Establishment of analytical method of methiozolin and dissipation in golf course's green

Hyeong-Wook Jo¹ · Kyu-won Hwang¹ · Ki-Hwan Hwang² · Joon-Kwan Moon¹

Methiozolin의 분석법 개발 및 골프장 그린에서의 잔류소실특성

조형욱¹ · 황규원¹ · 황기환² · 문준관¹

Received: 29 August 2016 / Accepted: 31 August 2016 / Published Online: 31 December 2016
© The Korean Society for Applied Biological Chemistry 2016

Abstract Analytical methods for methiozolin in soil, water and turfgrass were established and dissipation patterns of methiozolin in soil and turfgrass were elucidated. Analysis was done using a high performance liquid chromatography with an ultra violet detector at the wavelength of 280 nm after extraction with acetone, liquid-liquid partition with dichloromethane, and a solid phase extraction purification. Limit of determination and Limit of quantitation were 1.0, 0.5, 1.0 ng, and 0.001, 0.1, 0.01 mg/kg for water, turfgrass, and soil, respectively. Recovery rates of methiozolin from soil, water, and turfgrass were ranged 87.5~111.3, 92.8~97.4, and 78.2~98.5 %, respectively. The turfgrass and soil samples were collected at 0, 1, 4, 7, 14, 30, 45, and 60 after spray on green area in golf course. Residues of methiozolin were not translocated to lower soil layer but detected only in turfgrasses and root area of turfgrass. Half-lives of methiozolin in turfgrass were 10.7 days and 8.8 days in soil from root area.

Keywords Golf course · Half-life · Herbicide · Methiozolin · Pesticide residue

Joon-Kwan Moon (✉)
E-mail: jkmoon@hknu.ac.kr

¹Department of plant life and environment sciences, Hankyong National University, 327 Jungang-ro, Ansong 17579, Republic of Korea

²Moghu Research Center Ltd., BVC 311, KRIBB, 125 Gwahak-ro, Yuseong, Daejeon 34141, 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.

서론

새포아풀(annual bluegrass, *Poa annua* L.)은 Poa속 식물에 포함되는 일년생 또는 월년생 화본과 잡초로서 켄터키블루그래스나 벤트그래스와 같이 한지형잔디의 환경적응 특성인 내한성, 내습성, 내음성, 내담압성 및 내예취성 등이 우수하여 페어웨이나 러프의 잔디로써도 매우 이용가치가 높다(Vargas와 Turgeon 2004). 그러나 낮은 생장 높이, 다종자성, 밝은 색, 친근성의 특징을 가지고 있어 잔디의 유용성과 경관미에 영향을 주고, 출수 및 개화기에 백색의 이삭을 형성하게 되면 잔디에 흰색이 부각되어 경관상 좋지 못하며, 그린의 경우 잔디밭 표면에 요철을 생성시켜 볼구름 방향에 악영향을 미치며(Kane과 Miller 2003; McCullough 등, 2005), 고온다습한 조건에 취약하여 하고현상에 약한 등의 단점이 있어 우리나라에서는 잡초로 간주하여 방제의 대상이다(Park 등, 2006; Park 등 2007).

골프그린중 새포아풀은 적절한 재배법과 paclobutrazol, fluprimsol 등과 같은 식물성장조절제를 사용하여 방제 관리할 수 있지만, 이러한 관리법은 잔디와 새포아풀의 경쟁관계에서 잔디에 유리하게 작용하게 하여 방제하기 때문에 선택성이 높지 않은 이러한 방제법으로는 완전방제가 힘들다. 또한, 식물성장조절제는 여러회에 걸친 다중방제가 필요하고 제초제 사용시 약제에 의해 잔디까지 고사하는 등의 약해 발생으로 방제에 어려움이 있기 때문에, 새포아풀로부터 그린을 보호하기 위하여 선택적인 방제가 가능한 약제가 필요하다(Park 등 2007; Brosnan 등, 2013a).

Methiozolin은 목우연구소에서 개발한 isoxazoline계의 제초제로 2010년 국내에서 새포아풀 방제용으로 잔디에 등록되었다. 이 농약은 125 g/ha의 농도로 새포아풀, crabgrass를 잔디, 켄터키 블루그래스, 버뮤다 그래스와는 선택적으로 발아전 및 생육기에 효과적으로 방제할 수 있다. 특히, 새포아풀에 대해 탁월한 선택적 방제효과를 보인다(Brosnan 등, 2013b; Koo 등, 2014).

현재까지 methiozolin의 작용기작은 정확히 알려져 있지 않지만 식물세포벽의 생합성을 저해하는 것으로 관찰되었고, 옥수수 뿌리에서 셀룰로스와 헤미셀룰로스 분획 합성을 저해하는 것으로 확인되었다. 그러나 다른 셀룰로스 합성 저해제, 미소관 저해제, very-long chain 지방산 합성저해제하고는 다른 작용기작을 보였다(Lee 등, 2007). Grossman등은 이화합물이 개구리밥(*Lemna paucicostata* L.)에서 산화적스트레스로부터 세포막보호 작용을 하는 plastoquinone과 tocopherol 합성과 관련있는 tyrosine aminotransferase 저해제일 가능성을 확인하였다(Grossman 등, 2012).

Methiozolin은 유사계통의 화합물 중 세계적으로 최초 상업화 사례인 독특한 물질로 화분과 잡초에 대한 높은 활성과 각종 작물에 안전성을 가지며, LD₅₀은 >2000 mg/kg b.w.로 낮은 급성 경구독성과 2000 mg/kg b.w. 이상의 NOAEL (No Observed-Adverse Effect Level) 값으로 낮은 만성독성, 환경동태 측면에서 신농약으로 갖추어야 할 유망한 특성을 두루 갖춘 농약이다(Koo 등, 2010).

농약은 골프장의 병해충 및 잡초방제를 통한 잔디보호와 주변 수림 및 경관 식물의 보호에 필수불가결한 자재로서, 골프장 잔디 사용등록 농약품목은 계속 증가하여 2014년 250품목으로서 2001년 90품목에 비해 약 3배 증가하였다. 또한 전국 골프장은 2014년말 기준 503개소로 1998년 120개소보다 419 % 증가하였으며 이에 따라 전국 골프장면적도 1만3천 ha ('98년)에서 2만 46,400 ha (2014년)로 357 % 증가하였다. 골프장 농약사용량은 해마다 증가하여 유효성분량 기준으로 2008년 112.6톤에서 2014년 159.3톤으로 141 % 증가하였다(http://sgis.nier.go.kr).

골프장에서 잡초방제를 목적으로 살포된 제초제는 식물체의 경엽부위로 흡수되어 약효를 나타내거나, 일부는 토양으로 유입되어 뿌리를 통해 식물체내로 흡수되어 약효를 나타내기도 하지만(Im 등, 2011; Brosnan 등, 2013b), 과다살포되는 경우 주변의 토양과 수계환경을 오염시킬 수 있으며 주위의 비표적 생물체에 위해를 나타낼 가능성이 있다.

따라서 환경부에서는 '골프장의 농약사용량 및 농약잔류량 검사 등에 관한 규정'에 따라 매년 반기마다 골프장의 맹·고독성농약의 사용여부와 골프장에 사용된 농약사용량 등을 체계적으로 조사하고 있다. 또한 토양, 잔디, 유출수 시료에 대해 매년 2회 이상 채취하여 맹독성 농약 13종, 기본항목 17종, 선택항목 10종 등 총 농약 잔류량 검사를 실시하고 있지만, 잔디에 사용등록된 농약의 항목과 상이한 면이 있다(MOE 2011).

본 연구에서는 잔디에 사용등록 되어있지만 토양, 잔디, 유출수에 대한 잔류 분석방법은 아직 보고되어 있지 않은 methiozolin을 대상으로 잔류분석법을 개발하고 골프장 그린에 살포된 약제의 잔디, 토양 중 잔류 소실특성을 구명하고자 하였다.

재료 및 방법

시약, 재료 및 기구

Methiozolin (99.9 %) 표준품은 목우연구소(Daejeon, Korea)에서 제공받아 사용하였다. Acetone, dichloromethane, n-hexane, ethyl acetate, acetonitrile은 High performance liquid chromatography (HPLC) 급(Brudick & Jackson Korea, Seoul, Korea)을 사용하였다. Silica, florisil, NH SPE 카트리지(Waters Korea, Seoul, Korea)는 1 g 용량을, sodium sulfate, sodium chloride는 Junsei Chemical (Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다. 시료 중 잔류농약의 추출을 위하여 JK-600 (Jeio Tech, Daejeon, Korea) Orbital shaker를 이용하였다. 시료 및 표준품의 중량은 AND HM-200 또는 AND HF-300GD 저울로 칭량하였고, N-1110-S (EYELA, Tokyo, Japan) 감압회전농축기와 Hurricane-Lite (Chongmin Tech, Seoul, Korea) 농축기를 사용하여 용매를 제거하였다.

표준검량선 작성 Methiozolin 표준품 (99.9 %) 10.0 mg을 100 mL의 acetonitrile에 녹여 100 µg/mL 표준용액을 제조하였다. 이 표준용액을 acetonitrile로 희석하여 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 µg/mL 분석용 표준용액을 조제하였다. 이 표준용액들을 일정량 HPLC에 주입하여 얻어진 피크의 면적을 기준으로 표준검량선을 작성하고, 신호 대 잡음비가 3 정도인 농도를 최소검출량으로, 10 이상인 농도를 정량한계로 설정하였다(Lee 등, 2013).

표준검량선 작성

표준검량선 작성 Methiozolin 표준품 (99.9 %) 10.0 mg을 100 mL의 acetonitrile에 녹여 100 µg/mL 표준용액을 제조하였다. 이 표준용액을 acetonitrile로 희석하여 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 µg/mL 분석용 표준용액을 조제하였다. 이 표준용액들을 일정량 HPLC에 주입하여 얻어진 피크의 면적을 기준으로 표준검량선을 작성하고, 신호 대 잡음비가 3 정도인 농도를 최소검출량으로, 10 이상인 농도를 정량한계로 설정하였다(Lee 등, 2013).

분석방법 확립

최대흡광파장설정 HPLC-DAD에 10 mg/L 표준용액 20 µL를 주입하여 얻어진 흡광스펙트럼을 확인하여 최대 흡광파장을 설정하였다.

액액분배조건 확립

증류수 100 mL에 포화식염수 10 mL를 첨가한 후, 10 mg/L 농도의 표준용액 1 mL를 첨가한 뒤, n-hexane, dichloromethane, ethyl acetate 세가지 용매 각각 100 mL로 2회 분배하고, 유기용매 층을 무수황산나트륨을 통과시켜 물을 제거하였다. 유기용매를 감압농축기를 이용하여 제거한 후 acetonitrile 4 mL로 재용해하여 HPLC로 분석하였다.

정제조건 확립

정제조건 확인은 florisil, silica 두 종류의 SPE를 이용하였으며, 각각 1 g씩 충전된 6 mL용 카트리지를 사용하였다. n-hexane 5 mL로 SPE 카트리지를 활성화시킨 후, n-hexane에 조제된 10 mg/L 수준의 표준용액 1 mL를 적하하고 n-hexane 5 mL로 흘려보냈다. 그 후 차례로 5, 10, 20, 30, 40, 50 % acetone/n-hexane (v/v) 10 mL를 이용하여 용출시켰다. 용출시킨 용액을 질소기류 하에 농축하고 acetonitrile 4 mL로 재용해하여 HPLC로 분석하였다.

회수율시험

유출수 증류수 100 mL에 0.01과 0.05 mg/L 수준으로 methiozolin을 첨가하고 포화식염수 10 mL를 가한 후 dichloromethane 100 mL로 2회 분배추출 하였다. 유기용매층을 무수황산나트륨을 통과시킨 후, 감압농축하고 농축한 잔여물을 n-hexane 4 mL로 재용해한 뒤, n-hexane 5 mL로 활성화시킨 silica SPE에 적하하여 n-hexane 5 mL로 씻어냈다. 흡착된 methiozolin은 acetone/n-hexane (5/95, v/v) 혼합용액 10 mL를 이용하여 용출시켰다. 용출시킨 용액을 질소기류 하에 농축시키고 acetonitrile

4 mL로 재용해하여 HPLC로 분석하였다.

토양

무처리 시료 20 g에 0.1 mg/kg과 0.5 mg/kg 수준으로 methiozolin을 가하고 용매가 휘발될 때까지 기다린 후 acetone 100 mL를 가하여 1시간 동안 진탕추출하여, 감압여과하고 잔사를 acetone 50 mL로 씻어 합하였다. acetone을 감압농축하여 제거한 추출액에 물 100 mL와 포화식염수 10 mL를 가하고 dichloromethane 100 mL로 2회 분배추출 하였다. 유기용매층을 무수황산나트륨을 통과시킨 후, 감압농축하고 잔여물을 n-hexane 4 mL로 재용해한 뒤, n-hexane 5 mL로 활성화시킨 silica SPE에 적하하여 n-hexane 5 mL로 씻어버렸다. 흡착된 methiozolin은 acetone/n-hexane (5/95, v/v) 혼합용액 10 mL를 이용하여 용출시켰다. 용출시킨 용액을 질소기류 하에 농축시키고 acetonitrile 4 mL로 재용해하여 HPLC로 분석하였다.

잔디

무처리 잔디 시료 1 g에 2.0 mg/kg과 5.0 mg/kg 수준으로 methiozolin을 가하고 용매가 휘발될 때까지 기다린 후 acetone 50 mL를 가하여 1시간 동안 진탕추출하였다. 추출액을 감압여과하고 잔사를 acetone 20 mL로 씻어 합하였다. acetone을 감압농축하여 제거한 추출액에 물 100 mL와 포화식염수 10 mL를 가하고 dichloromethane 70 mL로 2회 분배추출 하였다. 유기용매층을 무수황산나트륨을 통과시킨 후, 감압농축하고 농축 한 잔여물을 n-hexane 2 mL로 재용해한 뒤, n-hexane 5 mL로 활성화시킨 florisil SPE에 적하하여 n-hexane 5 mL로 씻어버렸다. 흡착된 methiozolin은 acetone/n-hexane (10/90, v/v) 혼합용액 10 mL를 이용하여 용출시켰다. 용출시킨 용액을 질소기류 하에 농축시키고 acetonitrile 1 mL로 재용해하여 HPLC로 분석하였다.

잔디근권 토양

무처리 시료 10 g에 0.2 mg/kg과 1.0 mg/kg 수준으로 표준용액을 가한 후 용매가 휘발될 때까지 기다린 후 acetone 100 mL를 가하여 1시간 동안 진탕추출하고 감압여과 하였다. 잔사를 acetone 50 mL로 씻어 합하고 감압농축하여 acetone을 제거한 추출액에 물 100 mL와 포화식염수 10 mL를 가하고 dichloromethane 100 mL로 2회 분배추출 하였다. 유기용매층을 무수황산나트륨을 통과시킨 후, 감압농축하고 잔여물을 n-hexane 4 mL로 재용해한 뒤, n-hexane 5 mL로 활성화시킨 silica SPE에 적하하여 n-hexane 5 mL로 씻어버렸다. 흡착된 methiozolin은 acetone/n-hexane (10/90, v/v) 혼합용액 10 mL를 이용하여 용출시켰다. 용출시킨 용액을 질소기류 하에 농축시키고 acetonitrile 2 mL로 재용해하여 HPLC로 분석하였다.

기기분석조건

토양 및 유실수 중 methiozolin 분석을 위하여 phenomenex kinetex C18 (250×4.6 mm, 5 μm) 컬럼과 DAD (Diode Array Detector)가 장착된 HPLC (HP 1100 series, Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였다. 이동상은 0.1 % acetic acid를 각각 함유한 물과 acetonitrile의 30:70 (v/v) 혼합용액을 0.8 mL/min의 속도로 흘려주었고, 시료주입량은 20 μL이었다. 검출기의 검출파장은 280 nm이며, 위의 분석조건에서 methiozolin의

머무름 시간은 8.49분이었다.

잔디 중 methiozolin은 HPLC (UFXR, Shimadzu, Kyoto, Japan)을 이용하여 분석하였고, SPP column C18 (100×4.6 mm, 2.6 μm)에 이동상으로 0.1% acetic acid를 각각 함유한 물과 acetonitrile의 30:70 (v/v) 혼합용액을 1.0 mL/min의 유속으로 흘려주었다. 시료주입량은 5 μL이었으며 검출 파장은 280 nm이며, 이 분석조건에서 methiozolin의 머무름 시간은 1.35 min이었다.

잔디 근권 토양중 잔류량은 phenomenex Kinetex C18 (250×4.6 mm, 5 μm)컬럼과 PDA (Diode Array Detector)가 장착된 HPLC (UFXR, Shimadzu)를 사용하였다. 이동상은 0.1 % acetic acid를 각각 함유한 물(A)과 acetonitrile(B)의 농도구배 혼합용액을 초기 40 % B (0-2분)에서 21분까지 B의 함량을 80 %까지 증가시킨 후 5분간 유지하며 1.0 mL/min의 속도로 흘려주었고, 시료주입량은 5 μL이었다. 검출기의 검출파장은 280 nm이며, 위의 분석조건에서 methiozolin의 머무름 시간은 16.78 분이었다.

포장실험 및 잔류분석

포장실험은 경기도 안성시에 위치한 골프장에서 실행하였으며, 약제는 포아박사 (한국삼공, methiozolin EC, 20 %)를 사용하였다. 약제 살포는 2×5 m의 면적에 1 kg a.i./ha 약량으로 압축식 분무기를 이용하여 살포하였고, 홀커터를 이용하여 20 cm 깊이 까지 잔디와 토양시료를 채취하였다. 약제를 살포한 날을 포함하여 0, 1, 4, 7, 14, 30, 45, 60일차별로 시료를 채취하여 P.E 비닐에 담아 시료의 구조가 쓰러지지 않도록 운송한 뒤, 하루 동안 냉동시켜 지면으로부터 잔디(A), 잔디 뿌리부근(A-1), 유기층(B), 5 cm (C), 10 cm (D), 15 cm (E)씩 분리하여 음건하여 사용하였다. 잔디시료는 드라이아이스를 이용하여 고속마쇄한 뒤 분석시료로 사용하였다. 잔류분석은 위의 회수율 시험과 동일한 방법으로 실시하였다.

잔류소실 양상 및 반감기

Methiozolin의 잔류 감소는 Sigma Plot 프로그램을 이용하여 아래의 일차함수모델에 적용하였다.

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt$$

여기에서 C_t 는 일정시간 후의 잔류량, C_0 는 최초잔류량, k 는 속도상수, t 시간을 의미한다.

반감기는 $\ln 2/k$ 의 값으로 계산되며 0.693/k와 같다.

결과 및 고찰

최적 검출파장 설정

HPLC-DAD를 이용하여 흡광스펙트럼을 확인한 결과 최대흡광도를 보이는 파장은 280 nm로 확인되어 향후 실험에 280 nm를 사용하였다.

분배조건 확립

세가지 용매 100 mL로 2회 액액분배시 n-hexane은 71.86±24.28

Fig. 1 HPLC chromatograms of methiozolin from turfgrass A; control, B; recovery (5 mg/kg)

Table 1 Recoveries of methiozolin residue from different matrix

Matrix	Fortified Level (mg/kg)	Average±SD	LOD (ng)	LOQ (mg/kg)
Water	0.01	95.3±2.3	1.0	0.001
	0.05	93.8±0.6		
A Grass	1.0	86.6±10.6	0.5	0.1
	5.0	87.1±2.8		
A-1 Rhizome	0.2	97.9±12.2	1.0	0.02
	1.0	75.7±3.3		
B	0.1	97.9±2.4	1.0	0.01
	0.5	100.0±3.7		
C	0.1	99.8±8.9		
	0.5	88.7±2.5		
D	0.1	104.6±5.8		
	0.5	95.3±2.8		
E	0.1	102.4±3.8		
	0.5	99.5±1.4		

%, dichloromethane은 102.88±0.46 %, ethyl acetate는 103.74±1.15 %의 회수율을 보였다. 세가지 용매 중 dichloromethane으로 분배시 높은 회수율과 낮은 편차를 보였으므로 분배 용매로 선정하였다.

정제조건 확립

Silica와 florisil SPE를 이용하여 정제조건확인 시험을 수행한 결과 silica에서는 5 % acetone/n-hexane 분획에서만 98.25±0.80 % 용출되었고, florisil SPE에서는 n-hexane 10 mL 분획과 5 % acetone/n-hexane에 모두 용출되어 전체 회수율은 96.28±1.40 %로 양호하였다. 두 충전제 중 동일한 분획에 용출되며 회수율이 높고 편차가 적은 silica를 정제흡착제로 선정하였다.

회수율시험

토양 회수율시험은 토층별(B-E)로 시험하였다. 크로마토그램상에 방해피크는 없었으며 10 limit of quantitation (LOQ)와 50 LOQ 시험결과 회수율은 86.9~111.3%, 표준편차는 1.4~8.9% 었

Table 2 Analysis table for methiozolin residue on turfgrass and root zone soil

DAT (day)	Residue (mg/kg, average ± SD)	
	turfgrass	Rhizome
0	22.24±0.65	1.02±0.07
1	10.12±0.80	0.78±0.10
4	8.32±0.54	0.53±0.05
7	7.32±0.74	0.25±0.02
14	5.24±0.09	0.15±0.01
30	1.58±0.18	0.09±0.00
45	0.57±0.04	0.02±0.00
60	0.34±0.03	< 0.02

Fig. 2 Dissipation curve of methiozolin on turfgrass and root zone soils

다. 유출수의 경우 10 LOQ와 50 LOQ 시험결과 회수율은 92.8~97.4%, 표준편차는 0.6~2.3%로 기준을 만족하였다. 잔디 회수율 시험결과 크로마토그램상에 방해피크는 없었으며(Fig. 1), 10LOQ와 50LOQ 수준에서 회수율은 78.2~98.5%, 표준편차는 2.8~10.6% 었으며, 잔디근권 토양중에서 methiozolin 분석은 크

로마토그램상에 방해피크는 없었고 10LOQ와 50LOQ 시험결과 회수율은 72.7~108.3%, 표준편차는 3.3~12.2%로 모두 잔류농약 분석법 기준을 만족하였다(Korea Food & Drug Administration 2015) (Table 1).

잔디 중 잔류량 변화

약제 처리 후 0, 1, 4, 7, 14, 30, 45, 60일차 잔디시료에서는 0일차 22.24 ± 0.65 mg/kg의 methiozolin이 검출되었고, 7일차에는 7.32 ± 0.74 , 60일차에는 0.34 ± 0.03 mg/kg으로 감소하였다. 잔류감소식은 $\ln Ct = 2.551 - 0.064t$ 으로 반감기는 10.8일이었다(Table 2, Fig. 2).

잔디근권 토양에서는 0일차 1.02 ± 0.07 mg/kg에서, 7일차에는 0.25 ± 0.02 , 60일차에는 <0.02 mg/kg으로 감소하였다. 잔류감소식은 $\ln Ct = -0.361 - 0.078t$ 으로 반감기는 8.9일이었다(Table 2, Fig. 2).

토양 중 잔류량 변화

0, 1, 4, 7, 14, 30, 45, 60일차 순으로 토양시료를 채취하여 유기층(B)부터 모두 4단계의 층(C, D, E, F)으로 나누어 분석한 결과 토양층에서 methiozolin 잔류량은 검출되지 않았다.

임 등(2011)은 동위원소 표지된 methiozolin은 경엽처리시 주 위엽으로의 이행량은 적었으며, 뿌리 처리시는 흡수량의 27 %가 경엽주로 이동되는 경향을 보여 주로 물관부를 통해 식물체 내로 흡수이행됨을 확인하였다. 또한 Flessner 등(2013; 2015)은 토양처리된 methiozolin의 24 % 정도가 뿌리를 통하여 흡수되며, 낮은 수용해도와 높은 $\log K_{ow}$ (3.9) 값으로 인해 토양이동성은 제한되어 있음을 보고하며 용탈에 의한 이동은 작을 것을 제안하였다. 본 연구에서 잔디에 경엽처리된 methiozolin은 잔디와 뿌리근권에서만 검출이 되었고, 토양층에서는 검출되지 않아 앞의 연구와 동일한 결과를 나타내었다.

Benzyl 고리와 isoxazole 고리에 각각 표지된 methiozolin의 호기토양 중의 대사시험에서 30일후 잔류 methiozolin은 각각 37.5, 34.7%로 반감기는 20일 이하로 보고되어 본 시험에서 계산된 반감기보다 길었다(Hwang 등, 2013). 기존 시험은 토양만을 이용한 시험으로 잔디로의 흡수이행과 토양 중 분해를 고려하면 본 시험의 결과와 유사한 결과를 나타내었다.

결론으로 methiozolin은 토양층으로 이동되지 않는 경향을 보였고, 잔디와 잔디근권에 존재하며 반감기는 잔디 중 11일, 잔디 근권중 토양에서는 9일로 감소하는 것으로 확인되었다.

초 록

Methiozolin의 토양, 유출수, 잔디 중 잔류 분석법 확립 및 토양과 그린잔디에서 잔류량 감소현상을 연구하였다. 잔류량은 acetone으로 추출 후, dichloromethane으로 분배하고, SPE를 이용하여 정제하여 자외선 검출기가 부착된 HPLC로 280 nm에서 검출하였다. 최소검출량과 정량한계는 유출수, 잔디, 토양에서 각각 1.0, 0.5, 1.0 ng과 0.001, 0.1, 0.01 mg/kg이었다. 분석법의 회수율은 유출수, 잔디, 토양에서 각각 87.5~111.3, 92.8~97.4, 78.2~98.5 %로 methiozolin 잔류분석에 적합하였다. 골프코스 그린에 약제 처리 후 0, 1, 4, 7, 14, 30, 45, 60일차에

토양과 잔디시료를 채취하여 분석한 결과, methiozolin 잔류량은 하부 토양으로 이동현상이 관찰되지 않았고, 잔디와 잔디 근권토양에 존재하였다. 잔디와 토양 중 반감기는 각각 10.7일과 8.8일로 확인되었다.

Keywords 골프장 · 메티오졸린 · 반감기 · 잔류농약 · 제초제

감사의 글 본 연구는 한경대학교 2013년도 학술연구조성비의 지원에 의한 것임

References

- Brosnan JT, Calvache S, Breeden GK, Sorochan JC (2013a) Rooting depth, soil type, and application rate effects on creeping bentgrass injury with amicarbazone and methiozolin. *Crop Sci* 53:655–659
- Brosnan JT, Henry GM, Breeden GK, Cooper T, Serensits TJ (2013b) Methiozolin efficacy for annual bluegrass control sand- and soil based creeping bentgrass putting green. *Weed Technol* 27:310–316
- Flessner ML, Wehtje GR, McElroy JS (2013) Methiozolin sorption and translocation in annual bluegrass (*Poa annua*). *Weed Sci* 61:201–208
- Flessner ML, Wehtje GR, McElroy JS, Howe JA (2015) Methiozolin sorption and mobility in sand based root zones. *Pest Manag Sci* 71:1133–1140
- Grossman K, Hutzler J, Tresch S, Christiansen N, Looser R, Erhardt (2012) On the mode of action of the herbicide cimethylin and 5-benzylloxymethyl-1,2-isoxazolines: Putative inhibitors of plant tyrosinase aminotransferase. *Pest Manag Sci* 68:482–489
- Hwang KH, Lim JS, Kim SH, Chang HR, Kim K, Koo SJ, Kim JH (2013) Soil metabolism of [¹⁴C]methiozolin under aerobic and anaerobic flooded conditions. *J Agric Food Chem* 61: 6799–6805
- Im JS, Hwang KH, Jeon MS, Koo SJ (2011) Absorption of methiozolin in annual bluegrass and barnyardgrass. In: Abstracts of the Proceeding of 2011 annual meeting on the Korean society of pesticide science, Wonju, 3–4 November 2011
- Kane R, Miller L (2003) Field test plant growth regulators and wetting agents for annual bluegrass seedhead suppression. *USGA Green Section Record* 41: 721–726
- Koo SJ, Hwang KH, Jeon MS, Kim SH, Lim JS, Lee DG, Chung GH, Ko YK, Ryu JW, Koo DW, Woo JJ (2010) Development of the new turf herbicide methiozolin. *Korean J Weed Science* 30: 323–329
- Koo SJ, Hwang KH, Jeon MS, Kim SH, Lim JS, Lee DK, Cho NG (2014) Methiozolin [5-(2,6-difluorobenzyl)oxymethyl-5-methyl-3,3(3-methylthio phen-2-yl)-1,2-isoxazolin], a new annual bluegrass (*Poa annua* L.) herbicide for turfgrasses. *Pest Manage Sci* 70: 156–162
- Korea Food & Drug Administration (2015), Practical manual for pesticide residue analysis in food code. 11-1470550-000004-14, http://www.nifds.go.kr/nifds/03_info/info08.jsp?mode=view&article_no=2749&pager.offset=0&board_no=118, Accessed 15 August 2009
- Lee HR, Riu MJ, Kim EH, Moon JK, Choi H, Do JA, Oh JH, Kwon KS, Lee YD, Kim JH (2013) A single residue method for the determination of chlorpropham in representative crops using high performance liquid chromatography. *J Korean Soc Appl Biol Chem* 56: 181–186
- Lee JN, Koo SJ, Hwang KH, Hwang IT, Jeon DJ, Kim HR (2007) Mode of action of a new isoxazoline compound. In: Abstract of the Proceedings of the 21st Asian Pacific Weed Science Society Conference, Colombo, Sri Lanka, 2–6 October 2007
- McCullough PE, Hart SE, Lycan DW (2005) Plant growth regulator regimens reduce *Poa annua* populations in creeping bentgrass. *Appl Turf Sci*. doi:10.1094/ATS-2005-0304-01-RS
- MOE (2011) Act on water quality and conservation of water ecosystem. <http://law.go.kr/lslInfoP.do?lsiSeq=59647#0000>. Accessed 20 June 2016
- Park NI, Lee IY, Park JE, Kim HJ, Chun JC (2006) Control of annual bluegrass (*Poa annua* L.) by bispyribac sodium. *Korean J Truifgrass*

Science 20:157–165

Park NI, Lee IY, Park JE, Kim HJ, Chun JC, Ogasawara M (2007) Herbicidal efficacy of bispyribac sodium combined with other herbicides for annual bluegrass (*Poa annua* L.) suppression. Korean J Trufgrass

Science 21:39–49

Vargas JM, Turgeon AJ (2004) Physiology, culture, and control of annual bluegrass. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey