

湛水土壤에 表面處理한 C-14標識 carbofuran의 水稻體 및 土壤에서의 去就

朴 昌 奎*·吳 世 瀉*
(1986. 11. 24 접수)

Fate of C-14 labelled carbofuran in paddy plants and soil

Chang Kyu Park and Sae-ryang Oh

Abstract

To study fate of carbofuran in paddy system, C-14 labelled carbofuran was applied to paddy water containing rice seedlings and time course study was made on the distribution, metabolism and chemical transformation of the systemic insecticide. Carbofuran was readily absorbed by plant root and translocated to shoots where most of the radioactivities were confined to leaf tips. The fact that gradual increases in radioactivities of both aqueous phase extracts and non-extractable fractions of plants (shoots and root) increased with incubation is taken as an evidence that reactions (phase I and II) proceed in rice plants. Carbofuran and its five metabolites were all detected by TLC in organic phase extracts of paddy plants or soil. Evidence was put forward that carbofuran and its five metabolites were all identified as aglycones of conjugates. 7-benzofuranol and 3-hydroxycarbofuran were the most abundant aglycones. Soil microbes appears to have little effects on the metabolism of carbofuran. They increased radioactivity of non-extractable fraction and reduced that of organic phase extracts of paddy soil.

I. 緒 論

Carbofuran(2, 3-dihydro-2, 2-dimethyl benzofuran-7-yl methyl carbamate)은 美國의 FMC Corp.에서 開發한 카바메이트系 浸透性 殺虫劑로서 FMC Corp.는 商標名 Furadan®으로, Bayer A.G.에서는 Curaterr®로 生産하고 있다. Carbofuran은 融點 150~152°C, 蒸氣壓 2×10^{-5} mmHg(33°C), 比重 1.180의 白色結晶으로, 물에 대한 溶解度는 320~700ppm(25°C)이며 rat에 대한 急性經口毒性和 漁毒性은 强하나, 哺

乳動物에 대한 急性經皮毒性은 弱한 편이다.⁽²⁹⁾

國內에서 carbofuran은 粒劑(3%)로 登錄, 1975년부터 使用하고 있으며⁽³³⁾ 1985年 農藥年報에는 有效成分含量 基準으로 326%, 粒劑製品으로 10,900%를 使用하였다.⁽³⁴⁾ Carbofuran은 水稻의 二化螟虫, 멸구類等 外에도 各種 菜蔬와 土壤害虫 防除에도 使用하여 適用害虫 및 處理地域이 매우 廣範한 特徵이 있다.⁽³⁵⁾

土壤에 處理한 carbofuran은 뿌리를 通하여 植物體 內로 비교적 빠르게 吸收移行되며 生化學的 轉換으로 여러가지 代謝物을 生成한다.^(2,7,15) 代謝物의 一部는 植物體 成分과 conjugates를 形成, 殘留하며,^(2,7) car-

* 서울大學校 農科大學 農化學科 (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Seoul National University, Suwon, Korea 170)

bofuran은 蒸散에 의해 消失되기도 한다.^(1,6) 植物體 內에서 carbofuran의 主要 代謝經路는 furan核의 酸化 로^(11,24) 3-hydroxycarbofuran과 3-ketocarbofuran이 代謝物로 確認되었다.^(1,2,7,21,23,26,30) 上記 化合物 外에 carbofuran의 加水分解 反應은 7-benzofuranol, 3-hydroxybenzofuranol 및 3-ketobenzofuranol 등 多様한 phenol類 代謝物들을 生成한다.^(20,22) 反應性 作用基를 保有하는 carbofuran의 代謝物들은 糖類等과 conjugates를 形成하며^(4,23,26) 特히 加水分解로 生成된 上記 phenol類는 糖類와의 conjugate 形態로 많이 發見되고 있다.^(15,20,22) Carbofuran의 代謝過程에서 conjugation 과 關聯하여 Frear⁽¹³⁾은 carbofuran의 代謝物이 uridine diphosphate(UDP)-glucosyltransferase에 의해 glucose와 反應, 水溶性 O-glucoside conjugates를 形成한다고 하였으며, Smith⁽²⁵⁾는 glucoside conjugation은 同一酵素에 의해 β-glucosidic linkage가 反復形成, 不溶性의 安定된 polyglucoside conjugates로 體內成分化된다고 報告하였다. 植物體에 비해 昆虫과 哺乳動物等の 體內에서 carbofuran의 代謝는 빠르게 進行되며⁽²⁰⁾ 生成된 一次 代謝物들은 多様な 體內構成物質과 conjugates를 形成하여 體外로 排泄된다고 報告되었다.^(6,9,12)

土壤에서 carbofuran은 揮發, 溶脫, 吸着 및 pH, 水分, 有機物含量等 土壤의 理化學的 特性和 微生物에 의해 轉換過程을 거쳐 消失되나 여러 環境因子에 따라 carbofuran의 土壤中 去就는 상당히 差異가 있다고 報告되었다.^(3,7,31) 土壤中에서 carbofuran의 主要 轉換物質은 3-hydroxycarbofuran, 3-ketocarbofuran 및 7-benzofuranol 등이며^(3,10,27) 轉換速度는 一般的으로 有機物이 많은 土壤에서 緩慢하게, pH가 높은 土壤과 湛水土壤에서 빠르게 일어난는 傾向이 있다.^(8,27) Venkateswarlu 등⁽²⁷⁾은 湛水土壤에서 pH가 上昇되고 嫌氣性 微生物이 增加되어 carbofuran의 分解가 促進된다고 하였으며 William⁽²⁸⁾ 등은 分解에 關與하는 微生物이 Actinomycetes이며 이들의 分解作用으로 CO₂가 遊離된다고 하였고, 이 때 微生物의 活動에는 溫度가 主要要因으로 作用한다고 報告하였다. 土壤에서 carbofuran은 土性, 水分, 微生物 等の 影響을 받아 bound residue 形態로 蓄積된다.^(7,18) Carbofuran, 이의 轉換物質은 다음과 같다.

- carbofuran: 2, 3-dihydro-2, 2-dimethyl benzofuran-7-yl methyl carbamate
- 3-hydroxycarbofuran: 2, 3-dihydro-2, 2 dimethyl-3-hydroxy benzofuran-7-yl methyl carbamate
- 3-ketocarbofuran: 2, 3-dihydro-2, 2-dimethyl-3-ketobenzofuran-7-yl methylcarbamate
- 7-benzofuranol: 2, 3-dihydro-2, 2-dimethyl-7-ben-

zofuranol

- 3-hydroxybenzofuranol: 2, 3-dihydro-2, 2-dimethyl-3-hydroxy-7-benzofuranol
- 3-ketobenzofuranol: 2, 3-dihydro-2, 2-dimethyl-3-keto-7-benzofuranol

國內의 主要 水稻用 殺虫劑인 carbofuran의 農業環境에서의 去就에 관한 研究는 많지 않다.^(31,32) 本 研究에서는 湛水狀態의 土壤에 C-14 標識 carbofuran을 處理하고 土壤에서의 化學的 轉換과 水稻體內에서 生成된 代謝物을 經時的으로 調査하여 害虫防除과 carbofuran의 環境效果 究明에 必要한 資料를 얻고자 한다.

II. 材料 및 方法

1. 材料

가. 標識 carbofuran

本 實驗에서 使用한 C-14標識 化合物은 furan核 (3-¹⁴C) carbofuran으로 農藥研究所에서 分讓받았으며 specific activity는 12.6mCi/mmole였다. 放射化學的 純度는 TLC radioscanner로 確認하였고 使用時 acetone으로 0.4μCi/ml 되게 稀釋하고 0.5ml(4.36×10⁵ dpm)를 處理하였다.

나. 試藥

- toluene: J. T. Eaker(HPLC用)
- triton X-100: Merck Co. G.R.
- β-phenylethylamine: Sigma Co. ACS grade.
- 2, 5-diphenyloxazole(PPO): Beckman
- 1, 4-bis[4-methyl-(5-phenyloxazolyl)]benzene (DMPOPOP): Beckman
- Amberlite XAD-4: Rohm and Haas
- Technical Furadan: FMC Corp.(製鐵化學에서 分讓)
- carbofuran standard: FMC Corp. (農藥研究所에서 分讓)
- 3-hydroxycarbofuran: FMC Corp. (農藥研究所에서 分讓)
- 3-ketocarbofuran: FMC Corp.(農藥研究所에서 分讓)
- p-nitrobenzene diazonium fluoroborate: Eastman Kodak Co.
- cellulase (from *Trichoderma viride*): 太平洋化學에서 分讓
- silica gel(TLC): Kieselgel G 60, Merck Co.
- scintillator solution 1: PPO 5.0g, DMPOPOP 100 mg을 1l의 toluene에 溶解
- scintillator solution 2: PPO 5.0g, DMPOPOP 100 mg을 1l의 toluene-tritonX-100 (3 : 1, V/V)에

Table 1. Physical and chemical properties of soil

pH (1 : 1 H ₂ O)	Moisture (%)	CEC (meq/100g)	O.M.(%)
5.3	4.5	12.2	3.3

溶解

scintillator solution 3: PPO 5.0g, DMPOPOP 100 mg을 1l의 toluene-methanol-β-phenylethylamine(5:3:3, V/V)에 溶解

X-ray film: Agfa Gevaert

다. 供試土壤

供試土壤은 서울大學校 農科大學內 實驗農場의 畚土壤을 使用하였으며, 本 實驗前에 施肥하였다(N: 5kg, P: 3kg, K: 5kg/10a) 供試土壤의 物理化學的 特性은 Table 1과 같다.

라. 使用器機

liquid scintillation counter: Beckman Co. LS 100C

TLC radioscanner: Berthold Co.

microfurnace: Fisher Co.

2. 方 法

가. 供試水稻

土壤 50g을 試驗管(22×150mm)에 넣고 蒸溜水를 채

운뒤, 3개의 병씨(供試品種; 秋晴)를 심고 22~30°C의 室內에서 15日間 栽培한 후 均一하게 자란 것을 供試 水稻로 하였다.

나. C-14標識 carbofuran의 處理

C-14標識 carbofuran溶液 0.5ml(4.36×10⁶dpm)을 水稻에 湛水處理한 다음, 裝置(Fig. 1) 內에서 各各 0.1, 1, 3, 5, 9, 15 및 24日間 恒溫處理하였다. 恒溫處理 期間中에 空氣는 30ml/min로 供給하였다.

다. 水稻體 및 土壤의 抽出 및 轉換物質의 分離

恒溫處理가 끝난 후, 水稻體는 土壤表面으로부터 약 0.5cm 上部를 切斷하여 줄기를 얻었고 묻어있는 土壤을 떨어내어 뿌리와 土壤試料를 얻었다. 水稻體 줄기, 뿌리 및 土壤은 Sonobe 等⁽²⁶⁾의 方法을 약간 變更하여 C-14標識 carbofuran 및 이의 轉換物質을 抽出, TLC로 分離하였다.

라. 一般土壤과 殺菌土壤의 C-14標識 carbofuran의 處理

土壤에서 微生物에 依한 carbofuran의 轉換을 調査하기 위해 110°C에서 12時間동안 殺菌한 土壤과 一般土壤 50g에 C-14標識 carbofuran 溶液 0.5ml(4.36×10⁶dpm)를 處理하고 各各 3.1, 10, 31 및 100日間 22~30°C에 恒溫處理한 다음, 上記方法에 準하여 C-14標識 carbofuran 및 이의 轉換物質을 抽出, 分離하였다.

다. 揮發成分⁽⁶⁾ 및 ¹⁴CO₂⁽¹⁴⁾捕集

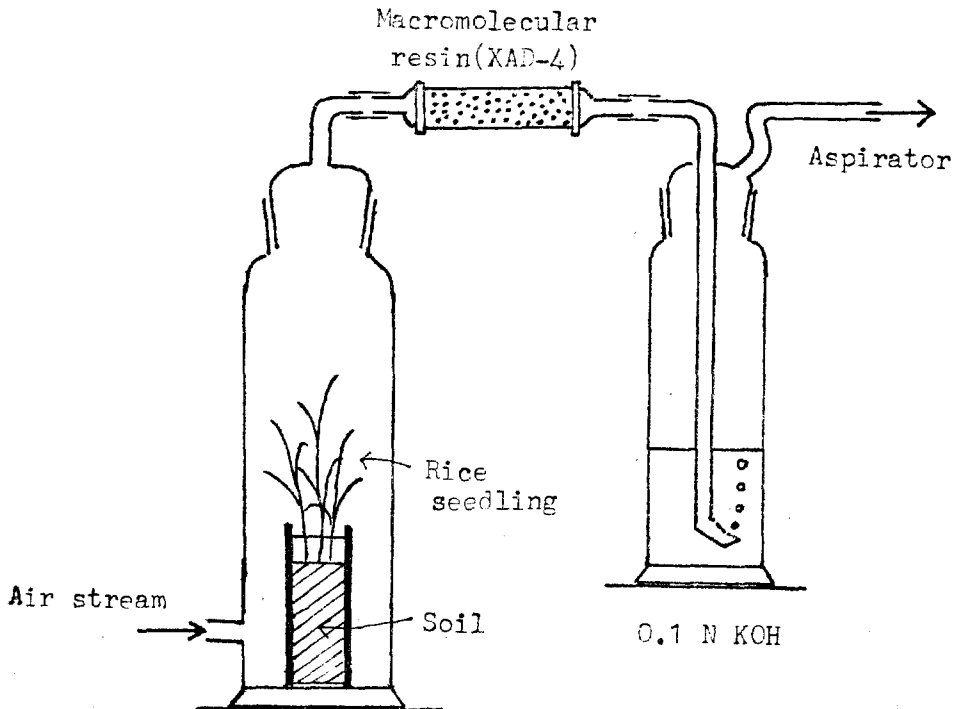


Fig. 1. Plant incubation apparatus.

恒溫處理 期間에 生成된 C-14標識 揮發成分은 Amberlite XAD-4를 使用하여 捕集한 다음, methanol로 抽出하여 放射能을 測定하였다. ¹⁴CO₂는 0.1N KOH溶液에 捕集한 다음, 0.2N HCl溶液으로 ¹⁴CO를 遊離시켜 scintillator solution 3에 捕集, 放射能을 測定하였다.

바. 放射能 測定

1) 水稻體의 줄기, 뿌리 및 土壤抽出液中 organic phase의 放射能 測定

Organic phase의 總 放射能은 抽出液 5ml 中 2ml를 20ml 計測用 vial에 옮긴 다음 溶媒除去후 scintillator solution 1 8ml를 加하여 測定하였다, Carbofuran 轉換物質의 放射能은 抽出液 3ml를 700μl로 濃縮시킨 다음, 水稻體 줄기, 뿌리 및 土壤에서 各各 70μl, 120μl, 70μl를 取하여 TLC에 點適한 후, 標準 carbofuran과 5種의 轉換物質의 co-chromatograms로부터 轉換物質을 語어내어 上記한 方法으로 測定하였다.

2) 水稻體의 줄기, 뿌리 및 土壤抽出液中 aqueous phase의 放射能 測定

水稻體 줄기, 뿌리의 경우, 各各 30ml, 土壤의 경우 40ml의 抽出液에서 1.2ml를 取하여 scintillator solution 2 10ml에 섞어 測定하였다. Aqueous phase의 放射能은 매우 낮아 恒溫處理期間을 區別하지 않고 水稻體 줄기, 뿌리 및 土壤別로 抽出液을 모았다. 모은 抽出液中 1.5ml를 取하여 上記한 方法으로 放射能을 測定하고 aqueous phase에서 일어나는 conjugation을 評價하기 위하여, (1) aqueous phase+sodium acetate buffer solution(0.01M), (2) aqueous phase+sodium acetate buffer solution (0.01M)+cellulase25mg, (3) aqueous phase+HCl solution(pH=2) 등 處理로 conjugates의 分解를 調査하였다. Cellulase와 HCl에 依하여 分解된 反應液은 CH₂Cl₂ 30ml 2回, ethyl ether 30ml 1回 抽出한 다음 濃縮하여 부피를 250μl로 하였다. 이 중 50μl를 取하여 放射能을 測定하고, 70μl는 TLC에 點適하여 aglycone의 組成과 放射能 分布를 調査하였다.

3) Non-extractable fraction의 放射能 測定⁽³⁶⁾

水稻體의 줄기, 뿌리와 土壤에서 溶媒로 抽出되지 않는 bound residue는 乾燥된 줄기, 뿌리 및 土壤試料中 一定量을 取하여 Liebig 燃燒裝置를 使用하여 發生한 ¹⁴CO₂를 scintillator solution 3에 捕集, 放射能을 測定하였다.

사. 標準 7-benzofuranol, 3-hydroxybenzofuranol 및 3-ketobenzofuranol의 合成⁽²⁰⁾

Carbofuran, 3-hydroxycarbofuran 및 3-ketocarbofuran을 各各 1.0N methanolic KOH solution에 넣고

常溫에서 30分間 震盪한 다음, 蒸溜水로 稀釋하고, CH₂Cl₂와 ethyl ether로 抽出하였다. 抽出液은 溶媒를 溜去한 후 acetone을 加하였고, 加水分解된 上記 化合物은 TLC로 確認하였다.

아. Autoradiography

C-14標識 carbofuran 處理 후 水稻體는 그대로, 轉換物質은 TLC 分離 후 X-ray film에 露出시켰다.

자. TLC 發色⁽²⁰⁾

Methanolic KOH(5%) 溶液을 TLC板에 고르게 撒布한 다음, methanol-acetone(1:1, V/V)에 p-nitrobenzene diazonium fluoroborate를 녹인 1% 溶液을 撒布하였다.

III. 結果 및 考察

1. Carbofuran과 이의 轉換物質의 分離

抽出液은 TLC에서 分離하고, spots는 發色하여 檢出하였으며 展開溶媒別 R_f值은 Table 2와 같다. 表에서 보는 바와 같이 既存 溶媒로는 carbofuran, 3-ketocarbofuran 및 3-hydroxybenzofuranol의 分離가 不良하여 本 實驗에서 考案한 새로운 展開溶媒(I)의 使用으로 上記 3個 化合物 뿐만 아니라 기타 carbofuran의 轉換物質의 分離가 可能하였다.

Table 2. Separation of carbofuran and its conversion products on TLC

Compounds	R _f values				
	Solvent systems*				
	I	II	III	IV	V
7-benzofuranol	0.60	0.67	0.74	0.58	0.56
3-ketobenzofuranol	0.54	0.56	0.67	0.45	0.43
3-hydroxybenzofuranol	0.47	0.48	0.60	0.35	0.35
carbofuran	0.42	0.48	0.60	0.41	0.40
3-ketocarbofuran	0.35	0.42	0.56	0.38	0.37
3-hydroxycarbofuran	0.20	0.24	0.35	0.22	0.30

* solvent system I; diethyl ether: hexane(9:4, v/v), II; diethyl ether: hexane(3:1, v/v), III; diethyl ether: benzene(3:1, v/v), IV; diethyl ether: benzene(1:1, v/v), V; hexane: ethyl acetate(1:1, v/v)

2. 標識 carbofuran處理에 따르는 放射能 分布

C-14標識 carbofuran을 澁水處理한 후, 恒溫處理 期間別 水稻體의 줄기, 뿌리, 土壤, 揮發成分 및 脫炭酸 가스 放射能을 測定한 結果는 Table 3과 같다.

Table 3. Distribution of radioactivities following application of C-14 labelled carbofuran into paddy water*

Incubation period(day)	Radioactivity(%)**					
	Rice plants		Paddy soil	Volatile fraction	Carbon dioxide	Total recovery
	Shoots	Roots				
0.1	0.3	0.3	87.0	0	0	87.6
1	8.4	2.0	74.2	1.9	0.1	86.6
3	12.0	2.3	67.0	3.8	0.5	85.6
5	20.0	5.7	60.0	5.5	0.9	92.1
9	25.4	2.7	43.0	7.6	0.6	79.3
15	23.5	1.8	43.3	8.7	3.8	81.2
24	21.7	4.3	36.3	8.5	4.3	75.1

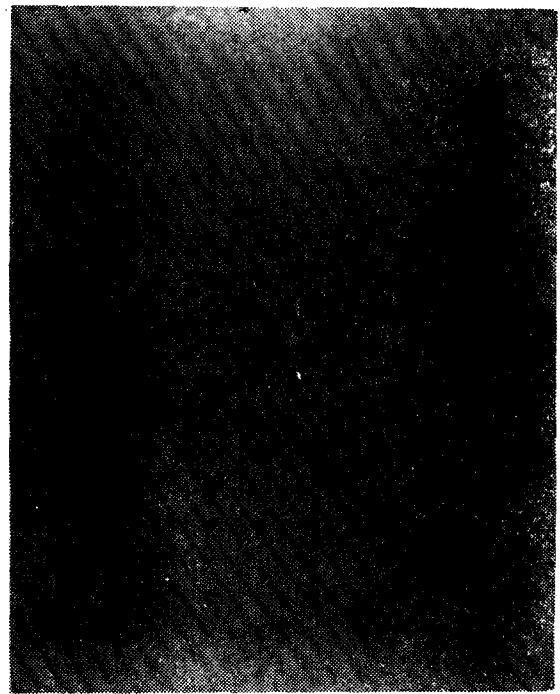
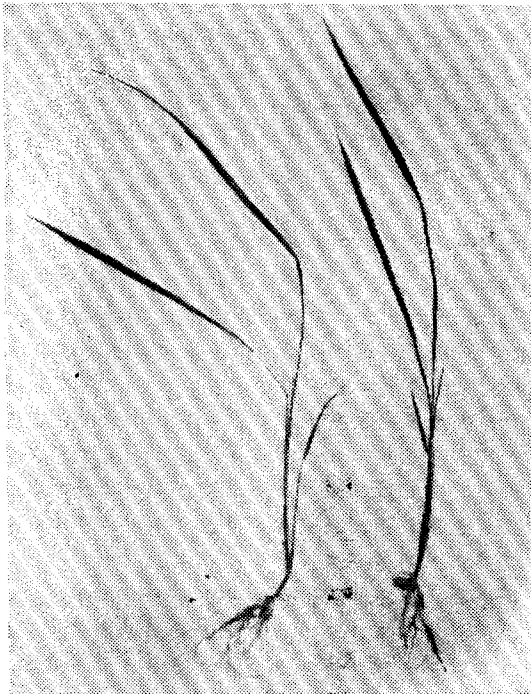
* C-14 labelled carbofuran(4.36×10^5 dpm) was applied into paddy water

** average of duplicate analysis

C-14標識 carbofuran의 形態로 湛水土壤에 處理한 放射能은 水稻體에 가장 많이 分配되었고, 揮發成分, $^{14}\text{CO}_2$ 順으로 減少하였다. 세 fraction의 放射能은 經時的으로 增加하였으며 이에 相應하여 湛水土壤의 放射能은 減少하였다. 恒溫處理期間에 관계 없이 水稻體의 줄기에서는 뿌리에 비해 많은 放射能이 分配되었다. Koeppe 等⁽¹⁷⁾도 옥수수에 經根處理한 C-14 標識 carbofuran이 뿌리보다 줄기에 많이 蓄積되었다고 報告하였고, Ashworth 等⁽²⁾과 Pree 等⁽²²⁾은 各各 澗배水耕液과

Mugho Pine의 經根 處理한 C-14 標識 carbofuran이 導管을 通하여 葉의 尖端에 蓄積된다고 報告하였으며, 本 實驗에서도 葉의 放射能의 尖端에 蓄積됨을 autoradiography로 確認하였다(Fig. 2).

揮發成分의 放射能은 前述한 바와 같이 恒溫處理 期間과 水稻體中 總 放射能에 比例하여 增加하는 點으로 보아, 吸收된 放射能物質이 蒸散作用에 依해 體外로 排出된 것으로 解釋된다. 揮發成分에 대한 蒸散作用關 與說은 葉類에 處理한 carbofuran에서, Archer 等⁽¹⁾



Photograph

Autoradiograph

Fig. 2. Distribuion of radioactivity in rice plants

Table 4. Distribution of radioactivities in extractable and non-extractable fractions following application of C-14 labelled carbofuran*

Incubation period(day)	Radioactivity(%)**								
	Shoots			Roots			Paddy soil		
	Extractable		Non-extractable	Extractable		Non-extractable	Extractable		Non-extractable
organic phase	aqueous phase	organic phase		aqueous phase	organic phase		aqueous phase		
0.1	0.3	0	0	0.2	0	0.1	82.9	0.6	3.5
1	5.0	1.9	1.5	1.3	0.1	0.6	63.8	1.2	9.2
3	7.4	1.9	2.7	0.9	0.4	1.0	51.2	0.9	14.9
5	14.8	1.4	3.8	0.7	0.1	4.9	30.0	0.8	29.2
9	7.4	7.3	10.7	0.2	0.2	2.3	19.9	0.7	22.4
15	4.3	4.1	15.1	0.3	0.3	1.2	16.6	2.0	24.6
24	1.6	6.0	14.1	0.1	0.1	4.1	2.9	1.7	31.7

* refer to the radioactivities of paddy shoots, roots and soil in Table 3

** average of duplicate analysis

과水稻幼苗에處理한 C-14 標識 carbofuran에서 Ferreira等⁽⁶⁾이提案한 바가 있다. 標識 carbofuran의處理로遊離되는 ¹⁴CO₂는 Getzin⁽⁸⁾이 benzofuran核(7a) 및 carbonyl標識 carbofuran으로 여러種類的土壤에서, Koeppe等⁽¹⁷⁾은 벤젠(U)標識 carbofuran을處理한옥수수에서恒溫處理期間에比例,增加한다고報告하였다.

恒溫處理期間別水稻體 줄기, 뿌리 및土壤의抽出液中 organic and aqueous phase extract와 non-extractable fraction의放射能分布를處理放射能의百分率로表示한結果는 Table 4와 같다.

水稻體 줄기의抽出液에서有機溶媒에抽出된放射能은5日間の恒溫處理期間에 peak를보이나그이후는減少하였고, aqueous phase와 non-extractable fraction의放射能이經時的으로增加하는傾向을보인것은 phase I反應으로生成된 carbofuran의代謝物들과水稻體構成成分間反 phase II反應으로 conjugates를形成하기때문이며, 계속적인 conjugation反應의進行은結果적으로 9, 15 및 24日恒溫處理區에서 organic phase extract의放射能低下를招來한것으로解釋된다.水稻體 뿌리의경우, 줄기에비해放射能水準은낮았으나 phase I 그리고 phase II反應으로 non-extractable fraction이 많이蓄積된을알수있다.

放射能의分布가 가장 많은 澁水土壤에서는 non-extractable fraction의放射能이 전체處理放射能의 약 32%에달한반면, aqueous phase extract의放射能水準은 줄기의 그것보다 훨씬 낮았다.土壤의 non-extractable fraction은水稻體와는區別되며 carbofuran과 이의轉換物質이土壤有機物の polyphenol 化合物等과結合하거나土壤成分에依한吸着도 포함된다.

3. C-14 標識 carbofuran의 換轉物質

가. Unconjugated products

恒溫處理期間別水稻體 줄기, 뿌리 및 澁水土壤의 organic phase extract 中 C-14 標識 carbofuran의 unconjugate 代謝物를 TLC上에서分離, 定量한結果는 Table 5와 같다.

C-14 標識 carbofuran과 5개의代謝物는 세 fraction에서 모두檢出되었으며 澁水土壤에서는 낮은水準으로檢出되었다.

나. Conjugated products

水稻體 줄기, 뿌리 및 澁水土壤의 conjugates를 cellulase 또는 HCl로加水分解한結果는 Table 6과 같다.

水稻體의 줄기, 뿌리에서形成된 conjugate는 HCl 보다 cellulase에依해 더 많은放射能이回收된 것으로보아 conjugates가 주로 β -glucoside로 생각되었으며, 澁水土壤에서는 반대로 HCl에依한分解가 많아 glucose보다는他成分과의 conjugates形成을排除할수없다. 많은植物體에서 carbofuran의 conjugation反應이報告되었으며 Frear⁽³⁾ Smith⁽²⁸⁾는 carbofuran代謝物들이 주로 glucose와 conjugate를形成한다고한바있다.土壤에서 carbofuran은 주로有機物과反應, 結合된다고알려져있다.

水稻體와 澁水土壤의 aqueous phase extract를加水分解하여遊離된 aglycones의組成은 Table 7과 같다.

일반적으로 7-benzofuranol과 3-hydroxycarbofuran이他 aglycone에비해 많이發見되었다. Ashworth等⁽²⁾은담배에서 C-14標識 carbofuran處理후形成된 glucoside conjugate의主要 aglycone이 3-hydroxyca-

Table 5. Relative abundance of carbofuran and its metabolites in organic phase extracts of paddy shoots, roots and soil

Incubation period(day)	Radioactivities(%)					
	7-benzofuranol	3-ketobenzofuranol	3-hydroxybenzofuranol	carbofuran	3-ketocarbofuran	3-hydroxycarbofuran
Paddy shoots						
1	3.6	5.3	2.3	58.0	2.8	16.0
9	0.1	2.1	0.1	58.6	0.1	24.4
24	8.8	9.6	3.8	8.6	6.2	18.6
Paddy roots						
1	7.6	3.5	2.4	78.3	5.2	7.0
9	6.9	10.1	6.9	44.4	2.7	15.2
24	8.3	10.0	1.7	35.0	13.3	25.0
Paddy soil						
1	0.5	1.0	1.8	92.0	0.5	1.7
9	1.5	1.1	0.4	84.4	0.2	3.1
24	0.1	1.3	1.7	88.0	0	1.6

Table 6. Enzymatic and acidic cleavage of conjugates in aqueous extractable fraction*

Cleavage Conditions	Radioactivity(%)**		
	Paddy shoots	Paddy roots	Paddy soil
Control(pH 5)	4.3	1.2	0.8
HCl soln.(pH 2)	16.2	12.1	22.3
Cellulase(pH 5)	18.7	19.2	14.7

* average of duplicate analysis

** total radioactivities applied in paddy shoots, roots and soil were 9.2×10^4 dpm, 7.8×10^3 dpm and 3.8×10^4 dpm respectively

carbofuran이라고 報告하였고 Knaak 等⁽¹⁵⁾은 알팔파에서 3-hydroxycarbofuran, 3-ketocarbofuran 및 7-benzofuranol을 aglycones로 檢査하였다. 湛水土壤에서 HCl

加水分解로 他 aglycone에 비해 많은 量의 7-benzofuranol이 生成되었으나 어떤 化合物과 結合하였는지는 不明하다. Venkateswarlu 等⁽²⁷⁾도 湛水土壤에서 C-14標識 carbofurans處理 후 7-benzofuranol이 많이 蓄積된다고 하였으며, Getzni⁽⁸⁾은 C-14標識 carbofuran處理 후 生成된 7-benzofuranol은 土壤에 強하게 吸着된다고 報告하였다.

4. 一般土壤과 殺菌土壤에서 carbofuran轉換

一般土壤과 殺菌土壤에 C-14 標識 carbofuran을 處理한 다음, organic phase extract와 non-extractable fraction의 放射能을 比較한 結果는 Fig. 3과 같다.

Aqueous phase extract와 揮發成分의 放射能 水準은 매우 낮았으며 두 土壤間의 差異도 僅少하였다. 殺菌土壤에 비해 一般土壤에서는 organic phase extract

Table 7. Aglycones formed by enzymatic or acidic hydrolysis of conjugates in aqueous phase extract of paddy plants and soil

Aglycones	Radioactivity(%)					
	Paddy shoots		Paddy roots		Paddy soil	
	HCl	cellulase	HCl	cellulase	HCl	Cellulase
3-hydroxycarbofuran	26.2	31.7	21.8	17.9	7.1	7.5
3-ketocarbofuran	3.6	4.3	0	7.8	0	2.8
carbofuran	8.7	12.8	17.2	8.8	4.5	47.3
3-hydroxybenzofuranol	4.3	5.2	0	12.2	9.2	5.7
3-ketobenzofuranol	5.6	18.8	0	5.4	2.5	7.2
7-benzofuranol	42.4	20.5	32.2	8.9	62.2	6.5

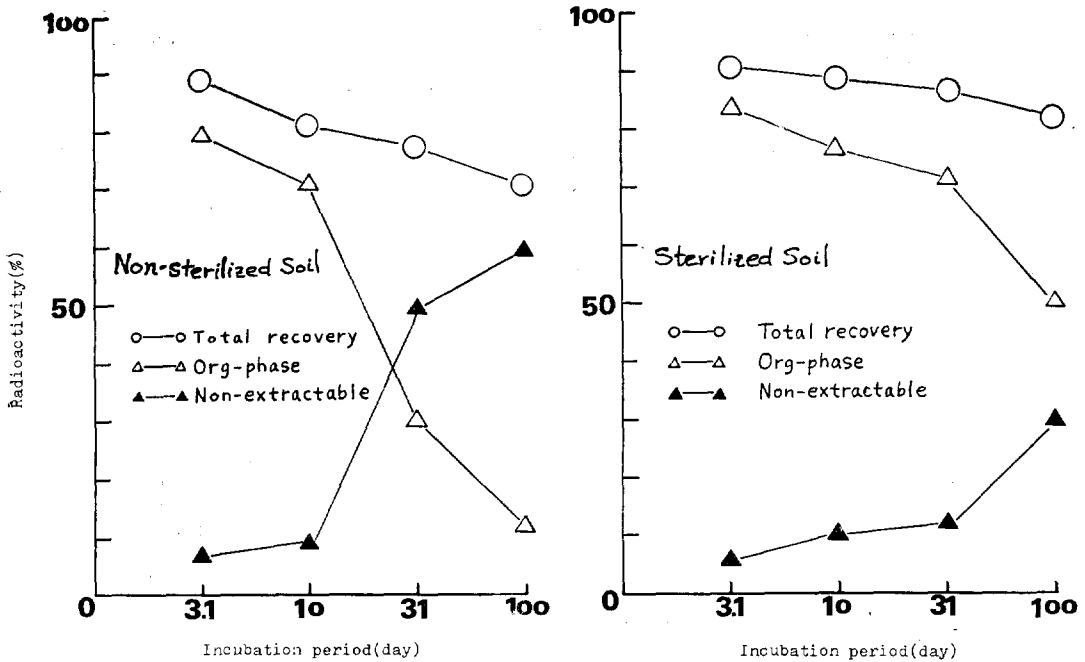


Fig. 3. Change in radioactivities of organic phase extract and non-extractable fraction by incubation time

Table 8. Carbofuran and its metabolites in organic phase extract of non-sterilized and sterilized soil

Compounds	Radioactivity(%)							
	Non-sterilized soil				Sterilized soil			
	3.1days	10days	31days	100s days	3.1days	10days	31days	100days
7-benzofuranol	3.8	1.8	16.4	1.1	0.1	0.3	2.0	0.1
3-ketobenzofuranol	1.8	2.2	2.8	0.7	1.3	0.6	1.2	3.7
3-hydroxybenzofuranol	0.9	2.2	2.6	4.4	2.1	1.3	0.9	2.1
carbofuran	87.2	86.0	68.0	63.3	86.0	86.9	81.4	80.7
3-ketocarbofuran	1.2	0.5	3.2	8.2	2.1	2.4	1.3	0.7
3-hydroxycarbofuran	1.7	2.5	4.1	5.4	4.4	4.3	5.1	2.6

의 放射能이 급격히 減少하였으며, 이에 相應하여 non-extractable fraction의 放射能은 顯著하게 增加하였고 回收率도 不良하였다. Organic phase extract의 carbofuran 및 이의 轉換物質의 組成은 Table 8과 같다.

一般土壤과 殺菌土壤에서 carbofuran의 알려진 轉換物質은 모두 確認되었으나 두 土壤間의 큰 差異는 認定할 수 없었다.

要 約

水稻體와 土壤에서 carbofuran의 去就를 究明하기 위하여 C-14標識 carbofuran을 水稻幼苗에 澆水處理하

고 放射能의 分布, 水稻體內에서의 代謝, 土壤에서의 化學的 轉換을 經時的으로 調査하였다. 土壤에 處理한 C-14標識 carbofuran은 쉽게 經根吸收되어 줄기로 移動, 잎의 尖端部位에 蓄積되었으며, 水稻體의 根部에 비해 더 많은 量의 放射能이 줄기에 分配되었다. 水稻 줄기와 뿌리에서 aqueous phase extract와 non-extractable fraction의 放射能이 經時的으로 增加하는 것은 phase I 및 phase II反應이 進行하는 것으로 解釋하였다. 水稻體와 土壤의 organic phase extract에는 現在까지 알려진 carbofuran과 이의 5種 代謝物이 모두 觀察되었으며 3-hydroxycarbofuran이 主要 代謝物로 確認되었다. aqueous phase extract는 HCl 또는 cellulase 加水分解로 上記한 6種 化合物이 量的 差異는

있었으나, 모두 aglycone으로 確認되었으며 7-benzofuranol과 3-hydroxycarbofuran이 많이 分離되었다. 一般土壤에서는 殺菌土壤에 비해 non-extractable fraction의 放射能이 크게 增加하였고, organic phase extract放射能은 減少하였다.

謝 辭

本 研究는 1985年度 學術研究助成費(大學院 重點 育成支援)에 依하여 遂行되었음.

參 考 文 獻

1. Alcher, T.E., Stokes, J.D. and Bringhurst, R.S. (1977); Fate of Carbofuran and Its Metabolites on Strawberries in the Environment, J. Agric. Food Chem., 25, 536.
2. Ashworth, R.J. and Sheets, T.J. (1972); Metabolism of Carbofuran in Tobacco, J. Agric. Food Chem., 20, 407.
3. Caro, J.H., Freeman, H.P., Glotfelty, D.E., Turner, B.C. and Edwards, W.M. (1973); Dissipation of Soil-Incorporated Carbofuran in the Field, J. Agric. Food Chem., 21, 1010.
4. Cook, R.F., Stanovick, R.P. and Cassil, C.C. (1969); Determination of Carbofuran and Its Carbamate Metabolite Residue in Corn Using a Nitrogen-Specific Gas Chromatographic Detector, J. Agric. Food Chem., 17, 279.
5. Dorough, H.W. (1968); Metabolism of Furadan (NIA-10242) in Rats and Houseflies, J. Agric. Food Chem., 16, 319.
6. Ferreira, G.A.L. and Seiber, J.N. (1981); Volatilization and Exudation Losses of Three N-Methylcarbamate Insecticides Applied Systemically to Rice, J. Agric. Food Chem., 29, 93.
7. Fuhremann, T.W. and Lichtenstein, E.D. (1980); A Comparative Study of the Persistence, Movement and Metabolism of Six Carbon-14 Insecticides in Soil and Plants, J. Agric. Food Chem., 28, 446.
8. Getzin, L.W. (1973); Persistence and Degradation of Carbofuran in Soil, Environmental Entomology, 2, 461.
9. Gilman, A.P. and Vardanis, A. (1974); Carbofuran. Comparative Toxicity and Metabolism in the Worms *Lumbricus terrestris* L. and

- Eisenia foetida* S., J. Agric. Food Chem., 29, 629.
10. Greenhalgh, R. and Belanger, A. (1981); Persistence and Uptake of Carbofuran in a Humic Mesisol and the Effects of Drying and Storing Soil Samples on Residue Levels, J. Agric. Food Chem., 29, 231.
11. Hassal, K.A. (1982); The Chemistry of Pesticides, The McMillion Press LTD, London and Basingstoke, p.97.
12. Ivie, G. W. and Dorough, H.W. (1968); Furadan-C¹⁴ Metabolism in a Lactating Cow, J. Agric. Food Chem., 16, 849.
13. Kaufman, D.D., Still, G.G., Paulson, G.D. and Barnal, S.K. (1976); Bound and Conjugated Pesticide Residues, ACS Symposium Series, 29, 35.
14. Kearney, P.C. and Konston, A. (1976); A Simple System to Simultaneously Measure Volatilization and Metabolism of Pesticides from soil, 24, 424.
15. Knaak, J.B., Munger, D.M., and McCarthy, J.E. (1970); Metabolism of Carbofuran in Alfalfa and Bean Plants, J. Agric. Food Chem., 18, 827.
16. Knaak, J.B., Munger, D.M., McCarthy, J.E. and Satter, L.D. (1970); Metabdism of Carbofuran Alfalfa Residues in the Dairy Cow J. Agric. Food Chem., 18, 832.
17. Koepe, M.K. and Lichtenstein, E.P. (1982); Effects of Percolating Water, Captafol and EPTC on the Movement and Metabolism of Soil-applied [¹⁴C] Carbofuran in an Agromicrocosm, J. Agri. Food Chem., 30, 116.
18. Lichtenstein, E.P. (1980); "Bound" residues in Soil and transfer of soil residues in crops, Residue Reviews, 76, 147.
19. Menzer, R.E. (1973); Biological oxidation and conjugation of pesticidal chemicals, Residue Reviews, 48, 79.
20. Metcalf, R.L., Fukuto, T.R., Collins, C., Borck, K., El-Aziz, S.A., Munoz, R. and Cassil, C.C. (1968); Metabolism of 2,2-Dimethyl-2,3-dihydrobenzofuranyl-7-N-Methylcarbamate (Furadan) in Plants, Insects and Mammals, J. Agric. Food Chem., 16, 300.

21. Nelsen, T.R. and Cook, R.F. (1980); Determination of Carbofuran and 3-Hydroxycarbofuran Residues in Plant Tissue by Nitrogen Selective Gas Chromatography, J. Agric. Food Chem., 28, 99.
22. Pree, D.J. and Sounders, J.L.(1974); Metabolism of Carbofuran in Mugho Pine, J. Agric. Food Chem., 22, 620.
23. Rouchaud, J. and Mayer, J.A. (1982); New trends in the studies about the metabolism of pesticides in plants, Residue Review, 82, 1.
24. Shimabukuro, R.H., Lamoureux, G.L. and Frear, D.S. (1982); Biodegradation of Pesticides, Plenum Press, New York, p.21.
25. Smith, J.N. (1968); The Comparative Metabolism of Xenobiotics, Advances in Comparative Physiology and Biochemistry, 3, 173.
26. Sonobe, H., Carver, R.A., Krause, R.T. and Kamps, L.R. (1983); Extraction of Biologically Incorporated [¹⁴C] Carbofuran Residues from Root Crops, J. Agric. Food Chem., 21, 96.
27. Venkateswarlu, K. and Sethunathan, N.(1978); Degradation of Carbofuran in Rice Soils as Influenced by Repeated Applications and Exposure to Aerobic Conditions following Anaerobiosis, J. Agric. Food Chem., 26, 1148.
28. William, I.H., Pepin, H.S. and Brown, M.J. (1976); Degradation of Carbofuran by Soil Microorganisms, J. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 15, 244.
29. Worthing, G.R. (1979); Pesticide Manual (6), British Corp. Protection Council., p.82.
30. Yu, C.C., Booth, G.M., Hansen, D.J. and Lansen, J.R. (1974); Fate of Carbofuran in a Model Ecosystem, J. Agric. Food Chem., 22, 431.
31. 朴昌奎, 諸年太(1983); 한국 환경농학회지, 2(2), 65.
32. 홍무기, 홍종욱(1984); 한국 환경농학회지, 3(2), 9.
33. 農藥工業協會(1976); 農藥年報
34. 農藥工業協會(1986); 農藥年報
35. 李成煥, 洪鍾旭(1982); 改訂 農藥學, 郷文社, p. 191.
36. 李成桂(1986); 서울대학교 大學院 碩士學位 論文