ng B : 0.03714ng C : 0.01858ng D : 0.004658ng

$\times 10^7x - 4.4 \times 10^3$ 으로 얻어졌으며, 본 실험의 농도 범위(0.005-0.20 ng)에서 직선성을 보였고, 상대표준편차는 2% (n=3)이었다.

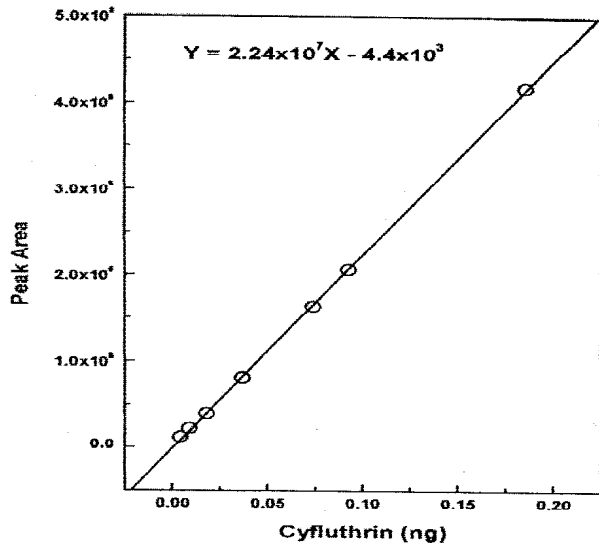


Fig. 3. Standard calibration curve for cyfluthrin.

3.2. 회수율 및 검출한계 측정

2종의 무처리 토양시료 A와 B 각 20.0 g에 10 ppm

표준용액을 200 μ L와 20 μ L씩 첨가하여 0.10 ppm과 0.01 ppm이 되게 한 후 혼합하였다. 2.4에 설명된 방법에 따라 추출액 40 mL를 만들고, 농축, 정제한 후 2 mL *n*-hexane에 녹였다. 2 μ L씩 주입하여 크로마토그램의 봉우리 면적을 측정하고 검정곡선으로부터 농도를 구하였다. 3회 평균을 구하여 Table 4에 나타내었으며, 이 조건에서 최소 검출량은 0.005 ng이었고, 분석법의 검출한계는 0.005 ppm으로 산출되었다.

Table 4. Recovery and detection limit of cyfluthrin in soil by this analytical method.

	Added concentration (ppm)	Recovery(%)			Limit of detection (ppm)	Minimum detectable amounts(ng)
		A	B	C average		
Soil A	0.10	80.0	85.2	85.0	0.005	0.005
	0.01	86.1	83.9	89.2		
Soil B	0.10	89.2	87.6	88.5	0.005	0.005
	0.01	85.5	84.5	89.5		

3.3. 실내 토양의 잔류분석

실내 토양 A와 B에 대하여 1회씩 처리한 후 2.4절에 설명된 방법에 따라 크로마토그램을 얻었다.

이 때 얻어진 크로마토그램의 봉우리 면적을 측정하고, 검정곡선으로부터 잔류농도를 산출하였다. 반감기를 결정하기 위하여 만든, 시료채취 일수에 대한 잔류농도 그래프는 Fig. 4와 5에 보였다. Fig. 4와 5에서 보면 cyfluthrin의 반감기는 실험실 조건의 A토양에서 24.9일, B토양에서 38.5일이 되는 것을 알 수 있다.

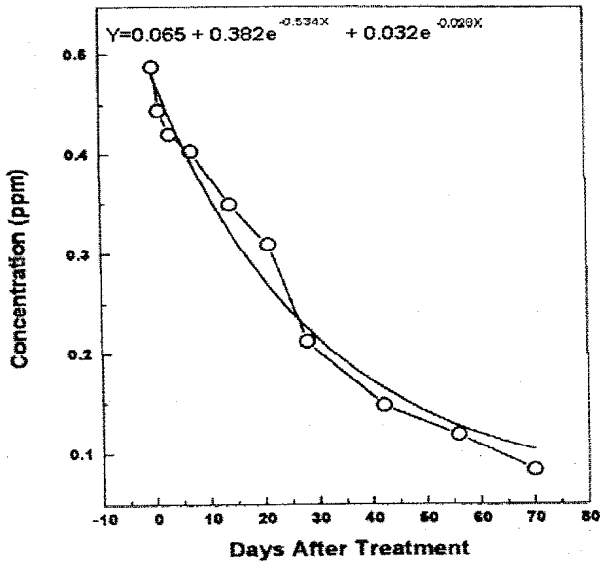


Fig. 4. Residual concentration of cyfluthrin depending on lapsed days after treatment of the laboratory soil(A).

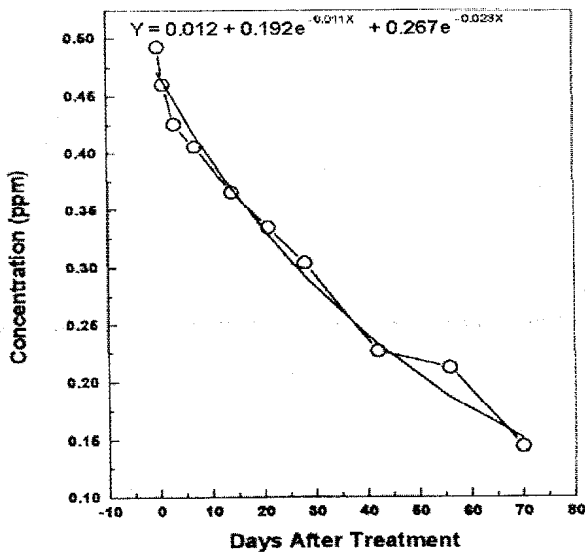


Fig. 5. Residual concentration of cyfluthrin depending on lapsed days after treatment of soil(B) in the laboratory.

3.4. 포장 토양의 잔류분석

포장 토양 A에 대하여 1회와 2회 처리한 후, 2.4에 설명된 방법에 따라 얻어진 크로마토그램으로부터 봉우리 면적을 측정하고, 검정곡선과 비교하여 잔류농도를 산출하였다. 시료 채취 일수에 따른 잔류농도의 그래프를 얻어 Fig. 6과 7에서 나타내었다. Fig. 6과 7에서 보면 cyfluthrin의 반감기는 포장실험 토양 (A)를 1회 처리하였을 때 0.58일, 2회 처리하였을 때 0.86일로 계산되었다. 이 결과를 실험실 조건에서 얻어진 24.90일과 비교하여 불태양 광분해, 우천시 가수분해 등의 자연분해로 인하여 반감기가 매우 빨라진 것을 알 수 있다.

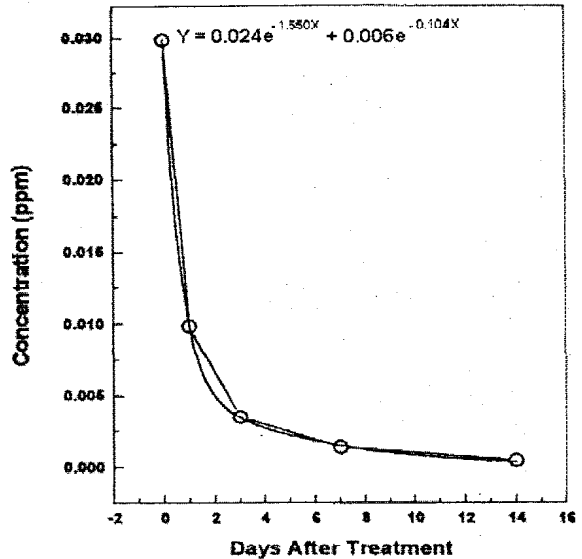


Fig. 6. Residual concentration of cyfluthrin depending on the days after one time treatment of the field soil(A).

포장 토양 B에 대하여 1회와 2회 처리한 후, 2.4에 설명된 방법에 따라 얻어진 크로마토그램으로부터 봉우리 면적을 측정하고, 검정곡선과 비교하여 산출한 잔류농도의 그래프를 얻어 Fig. 8과 9에 나타내었다. Fig. 8과 9에서 보면, cyfluthrin의 반감기는 포장실험 토양(B)를 1회 처리하였을 때 0.45일, 2회 처리하였을 때 0.78일로 산출되었다. 이 결과를 실험실 조건에서 얻어진 38.47일과 비교하면 태양 광분해, 우천시 가수분해 등의 자연분해로 인하여 반감기가 매우 빨라진 것을 알 수 있으

며, 포장토양 (A)에 비하여 0.13일 정도 늦게 반감되는 것으로 나타났다. 이들 결과는 살충제의 분해 속도가 토질에 따라 영향을 받으며, 미사질 식토 (B)보다 미사질 토양(A)에서 더 빨리 분해되는 것을 보여 주었다.

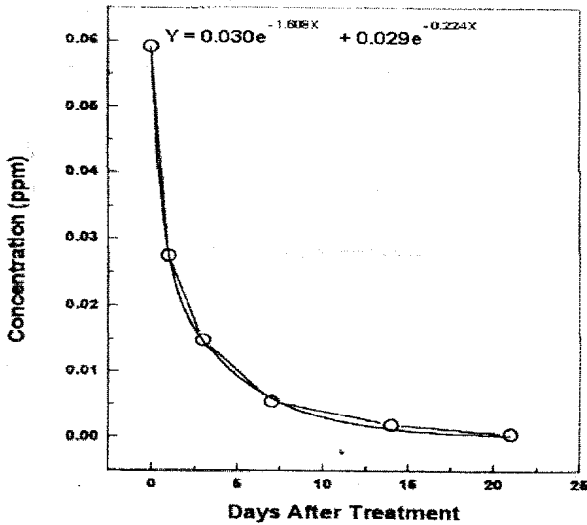


Fig. 7. Residual concentration of cyfluthrin depending on the days after two times treatment of the field soil(A).

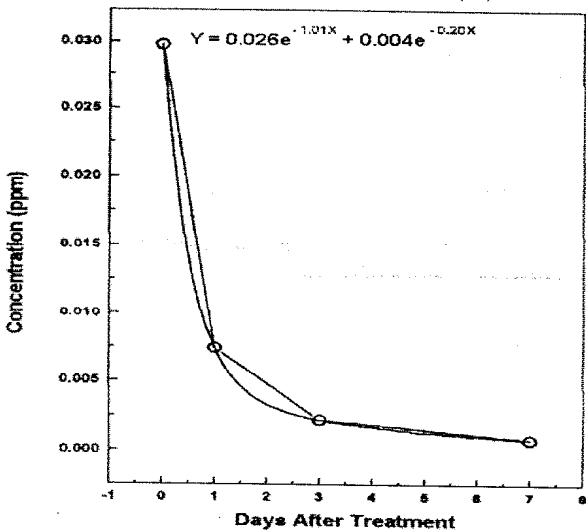


Fig. 8. Residual concentration of cyfluthrin depending on the days after one time treatment of the field soil(B).

4. 결 론

토양에서 살충제 cyfluthrin의 잔류분석을 위하

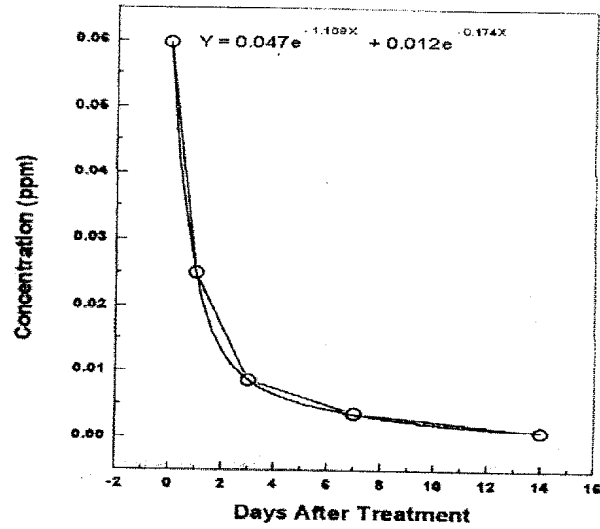


Fig. 9. Residual concentration of cyfluthrin depending on the days after two times treatment of the field soil(B).

여 acetone과 dichloromethane으로 추출하였다. 용리액을 농축, 건고하고 *n*-hexane으로 다시 용해하여 GC-ECD로 분석하였다. 회수율은 0.10과 0.01 ppm의 표준물 첨가시 83.4~88.4%로 양호하였으며, 검출한계는 0.005 ppm 이었다. 잔류량 실험으로부터 반감기를 계산한 결과, 실험실 내에서 미사질 토양(A)는 평균 24.90일, 미사질 식토(B)는 평균 38.47일이었다. 이로써 미사질 토양(A)에서의 cyfluthrin 분해속도가 미사질 식토(B)에 비하여 13.57일 정도 빨리 반감되는 것을 알 수 있었다. 토양실험에서 1회처리시 미사질 토양(A)는 0.58일 때 미사질 식토(B)는 0.45일 이었으며, 반감기가 매우 짧은 결과를 보였다. 이는 포장실험에서 cyfluthrin이 외부노출에 불안정하여 광촉매 분해와 우천시 가수분해 등의 요인으로 실내에서 보다 매우 빨리 분해되므로 반감기도 역시 짧아지는 것으로 해석된다.

감사의 글

본 연구는 1998년도(BSRI-98-3430)교육부 기초 과학육성 연구비와 한국과학재단 지정 원광대학교 의약자원연구센터 및 전라북도 도청(98-16-03-A-3)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. U. Hong and J. E. Kim, *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **1986**, 29, 294-301.
2. Y. H. Moon, *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **1990**, 33, 133-137.
3. L. W. Barnthouse, G. W. Suter II, S. M. Bartell, and C. T. Hunsaker, **1990**, "Prospective advances in ecological risk assessments for pesticides, in pesticide chemistry, helmut frehse (ed.)", pp 445-453.
4. K. A. Hassall, **1990**, "The biochemistry and uses of pesticides Macmillan", pp 185-192.
5. M. Elliott, *Pestic. Sci.*, **1989**, 27, 337-342.
6. M. Hirano, *Pestic. Sci.*, **1990**, 27, 353-356.
7. J. P. Leahey, **1985**, "The Pyrethroid Insecticides" Taylor & Francis, London, pp 263-342.
8. T. F. Zabel, J. Seager and S. D. Oakley, **1988**, "Proposed Environmental Quality Standards for List II Substances in Water" WRC, Marlowe, Buckinghamshire, UK. pp 237-251.
9. P. G. Baker and P. Bottomley, *Analyst*, **1982**, 107, 206-213.
10. R. A. Chapman, *J. Chromatogr.*, **1985**, 258, 175-182.
11. E. Papadopoulou-Mourkidou and T. Tomazou, *J. Stored Prod. Res.*, **1991**, 27, 249-257.
12. A. Di Muccio, R. Dommarco, D. Attard Barbini, A. Santilio, S. Girolimetti, A. Ausili, M. Ventrigli and L. Vergori, *J. Chromatogr.*, **1993**, 643, 363-374.
13. G. F. Pang, C. L. Fan, Y. Z. Chao and T. S. Zhao, *J. Chromatogr.*, **1994**, 667, 348-353.
14. A. Di Muccio, M. Rizzica, P. Pelosi, D. Attard Barbini, T. Generali, A. Ausili and F. Vergori, *J. Chromatogr.*, **1997**, 765, 51-60.
15. A. Di Muccio, D. Attard Barbini, T. Generali, P. Pelosi, A. Ausili and F. Vergori, I. Camoni, *J. Chromatogr.*, **1997**, 765 39-49.
16. G. A. Bonwick, C. Sun, P. Abdul-Latif, P. J. Baugh, C. J. Smith, R. Armitage and D. H. Davies, *J. Chromatogr.*, **1995**, 707, 293-302.