



Research Paper

Fate of Iprobenfos and Tricyclazole at Paddy Cultivation Environment

Hyosub Lee^{1†} · Gunhee Jung¹ · Hyanghee Kim¹ · Juhyeon Min² · Taekkyum Kim¹

¹Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Republic of Korea-

²Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Republic of Korea

(Received November 7, 2023; Revised December 5, 2023; Accepted December 15, 2023)

Objectives: This study aimed to identify the fate of iprobenfos and tricyclazole in the soil and paddy water during the rice cultivation process and to identify their exposure pathways into surface water.

Methods: Both iprobenfos and tricyclazole were sprayed onto two sample sites following the pesticide safety usage guidelines. Residues in the samples. Soil, paddy water, and drainage water samples were collected for 28 days after post-application. Residues were subsequently analyzed using LC-MS/MS.

Results and Discussion: The fate of the two pesticides, iprobenfos and tricyclazole, in the rice cultivation environment was influenced by factors such as soil half-life, Koc, water solubility, formulation, and precipitation patterns. Initial concentrations of iprobenfos and tricyclazole in the paddy field near the drainage were 5,774 $\mu\text{g/L}$ and 307 $\mu\text{g/L}$, respectively, while concentrations in the drain water were 1,850 $\mu\text{g/L}$ and 182 $\mu\text{g/L}$. Four days after application, the residual concentrations of iprobenfos and tricyclazole in both paddy and drain water ranged from N.D. (Not Detected) to 5.6 $\mu\text{g/L}$ and N.D. to 56 $\mu\text{g/L}$, respectively, indicating a rapid decline. During the experimental period, the average concentration reduction ratios in drain water near the drainage compared to the drain water were higher for tricyclazole (90%) than for iprobenfos (52%).

Conclusion: The soil and water half-life of tricyclazole exceeded that of iprobenfos, leading to a slower rate of concentration reduction. The lower Koc value for tricyclazole suggests enhanced soil desorption due to rainfall, increasing its concentration in paddy fields. The presence of iprobenfos and tricyclazole in surface water is likely due to dispersion during pesticide application. While concentrations diminish owing to the dilution effect when water moves from paddy fields to surface water, it's posited that runoff could affect nearby stream water within seven days post-application.

Keywords: paddy cultivation environment, iprobenfos, tricyclazole, exposure to surface water

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

† Corresponding author

E-mail: lhs8255@korea.kr

Tel: 063-238-3242

© 2023, Korean Society of Environmental Engineers



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연구논문

벼 재배환경에서의 iprobenfos 및 tricyclazole의 거동 연구

이효섭^{1*} · 정건희¹ · 김향희¹ · 민주현² · 김택겸¹

¹국립농업과학원 잔류화학평가과
²경북대학교 식품공학과

목적: 벼 재배과정 중 살포된 iprobenfos 및 tricyclazole의 토양 및 논물의 거동과 하천수 유출 가능성을 확인하였다.

방법: 벼의 영농형태와 동일하게 iprobenfos와 tricyclazole을 농약안전사용기준에 맞춰 두 포장에 동일하게 살포한 후 토양, 논물, 배수된 물을 28일 동안 시료를 채취하여 잔류량을 분석하였다.

결과 및 토의: 벼 재배환경 중 두 농약의 거동은 토양 반감기, 토양-유기물 흡착계수(Koc), 수용해도(solubility in water), 제형 및 강우조건 등에 영향을 받았다. 배수로 근처 논물과 배수된 물 중 iprobenfos 및 tricyclazole의 초기 농도는 5,774, 1,850 µg/L와 307, 182 µg/L이었다. 농약 살포 4일 후부터 iprobenfos와 tricyclazole의 논물과 배수된 물의 잔류농도 범위는 N.D.-5.6 µg/L, N.D.-56 µg/L으로 농도가 빠르게 감소하였다. 시험기간 동안 배수로 근처의 논물과 배수된 물에서의 평균 농도 저감율은 tricyclazole(90%)이 iprobenfos(52%)보다 높았다.

결론: 토양 및 수계 반감기는 tricyclazole이 iprobenfos보다 높아 벼 재배환경에서의 토양과 논물에서의 농도 저감율이 낮고, tricyclazole은 Koc가 낮아 강우에 의해 토양 중 농약이 탈착 되어 논물의 농도를 증가시키는 원인으로 작용하였다. Iprobenfos 및 tricyclazole은 농약의 물리화학적 특성에 따른 토양 중 거동에 의한 이동으로 하천수로 유출되기 보다는 오히려 농약 살포 등 농업활동을 통해 높은 농도의 농약들이 주변 하천수로 유출 가능성이 높을 것으로 판단된다.

주제어: 벼 재배환경, iprobenfos, tricyclazole, 하천수 유출

1. 서론

병·해충, 잡초를 방제하는데 농약을 사용함으로써 농업의 생산성 증대, 노동력 절감 및 농산물 품질 향상에 크게 기여하였다.¹⁻²⁾ 농약은 작물체에 흡착한 후 일부는 토양에 유입되어 광분해, 가수분해, 미생물 분해, 휘산, 식물체로 흡수 및 용탈 등의 과정을 거치게 되고³⁻⁶⁾, 하천수 및 지하수 등 수계로 이동한다.⁷⁻⁸⁾ 한국의 농경지는 하천수와 인접한 곳이 많아서 농업활동에서 사용된 농약이 주변 하천수로 유출될 수 있다. 실제 하천수 중 잔류농약 모니터링 연구에서 일부 농약들이 검출된 결과들이 발표되었다. Kim et al. (2017)의 2002년 금강, 만경-동진강에서는 butachlor, diazinon, iprobenfos 및 isoprothiolane 등 수도용 농약이 5-50%로 높은 수준으로 검출되었고⁹⁾, Kim et al. (2019)의 2012, 2014년 시기별 한강 주변 수계 모니터링에서 butachlor, carbofuran, iprobenfos, isoprothiolane, hexaconazole 및 oxadiazon 등이 주로 검출되었다.¹⁰⁾ 2018년 전국 하천수 조사결과에서는 butachlor, chlorantraniliprole, iprobenfos, oxadiazon 및 tricyclazole이 상위 검출농약으로 보고하였다.¹¹⁾

그 중 tricyclazole은 벼에서만 사용하도록 등록된 농약으로 모니터링 결과에서 검출횟수가 높았다. 또한 iprobenfos도 벼에 사용하는 농약으로 하천수 모니터링 결과에서 검출빈도가 높았으며, 논 토양 중 1999, 2003년도 모니터링에서 검출횟수 상위 5종에 포함되는 것으로 나타났다.⁶⁾

Iprobenfos는 유기인계 살균제로 벼의 도열병, 마름병 등을 방제용으로 등록되었고 매년 출하량이 40,492 kg으로(2021) 사용량이 높은 편이고 환경 중 잔류성과 독성이 낮은 농약이다. 그러나 인체 독성이 높고(Pesticide Properties DataBase, PPDB) Shin et al.,(1998)에서는 어류에서 독성이 발현될 수 있다는 보고도 있었다.¹²⁾ Tricyclazole은 triazole계 침투성 살균제로 벼의 도열병, 무늬병, 세균성 마름병 방제용으로 등록되어 있고¹³⁾ 매년 출하량은 164,703 kg으로(2021) 토양, 및 수계 등 환경에서 잔류성이 높은 것으로 알려져 있다. 환경 독성은 높지는 않지만 잔류성이 높아 만성적으로 위해성이 있을 수 있는 것으로 언급되었고 Li et al.,(2023)의 연구에서 참깨(*Eriochloa sinensis*)에 장기적인 노출로 위해가 있는 것으로 보고하였다.¹⁴⁾

두 농약은 모니터링 결과 검출빈도가 높으며 인체 또는 환경 중 독성에 대한 우려가 있기 때문에 지속적인 농약의 안전성 확보를 위해서는 거동 구명 등을 통한 안전관리방안 연구가 실시할 필요가 있다. 현재까지 두 농약에 대한 환경 중 안전관리 연구는 모니터링⁹⁻¹¹⁾, 독성 평가 연구 등이 수행되었다.^{12,14-16)} 그러나 현장에서 농약 살포부터 하천수 유출까지의 과정을 평가한 거동 연구는 부족하다.

이번 연구에서 실제 현장과 동일하게 벼를 재배하는 환경에서 농약의 거동평가 연구를 실시하였다. 실제 벼를 재배하는 논에서 iprobenfos와 tricyclazole을 현장과 동일한 방법으로 살포한 후 토양, 논물의 경시적 잔류농도를 분석하였다. 동일한 시기에 배수로 근처와 배수된 물의 잔류농도를 분석하여 하천수 유출패턴을 확인하였으며, 농약의 이동과정 중 희석효과를 구명하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시험농약 선정 및 시약

시험 농약은 기존 논 토양 및 하천수 중 모니터링 연구에서 주로 검출되는 iprobenfos 및 tricyclazole을 선정하였다.^{6,17)} 분석에 사용한 표준품은 1,000 mg/L stock solution을 Kemidas (Korea, Suwon)에서 구매하여 사용하였고, 각 농약은 acetonitrile (ACN)로 희석하여 10 mg/L의 working solution을 제조하였다. 분석에 사용한 용매 acetonitrile, acetic acid (100%) 및 formic acid (>98% purity)을 Merck사 (Darmstadt, Germany)의 HPLC Grade를 구매하여 사용했다. 분석기기의 이동상 용매에 사용한 ammonium acetate (99% purity)는 Sigma Aldrich (St. Louis, MS, USA)에서 구입하여 사용하였다. 3차 증류수는 Millipore사의 Milli-Q-system (Bedford, USA)을 사용하였다. QuEChERS 전처리 시약 및 제품은 Agilent (St. Louis, USA)에서 구매하였다.

2.2. 벼 재배환경의 논 토양 및 논물 잔류양상 구명 연구

벼 재배환경의 농약의 잔류양상 연구는 전라북도 완주군 국립농업과학원 논 포장에서 실시하였다(Fig. 1). 실험은 2021년 7월 28일부터 8월 24일까지 실시하였고, 시험농약은 iprobenfos (17%, GR), tricyclazole (75%, WP)을 사용하였다. 시험 농약

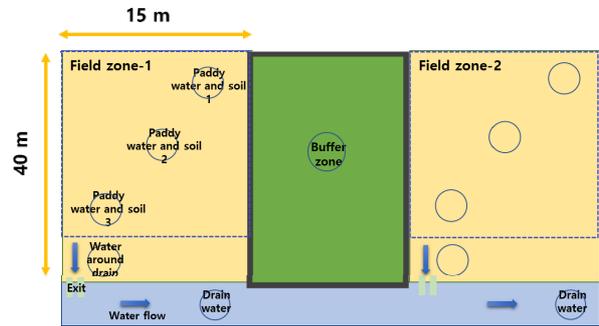


Fig. 1. Sampling flow locations for assessing the fate of iprobenfos and tricyclazole.

은 농약안전사용기준(iprobenfos: 4 kg/10a, tricyclazole: 400 L/10a)에 맞춰서 실제 벼 재배현장과 유사한 시기에 살포하였다. 살포 방식은 iprobenfos는 농약 입제 살포기를 사용하였고, tricyclazole은 농약 제품을 2,000배로 희석하여 농약 살포기를 사용하여 시험포장에 골고루 살포하였다. 농약 살포 후 논 토양(Paddy soil)과 논물(Paddy water)에서 시기별로 시료를 채취하여 잔류농약을 분석하였다. 논 토양과 논물은 농약 살포 후 0(6시간 후), 1, 4, 5, 7, 11, 14, 21, 28일에 매번 지정된 지점에서 채취하였다(Table 1). 논 토양은 시료 채취기를 이용하여 표토 10 cm을 랜덤으로 8~10 구역에서 1 kg 채취하여 플라스틱 용기에 옮겨 담았다. 채취한 논 토양 시료는 빛이 없는 조건에서 토양수분 6% (v/v)이하로 건조한 후 분석 전까지 냉동(-20℃)조건에서 보관하였다. 논물 시료는 지정된 장소에서 논물 깊이의 1/3지점을 토양 부유물이 들어가지 않게 1 L를 채수용기에 담은 후 실험실로 운반하여 바로 전처리 하였다.

2.3. 벼 재배환경의 iprobenfos 및 tricyclazole의 하천수 유출 원인 구명

벼에 사용하도록 등록된 농약의 농업활동 중 하천수 유출 가능성 확인을 위해 벼 재배환경에서 배수되는 지점에서 잔류농약을 시기별로 분석하였다. 벼 재배환경에서 논물의 배수지점(Water around drain)에서 약 5 m 떨어진 배수된 물(Drain water)을 채취하였다. 실험은 논 토양 및 논물 잔류양상 구명 연구와 같은 벼 재배환경에서 실험기간과 시료채취 시기를 동일하게 실시하였다. 또한 시험시기는 7, 8월로 강우가 집중

Table 1. Information on Sample Collection During the Experiment Period.

Sample point	Days after treatment(Date)									
	0 (7/28)	1 (7/29)	4 (8/1)	5 (8/2)	7 (8/4)	11 (8/8)	14 (8/11)	21 (8/18)	28 (8/25)	
Paddy soil	3 times (2 fields)									
Paddy water	3 times (2 fields)									
Water around drain	1 time (2 fields)									
Drain water	1 time (2 fields)									

되는 시기와 일치하기 때문에 비가 올 경우에는 강우 종료시점 2~3시간 후에 시료를 채취하였다. 환경 중 농약의 거동은 강우 등의 기후에 의한 영향이 있어 강우와 농약의 잔류패턴을 함께 비교하였다. 농업기상정보서비스에서 실험기간 동안 기온과 강수량 정보를 이용하여 강우와 잔류농도의 영향을 함께 분석하였다.

2.4. 잔류농약 분석

2.4.1. 토양

토양 중 iprobenfos 및 tricyclazole의 전처리에는 QuEChERS를 변형하여 실시하였다.¹⁸⁾ 음건한 토양 시료 10 g을 50 mL 플라스틱 튜브에 칭량 후 10 mL 1차 증류수를 첨가한 후 30분간 정치하였다. 농약 추출을 위해서 1% acetic acid가 포함된 acetonitrile을 10 mL 첨가한 후 수직 진탕기를 이용하여(Geno grinder 2010, SPEX sample prep LLC, US) 1,300 rpm에서 2분간 추출하였다. 추출된 시료에 4 g MgSO₄ 및 1 g MgCl₂를 첨가한 후 30초간 격렬히 흔들어진 후 3,500 rpm에서 5분간 원심분리 하였다. 원심분리된 시료 상등액 1 mL를 150 mg MgSO₄ 및 25 mg PSA가 포함된 원심분리 튜브에 옮겨 담은 후 1분간 격렬하게 흔들어 주었다. 시료를 12,000 rpm에서 5분간 원심분리 한 후 상등액을 celite 545가 첨가된 syringe에 통과시켰다. 여과시킨 500 µL 시료와 500 µL ACN를 1:1의 비율로 2 mL vial에 옮긴 후 LC-MS/MS를 이용하여 분석하였다.

2.4.2. 농업용수

채취한 시료는 Whatman No. 6 여지를 이용하여 감압 여과한 후 200 mL를 취하여 500 mL 분액여두로 옮긴 후 포화 식염수 50 mL를 넣어주었다. 시료 내 불순물 정제와 분배를

위해서 dichloromethane(DCM) 100 + 50 mL(2회 첨가)를 가하여 2분간 격렬하게 흔들어 준 후 DCM층을 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 감압농축(40℃ 이하) 하였다. 감압농축 후 acetonitrile 2 mL로 재용해 했고, 재용해 한 시료를 0.2 µm PTFE filter(Silicycle, Canada)를 통과시킨 후 LC-MS/MS(Agilent 6470, USA)로 기기분석 하였다.

2.5. 기기분석 조건

시험농약 분석으로 사용된 기기는 Agilent 1260 HPLC에 Agilent 6470 triple-quadrupole mass spectrometer가 장착된 LC-MS/MS를 이용하였다. 이동상은 5 mM ammonium formate와 0.1% formic acid가 첨가된 water와 methanol 용액을 사용하였다. 분석에 사용된 column은 Agilent EclipsePlus C18 RRHD 1.8 µm(50×2.1 mm, USA)을 이용하였다. LC-MS/MS의 multiple reaction monitoring(MRM) 조건으로 ESI positive mode를 이용하여 분석하였으며, 기기분석 조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양 및 농업용수 중 회수율 결과

토양 및 농업용수 중 시험농약의 회수율 시험은 토양은 0.01, 0.1 mg/kg으로 물은 0.1, 1.0 µg/L를 첨가하여 3반복으로 진행했다. 회수율 시험을 위해 토양은 물리화학적 특성이 다른 2가지 토양(Table 3)과 물을 수돗물을 이용하였다. 시료 내 농약의 정량분석을 위해서 토양은 Matrix Matched Calibration (MMC), 농업용수는 standard solution을 사용했다. MMC는 농약이 처리되지 않은 토양을 이용하여 상기의 분석법과 동일한 과정을 거쳐 전처리한 후 농약 표준품과 1:1의 비율로 혼합

Table 2. LC-MS/MS analysis conditions in soil analysis

Instrument	Agilent 1260 Infinity HPLC with 6470 Triple Quad LC-MS/MS		
Column	Agilent EclipsePlusC18 RRHD 1.8µm (50 x 2.1 mm)		
Mobile phase	A: 0.1% Formic acid and 5mM Ammonium formate in D.W. B: 0.1% Formic acid and 5mM Ammonium formate in MeOH		
Gradient table	Time	A%	B%
	0	50	50
	8	5	95
	9	5	95
	13	5	95
	13.5	50	50
	17.5	50	50
Flow rate	0.3 mL/min		
Injection volume	1 µL		
Ionization mode	ESI Positive		
Column temp	40 °C		
Scan type	MRM		
Run time	17.5 min		

Table 3. Physicochemical properties of the tested soils

Sample name	pH	OM (g/kg)	Exchangeable cations (cmolc/kg)			EC (ds/m)	Particle distribution (%)			Texture
			K	Ca	Mg		Sand	Silt	Clay	
soil-1	5.61	27	0.54	4.63	1.67	0.49	31.1	45.0	23.9	Loam
soil-2	7.04	45	3.22	8.99	2.85	2.48	40.8	37.6	21.6	Loam

Table 4. Recovery results for iprobenfos and tricyclazole in soil and water

Pesticide	Sample	Spiked Level	Recovery(%, RSD ¹⁾)
Iprobenfos	Soil 1	0.01 mg/kg	90.5 (3.3)
		0.1 mg/kg	103.3 (1.2)
	Soil 2	0.01 mg/kg	107.6 (1.2)
		0.1 mg/kg	92.2 (7.1)
	Water	0.1 µg/L	76.8 (5.1)
		1.0 µg/L	90.2 (2.4)
Tricyclazole	Soil 1	0.01 mg/kg	101.4 (5.9)
		0.1 mg/kg	90.6 (4.6)
	Soil 2	0.01 mg/kg	87.6 (7.2)
		0.1 mg/kg	92.5 (3.0)
	Water	0.1 µg/L	89.9 (5.1)
		1.0 µg/L	85.4 (10.1)

하여 작성하였다. 정량분석에 이용할 검량선 작성한 농도는 토양 및 농업용수 0.001, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25 mg/L 이었다. 검량선의 직선성은 R²값이 0.99이상으로 양호하였고, 토양 및 농업용수의 분석장비의 정량한계(IDL, Instrument Detection Limit)는 S/N 비율이 10이 되는 농도인 0.005 mg/kg이었고, 분석법 정량한계 (LOQ, Limit of Quantification)는 토양 0.01 mg/kg, 농업용수는 0.05 µg/L 이었다. 토양 및 농업용수의 회수율은 적정 범위 내로 **Table 4**과 같다.

3.2. 벼 재배 환경 중 논 토양 및 논물의 경시적 잔류 양상

하천수 중 다빈도 검출 농약 iprobenfos, tricyclazole의 검출원이 논물 유출에 의한 것인지 확인하기 위해 논 토양과 물의 경시적 잔류 양상을 확인하였다. 시험농약 iprobenfos 및

tricyclazole의 초기 잔류농도는 논 토양 387.9, 22.9 µg/kg이었고, 논물 7,158.4, 129.4 µg/L였다(**Fig. 2a**).

논물 중 iprobenfos의 잔류농도는 살포 직후 7,158.4 µg/L으로 논 토양(387.9 µg/kg) 보다 높게 검출되었다. 이러한 이유로 iprobenfos는 입체 형태로 농약이 살포되어 환경 중 완전히 용해되기까지 시간이 필요하다. 논물에서는 살포 1일까지 7,000 µg/L 이상으로 검출된 후 4일 후 3.7 µg/L로 감소하였다. 농약 살포 4일 후부터 논물에서의 잔류농도는 7일차(2.4 µg/L)를 제외하고는 모두 1.0 µg/L 이하로 검출되었다. 논 토양에서는 1일 차에 613.4 µg/kg로 증가한 후 4일 후부터 66.3-199.7 µg/kg로 검출되었다. 벼 재배환경 중 iprobenfos는 논 토양 중에서는 시험기간 동안 잔류농도가 일정한 수준을 유지하지만 논물에서는 감소 양상이 뚜렷하게 나타났다. Iporbenfos는 호기성 조건에서의 토양 반감기는 15일(PPDB)로 잔류성이 낮다. 벼 재배

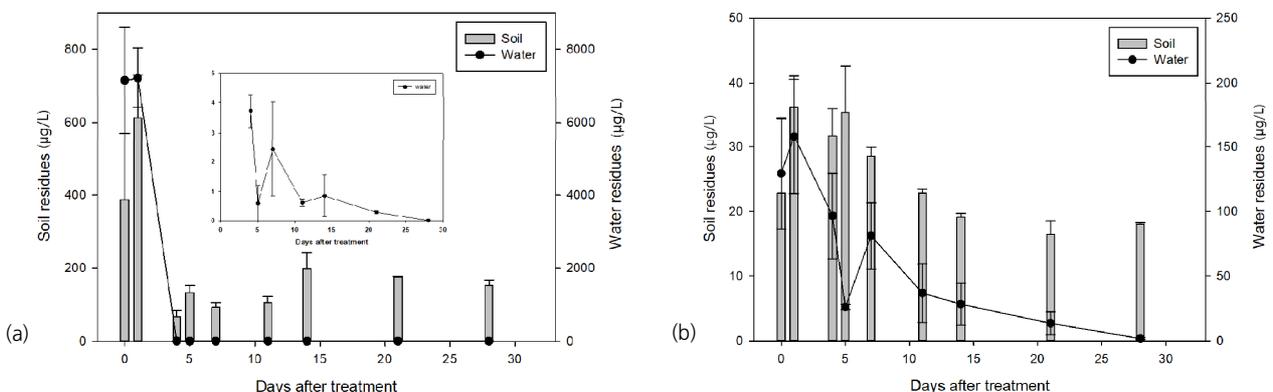


Fig. 2. Fate of residues for A) iprobenfos and B) tricyclazole in paddy soil and water of rice cultivation fields

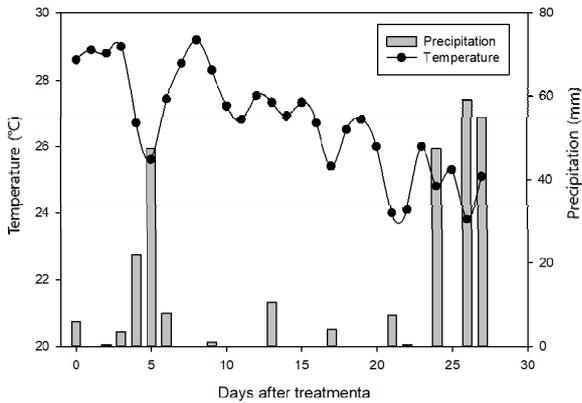


Fig. 3. Precipitation and temperature during the experiment.

환경은 혐기성 조건으로 농약 등의 물질이 혐기성 조건에서 잔류성이 높아질 가능성이 있고 iprobenfos와 같이 입체로 살포할 경우 농약이 토양에 직접적으로 잔류하지 않고 입체가 완전히 분해될때 까지 토양 중 농약이 농도를 지속적으로 증가시켜 잔류성이 높다고 알려졌다.¹⁹⁻²⁰ 그렇기 때문에 실험기간 동안 잔류농도의 감소가 뚜렷하게 나타나지 않은 것으로 판단된다. 논 토양에 비하여 논물에서의 잔류량이 낮은 것은 iprobenfos의 K_{oc} 가 5,030으로 토양 흡착성이 높아 논물로의 이동이 낮은 것으로 확인되었다. 또한 온도와 광에 의하여 물에서의 분해가 촉진되고²¹, 광분해로 인한 수계 반감기는 9일로 낮은 것으로 나타났다(PPDB). 시험기간은 7월로 평균온도가 27°C와 국내에서는 7-8월 중 일조량이 높아져 논물 중의 잔류량이 낮은 것으로 판단된다. 벼 재배환경 중 iprobenfos의 잔류양상은 농약의 물리화학적 특성과 더불어 강우에도 영향을 받는 것으로 확인되었다. 시험기간 강수량이 일 평균 10 mm 이상 온 날이 5, 13, 24, 26, 27일로(Fig. 3), iprobenfos는 논물과 논 토양에서는 강우 이후에 논물의 농도가 감소하고 토양은 증가하는 양상을 나타냈다. Schwarzenbach et al., (2010)는 논물에서 iprobenfos는 강우 이후 물의 양이 증가해 농도가 낮아진다고 보고하였다.²² 논 토양에서는 입체 형태로 살포된 농약이 벼 또는 토양 중에 용해되지 않은 상태로 잔류한 후 강우에 의하여 입체의 분해가 촉진되어 토양 재분배 등에 의하여 잔류농도가 증가할 수 있기 때문이다.²³⁻²⁴

Tricyclazole의 논 토양 초기 잔류농도가 22.9 µg/kg이었고 살포 1일 후 36.2 µg/kg로 증가한 후 마지막 일차에서 18.1 µg/kg로 감소하였다. 논물에서의 tricyclazole의 최고 잔류량이 농약 살포 1일 후 158.4 µg/L이었고 28일 후 1.1 µg/L로 iprobenfos와 다르게 농약 살포 4일 후 급격하게 감소하기 보다는 선형적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 논 토양과 논물에서 tricyclazole의 잔류농도가 살포 1일 후 증가하였는데 그 이유는 벼에 살포된 농약이 중력에 의해 이동하였고 농약 살포 당일 강수량이 약 6 mm 정도로 벼에 흡착되지 않은 tricyclazole이 씻겨 내려와서 논 토양 및 논물로 이동할 수 있기 때문이다.²⁵

강우 이후의 농도 변화는 논 토양에서는 농도가 감소하고 논물에서는 7, 14일차에서는 농도가 증가하였다. 벼 재배환경 중 tricyclazole의 농도가 iprobenfos와 다르게 논 토양에서는 농도가 감소하고 논물에서 증가한 이유로는 tricyclazole의 solubility in water(s.w.) 596 mg/L, Koc 169로 iprobenfos(s.w. 540, Koc 5,030)와 비교해 토양 흡착성이 낮고 물에 대한 용해도가 높다. 강우 등의 외부의 힘에 의해 토양에 흡착된 농약이 논물로 탈착될 수 있다.²⁶⁻²⁷ 논물 중 tricyclazole의 수계 반감기가 92일로 잔류성이 높아(PPDB) 감소되는 속도가 늦으며, 물에 대한 용해도가 토양에 흡착된 농약이 논물로 이동이 iprobenfos에 비해 활발할 것으로 판단된다.

논 토양과 논물 중 tricyclazole과 iprobenfos의 초기농도는 17, 19배 차이가 있었다. 두 농약은 제형과 유효함량(active ingredient)이 다른데, tricyclazole은 수화제로 작물체를 대상으로 경엽 살포한다. 살포된 농약이 작물체에 흡착한 후 남은 농약이 토양, 물로 이동하여 잔류하지만, 입체 형태의 iprobenfos는 토양에 직접적으로 살포한다. 또한, 실험포장에 살포한 iprobenfos 유효함량은 255 g이고 tricyclazole은 15 g으로 약 15 배 정도 차이로 인해 잔류농도의 차이가 발생한 것으로 보인다. 그러나 마지막 일차에서는 토양에서 농도 차이가 8배로 줄어들었고, 논물에서는 iprobenfos는 불검출되었고, tricyclazole은 1.1 µg/L로 tricyclazole의 농도가 높았다. 두 농약의 토양 및 수계 반감기는 tricyclazole(47-213, 92일, PPDB)이 iprobenfos(20-75, 14-52일),^{21,28} 잔류성이 높기 때문으로 판단된다.

3.3. 농약의 하천수 유출 평가 연구

농약 살포 후 iprobenfos의 논물의 배수지점과 배수된 물의 잔류농도는 5,774, 1,850 µg/L로 나타났다(Fig. 4). Iprobenfos를 입체 형태로 살포하면서 농약이 배수로에 용해되지 않은 상태인 입체로 잔류되어 물과 함께 채취되기 때문에 1,000 µg/L 이상의 농도로 검출된 것으로 사료된다. 살포된 농약은 주변 배수로 또는 하천수로 직접적으로 잔류하여 높은 농도로 잔류할 가능성 있으며, 최근에는 논에서 농약 살포방식이 무인항공기로 변화됨에 따라 더 높은 고도에서 강한 압력으로 농약을 살포하면서 바람에 의해 더 멀리 이동할 수 있어²⁹, 주변 하천수 등으로 유출될 가능성 높아질 것으로 판단된다. 농약 살포 4일 후부터는 iprobenfos의 논물의 배수지점과 배수된 물의 잔류농도가 5.5, 2.0 µg/L로 감소했고, 농약 처리 7일 후에는 두 지점에서 iprobenfos의 잔류농도는 1.0 µg/L이하였다. 배수로 이동과정 중 iprobenfos가 희석되었고 논물의 배수지점과 배수된 물의 잔류량 비율은 8-108%로 7일차를 제외하고는 농도가 감소하여 희석효과에 따른 농도감소가 있는 것으로 나타났다.

Tricyclazole은 농약 살포 직후 논물의 배수지점과 배수된 물의 잔류농도는 307, 182 µg/L이었고 살포 1일 후에는 127, 7.4 µg/L로 논물의 배수지점에서는 60%, 배수된 물의 잔류농도는 95%로 감소하였다. 배수된 물에서의 잔류농도가 빠르게 감소

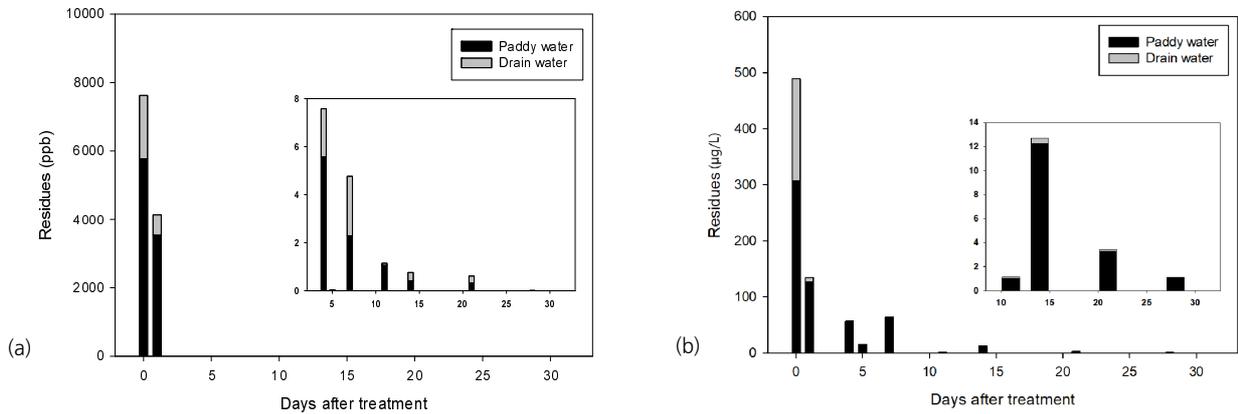


Fig. 4. Variations in residues of drainage effluents for A) iprobenfos and B) tricyclazole from Paddy fields to surface water for the experimental period.

한 이유로는 물에 희석하여 고농도로 살포한 tricyclazole의 입자가 논물의 배수지점에 잔류한 후 물과 함께 이동하며 희석되었기 때문으로 판단된다. 물에 용해된 형태로 살포된 tricyclazole과 같은 농약은 입체 형태 iprobenfos랑 비교하면 물의 이동에 따른 확산이 빠르게 일어날 수 있다.³⁰⁾ 배수된 물의 4일차 이후의 시료에서 7일차의 잔류농도는 1.7 µg/L를 제외하고 나머지는 1 µg/L 이하로 검출된 후 28일차에서 불검출 되었다. 배수된 물의 7일차에는 논물의 배수지점 농도가 63 µg/L로 5일차 시료(16 µg/L)보다 농도가 47 µg/L 증가하여 배수된 물의 농도도 함께 증가한 것으로 보인다. 농약 살포 후 5일차에서는 48 mm의 강우로 인해 논 토양 중 tricyclazole의 탈착 활성화와 6일차의 높은 온도로 물이 증발해 논물의 수위도 낮아져서 농도가 증가한 것으로 판단된다.

시험농약 iprobenfos와 tricyclazole의 논물의 배수지점과 배수된 물의 이동과정 중 희석효과를 비교한 결과는 Fig. 5와 같다. 논물 배수지점과 배수된 물의 희석효과에 따른 잔류량 저감율은 iprobenfos는 52%였고 tricyclazole은 90%이었다. 두 농약의 희석효과에 따른 저감율의 차이는 K_{oc} 및 제형으로 판단된다. 벼 재배환경에서 농약이 배수구로 이동할 때 두 가지 형태로 노출될 수 있는데 물에 용해된 형태 또는 토양에 흡착

되어 물과 함께 이동하는 것이다. 두 농약 중 iprobenfos의 K_{oc} 는 5030이었고 tricyclazole은 169로 K_{oc} 의 값이 높은 농약은 토양에 흡착된 형태로 노출되어 희석에 의한 경감효과가 낮을 수 있다.³¹⁾ 또한 제형에 따라 입체 살포와 물에 희석하여 살포할 경우에도 물에 대한 용해도 또는 토양 흡착 등에 따라 희석효과의 차이가 나타나는 것으로 알려졌다.³²⁾

벼 재배환경 중 iprobenfos와 tricyclazole은 농약 살포 과정 중 고농도의 농약 입자 등이 노출되어 하천수 잔류의 원인으로 작용할 가능성이 높을 것으로 판단된다. 이번 연구에서 두 시료채취 지점의 거리 10 m로 iprobenfos는 희석효과로 농도감소가 낮지만, 실제 현장에서 논과의 거리가 10 m보다 먼 곳이 많기 때문에 희석효과로 인한 농도감소로 정량한계 이하로 검출될 확률이 높을 것으로 판단된다. Tricyclazole은 iprobenfos보다 희석효과에 의한 농도감소가 높지만 K_{oc} 가 낮아 강우 등에 의해 탈착으로 농도 증가와 인근 하천 유출 가능성이 있을 것으로 판단된다. 기존 모니터링 결과에서 검출된 농약의 농도가 0.05~1 µg/L인 것을 고려할 때⁹⁻¹¹⁾ 농약 살포 후 7일 이전에 강우 등에 의한 유출로 인접한 하천수의 잔류원인이 될 수 있을 것으로 사료된다.

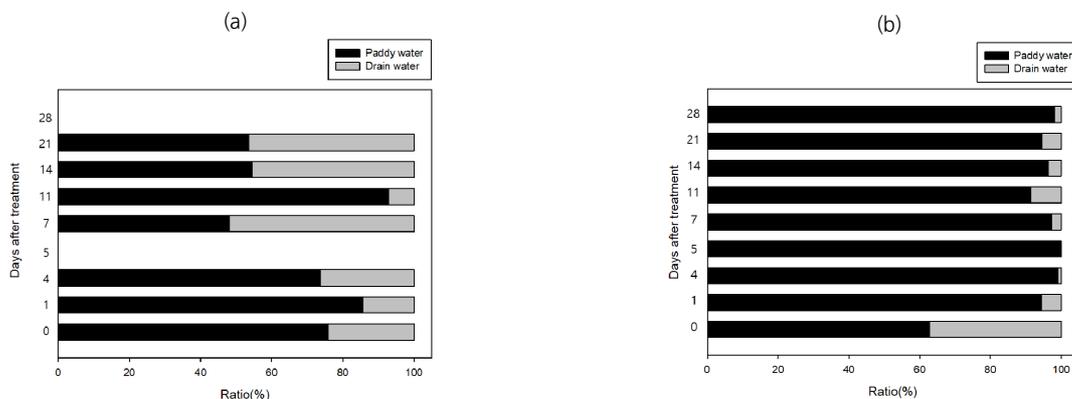


Fig. 5. Comparing the reduction rates due to dilution effects for A) iprobenfos and B) tricyclazole.

4. 결론

이번 연구에서는 iprobenfos와 tricyclazole의 논 토양에서 하천수로 유출 가능성을 평가하였다. 벼 재배환경 중 농약의 물리화학적 특성 중 토양 반감기, K_{oc} , solubility in water과 농약 제품의 제형에 따라 잔류양상이 다르게 나타났다. 강우에 의해서 논 토양과 논물의 농도변화는 iprobenfos는 토양에서는 증가하였고 논물에서는 감소하였으며, tricyclazole은 토양에서는 감소했고 논물에서는 증가하였다. 벼 재배환경에서 배수된 물의 초기 잔류농도는 iprobenfos 및 tricyclazole은 1,850, 307 $\mu\text{g/L}$ 로 검출되었고, 4일차 이후 두 농약 모두 99%이상 감소하였다. 시험농약 2종은 벼 재배환경에서 농도감소가 빠르기 때문에 논물의 배수 등 농업활동을 통한 하천수 유출 가능성 보다는 농약을 살포하는 과정에서 높은 농도의 농약 입자가 비산 등에 의해 유출될 가능성이 높을 것으로 판단된다. 이번 연구에서는 벼 재배환경의 논물의 배수지점과 배수된 물 시료 지점의 차이가 약 10 m정도로 iprobenfos 및 tricyclazole의 전체 시험기간 동안 희석효과로 인한 평균 잔류농약 저감율이 52%, 90%로 농약의 제형과 K_{oc} 등이 영향이 있는 것으로 나타났다. 농약의 보다 정확한 거동 및 하천수 유출 특성을 구명하기 위해 향후 다양한 제형, 기상조건 및 재배환경에서의 거동 연구를 통해 추가적인 데이터 확보가 필요가 있을 것으로 보인다.

Acknowledgement

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원의 연구비 지원으로 수행되었습니다(과제번호: PJ015944). 이에 감사드립니다.

References

- Masiá A, Campo J, Vázquez-Roig P, Blasco C, Picó Y. 2013. Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir stream Basin (Spain). *Journal of Hazardous Materials* 263(Part-1):95-104.
- Yun HC, Park JH, Cha KS, Youn JB, et al. 2009. Monitoring the residual pesticide levels of soil and water from the main agricultural area in Busan (II). *The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment* 19(1):72-80.
- Chen YL, Wu TC. 1978. Degradation of herbicide butachlor by soil microbes. *Korean Journal of Pesticide Science* 3:411-417.
- Nicholls PH. 1988. Factors influencing entry of pesticides into soil water. *Korean Journal of Pesticide Science* 22:123-137.
- Park BJ, Kim CS, Park KH, Park HJ. 2006. Distribution and mobility of herbicide 14C-molinate in a rice-paddy-soil lysimeter. *Korean Journal of Pesticide Science* 10(3):172-182.
- Park BJ, Lee JH. 2011. Pesticide residue monitoring and environmental exposure in paddy field soils and greenhouse soils. *Korean Journal of Pesticide Science* 15:134-139.
- Ccancapa A, Masiá A, Navarro-Ortega A, Picó Y, et al. 2016. Pesticides in the Ebro stream basin: occurrence and risk assessment. *Journal of Environmental Pollution* 211:414-424.
- Konstantinou IK, Hela DG, Albanis TA. 2006. The status of pesticide pollution in surface waters (streams and lakes) of Greece. Part. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution* 141(3):555-570.
- Kim CS, Lee HD, Ihm YB, Son K. 2017. Temporal patterns of pesticide residues in the Keum, Mangyung and Dongjin rivers in 2002. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 36(4):230-240.
- Kim CS, Lee HD, Son K, Lee EY, Oh JA. 2019. Occurrence of pesticide residues in Han river basin in 2012 and 2014. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 38(4):338-351.
- Hwang IS, Oh YJ, Kwon HY, Ro JH, et al. 2019. Monitoring of pesticide residues concerned in stream water. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 38(3):173-184.
- Shin CC, Lee SK, Roh JK. 1988. The changes of acute toxicity of pesticides depending on the exposure time to killifish, *Oryzias latipes*. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 7(2):124-129.
- KCPA. 2016. Using guideline of crop protection agents. Korea Crop Protection Association, Samjung Inc., Seoul.
- Li C, Chen Y, Huang L, Zhang Y, Cao N, Guo X, et al. 2023. Potential toxicity and dietary risk of tricyclazole to Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) in the rice-crab co-culture model. *Environmental Pollution* 316:120514.
- Hwang IY, Choi EJ, Roh JK. 1985. Evaluation for safety of tricyclazole (I). *Korean Journal of Environmental Agriculture* 4(1):1-5.
- Jung JH, Addison RF, Shim WJ. 2007. Characterization of cholinesterases in marbled sole, *Limanda yokohamae*, and their inhibition in vitro by the fungicide iprobenfos. *Marine Environmental Research* 63(5):471-478.
- Park BJ, Lee BM, Kim CS, Park KH, et al. 2013. Long-term monitoring of pesticide residues in arable soils in Korea. *Korean Journal of Pesticide Science* 17(4):283-292.
- Anastassiade M, Lehotay SJ, Štajnbaher D, Schenck FJ. 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International* 86:412 - 431.
- Sassman SA, Lee LS. 2005. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange. *Environmental Science & Technology* 39(19):7452-7459.
- Singh BK, Walker A. 2006. Microbial degradation of organophosphorus compounds. *FEMS Microbiology Reviews* 30(3):428-471.
- Park BJ, Choi JH, Lee BM, Im GJ, Kim CS, Park KH. 1998. Decomposition rate of iprobenfos, isoprothiolane, and diazinon by some environmental factors in aqueous systems. *The Korean Journal of Pesticide Science* 2(2):39-44.
- Schwarzenbach RP, Egli T, Hofstetter TB, von Gunten U, Wehrli B. 2010. *Global Water Pollution and Human Health. Annual Review of Environment and Resources* 35:109-136.

23. Morgan RPC, et al. 2005. Soil Erosion and Conservation. Blackwell Publishing.
24. Compant S, Duffy B, Nowak J, Clément C, Barka EA. 2005. Use of plant growth-promoting bacteria for biocontrol of plant diseases: Principles, mechanisms of action, and future prospects. *Applied and Environmental Microbiology* 71(9):4951-4959.
25. Beulke S, Brown CD. 2001. Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modelling. *Biology and Fertility of Soils* 33(6):558-564.
26. Bo H, Dong X, Li Z, Hu X, Reta G, Wei C, Su B. 2019. Impacts of Climate Change and Human Activities on Runoff Variation of the Intensive Phosphate Mined Huangbaihe River Basin, China. *Water* 11(10):2039. <https://doi.org/10.3390/w11102039>
27. Dalkmann P, Broszat M, Siebe C, Willaschek E, Sakinc T, Huebner J, et al. 2012. Accumulation of pharmaceuticals, Enterococcus, and resistance genes in soils irrigated with wastewater for zero to 100 years in central Mexico.
28. Kim CS, Lee BM, Ihm YB, Choi JH. 2002. Leaching potential of butachlor, ethoprophos, iprobenfos, isoprothiolane and procymidone in soils as affected by adsorption characteristics. *The Korean Journal of Pesticide Science* 6(4):309-319.
29. Wang J, Lan Y, Zhang H, Zhang Y, Wen S, Yao W, Deng J. 2018. Drift and deposition of pesticide applied by UAV on pineapple plants under different meteorological conditions. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* 11(6):5-12.
30. Potter TL, Gerstl Z, White PW, Cutts GS, Webster TM, Truman CC, et al. 2010. Fate and efficacy of metolachlor granular and emulsifiable concentrate formulations in a conservation tillage system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(19):10590-10596.
31. Kookana RS, Boxall AB, Reeves PT, Ashauer R, Beulke S, Chaudhry Q, et al. 2014. Nanopesticides: guiding principles for regulatory evaluation of environmental risks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62(19):4227-4240.
32. Prokop Z, Cupr P, Zlevorova-Zlamalíková V, Komárek J, Dusek L, Holoubek I. 2003. Mobility, bioavailability, and toxic effects of cadmium in soil samples. *Environmental Research* 91(2): 119-126.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Authors and Contribution Statement

Hyosub Lee

Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Ph.D., [ORCID[®] 0000-0002-7021-2514](https://orcid.org/0000-0002-7021-2514): Conceptualization, Data curation, Data analysis, Methodology, Visualization, Writing - original draft, Writing - review and editing, Funding acquisition, Project administration, Resources, Supervision, Validation, Visualization.

Geonhee Jung

Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Ph.D. Candidate, [ORCID[®] 0009-0006-1540-1383](https://orcid.org/0009-0006-1540-1383): Data analysis, Methodology, Sample pretreatment, Instrumental analysis

Hyanghee Kim

Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Technician, [ORCID[®] 0009-0001-2459-4160](https://orcid.org/0009-0001-2459-4160): Methodology, Sample pretreatment, Instrumental analysis

Juhyeon Min

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Ph.D. Candidate, [ORCID[®] 0000-0002-4657-8348](https://orcid.org/0000-0002-4657-8348): Methodology, Sample pretreatment

Taekkyum Kim

Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Ph.D.: Conceptualization, Data curation.