Korean J. Environ. Agric.
Vol. 10, No. 2, December 1991

Aging 기간에 따른 TCAB의 추출불가 잔류물의 토양중 변화

이재구 · 경기성

Change in the non-extractable bound residue of TCAB as a function of aging period in soil

Jae-Koo Lee · Kee-Sung Kyung

Abstract

In order to elucidate the possible change in the non-extractable bound residue of TCAB(3,3'4,4'-tetrachloroazobenzene) in soil as a function of aging period, uniformly ring-labelled ^{14}C-TCAB was treated to soil(organic matter : 1.8%), and aged for 3, 6, 9, 12 and 15 months at 21±1℃, respectively. $^{14}CO_2$ evolution and volatilization loss during the aging were negligible. The amounts of non-extractable bound residue of TCAB increased gradually from 7.55% in 3-month aging to 19.32% in 15-month aging. Partition data suggested no formation of polar groups in the chemical structure of TCAB. Most of ^{14}C-radioactivity of bound residues was present in humin in the range of 50.52 to 58.93%. The fact that the number of microorganisms in soil decreased relative to the control suggested no chance of their involvement in the formation of non-extractable bound residues.

Accordingly, the increase in the non-extractable bound residue of TCAB in soil with aging period is believed to be due to the transformation of the trans isomer to the cis one which is more polar and more adsorptive than the former.

1. 서 론

TCAB(3,3'4,4'-tetrachloroazobenzene)는 3,4-DCA(3,4-dichloroaniline)나 그 유도체인 phenylcarbamates, phenylureas, 그리고 acylanilides계 제초제들을 합성하는 과정에서 불순물로 생성되거나[1-4] 또는 여러 환경 요인들에 의하여 이들 제초제가 분해될 때 생성되는 3,4-DCA로 부터 축합반응에

충북대학교 농과대학 농화학과
Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Chung Buk National University, 360-763 Cheong Ju, Korea

의하여 생성[5-14]되는 극히 난용성인 azo 화합물이다. TCAB는 독성학적으로 인체 내에서 chloracne를 유발하거나[3,15] 실험 동물에서 aryl hydrocarbon hydroxylase의 강력한 유발제가 되거나[15] 또는 mutagen[16-18], carcinogen[16], 그리고 porphyrinogen[19]의 가능성을 보인다는 보고가 있다. 이와같이 유해한 TCAB는 경작지 토양[10]과 그 위에서 재배한 각종 작물[20-29]에서 검출된다. 저자들은 토양 중에 존재하는 TCAB의 각종 잔류물의 벼에 의한 흡수 연구[23]에서 난분해성이고 극히 비극성인 TCAB도 토양 중에서 aging 기간이 길어짐에 따라 non-extractable bound residue의 함량이 증가한다는 것을 발견하였으므로 보다 장기간의 aging 동안 TCAB가 어떤 형태로 토양 잔류물을 형성하는지를 구명하고자 본 연구를 수행하였다.

II. 재료 및 방법

1. 공시토양

청주시 개신동 소재 논에서 채취하여 음건하고 2mm체를 통과시켜 공시토양으로 시용하였고 그 물리화학적 성질은 표 1에서 보는 바와 같다.

2. 표지 TCAB(^{14}C-TCAB)

^{14}C-TCAB는 이 등[24]의 방법에 준하여 합성한 후 정제하여 사용하였다. 또한 공시화합물의 구조식과 표지위치는 그림 1에서 보는 바와 같고 specific activity는 0.60 MBq/mg이었으며 표지화합물의 방사화학적 순도는 사용 직전 autoradiogram으로 확인한 결과 그림 2에서 보는 바와 같이 99.5% 이상이었다.

3. Thin-layer chromatography와 Autoradiography

^{14}C-TCAB의 방사화학적 순도와 분해산물 확인에는 autoradiography를 이용하였고 이에 사용한 Film은 FUJI X-Ray Film(FUJI Photo film Co., LTD, Japan, 20.3×25.4 cm)이며, 현상액으로는 X-DOL, 고정액으로는 X-FIX(X-ray film developer, Poohung Photo-chemical Co., LTD, Korea)를 사용하였다. TLC에는 Art. No. 5554(25 Folien, 20×20cm, 0.2mm,

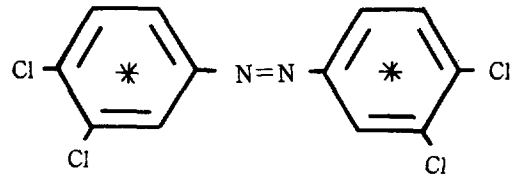

Fig. 1. Structural formula and labelled position(*) of ^{14}C-TCAB(3,3', 4,4'-tetrachloroazobenzene)

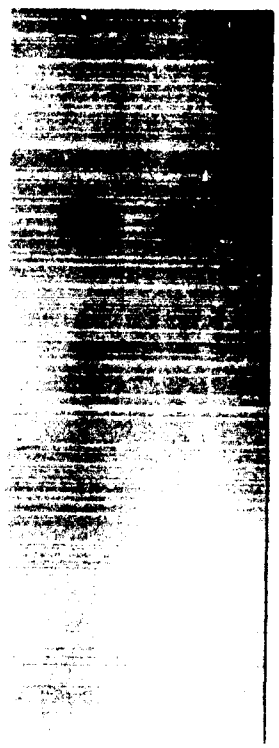

Fig. 2. Auto radiogram of ^{14}C-TCAB purified TLC developing solvent : hexane-benzene(7 : 3, v/v)

Table. 1. Physico-chemical properties of the soil used

pH (KCl, 1 : 5)	Organic matter (%)	C.E.C (me/100g soil)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Texture
5.4	1.3	10.2	38.1	37.6	24.3	Loam

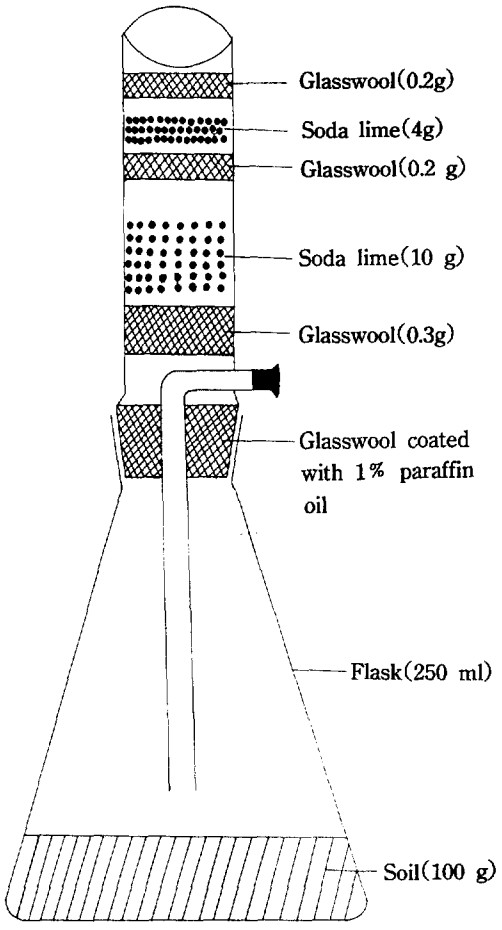

Fig. 3. Apparatus for the aging experiment

E. Merck, Germany)를 사용하였으며 전개용매는 hexane-benzene(7 : 3, v/v)혼합액을 사용하였다.

4. 토양에 처리한 TCAB의 Aging

토양 100 g(건조토양 기준)을 500ml Erlenmeyer flask에 넣고 benzene에 용해한 표지 및 비표지 TCAB를 토양 표면에 처리하여 용매를 완전히 휘발시킨 후 토양에 균일하게 섞고 최대용수량의 50 %에 상당하는 증류수를 가하였다. 이 때 토양 100 g당 처리량은 표지 TCAB는 11.90 KBq, 비표지 TCAB는 전체 농도가 5 ppm이 되도록 처리하였다. 처리가 끝난 토양은 그림 3에서 보는 장치를 연결하여 21±1℃의 incubator내에서 각각 3, 6, 9, 12, 15 개월 동안 aging하였다.

5. Aging 기간중 ^{14}C-TCAB의 무기화(Mineralization) 및 휘발작용(volatilization)

Aging 기간 중 soda lime에 흡수된 $^{14}CO_2$는 그림 4에서 보는 바와 같은 장치를 이용하여 $^{14}CO_2$를 발생시킨 후 ^{14}C-cocktail에 흡수시켜 liquid scintillation counter(ISC, Philips, PW 4700)로 방사능을 계측하였으며, 휘발 성분은 1% paraffin oil을 coating시킨 glass wool에 흡착시켜 hexane으로 추출하고 용매를 휘발시킨 후 toluene cocktail(PPO 4g+POPOP 0.5 g/L toluene)을 넣어 LSC로 방사능을 계측하였다.

6. 방사능 계측

토양을 음건하여 마쇄한 후 약 0.3g을 취하여 토양중의 ^{14}C을 biological oxidizer(R.J. Harvey Instrument Corporation, U.S.A., OX-400)로 연소시켜 이 때 발생하는 $^{14}CO_2$를 ^{14}C-Cocktail(For Harvey biological oxidizer, R. J. Harvey Instrument Corporation, New Jersey, U.S.A.)에 흡수시켜 LSC로 방사능을 계측하였다. 이 때 biological oxidizer의 조건은 산소와 질소의 flow rate가 각각 300ml/min, catalyst zone과 combustion zone의 온도는 각각 700℃와 900 ℃이었으며 연소시간은 4분이었다. 또한 본 실험에서 방사능 계측에 사용된 cocktail은 유기용매에 녹아 있는 시료는 용매 휘발 후 toluene cocktail을 사용하였고 IN-NaOH에 흡수된 $^{14}CO_2$의 경우는 Aquasol (DU PONT, New Research Products, U.S.A.)을 사용하였다. 각 시료는 균일하게 섞고 4℃의 냉장고에서 24시간 안정시킨 후 LSC로 방사능을 계측하였다.

7. 토양의 추출

음건 토양 20g에 acetone 50ml를 넣어 4시간 진탕하고 13,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 상징액을 모으는 방법으로 3회 추출한 후 benzene으로 추출액의 방사능이 자연 방사능 수준이 될 때까지 동일 방법으로 반복 추출하고 상징액을 모두 합하여 분석시료로 사용하였다.

8. 토양 추출액의 Autoradiography

앞서의 토양추출방법과 동일한 방법으로 추출하여 얻은 토양추출액을 35℃에서 감압농축하고 잔사를 acetone으로 녹여내어 hexane-benzene(7 : 3, v/v)

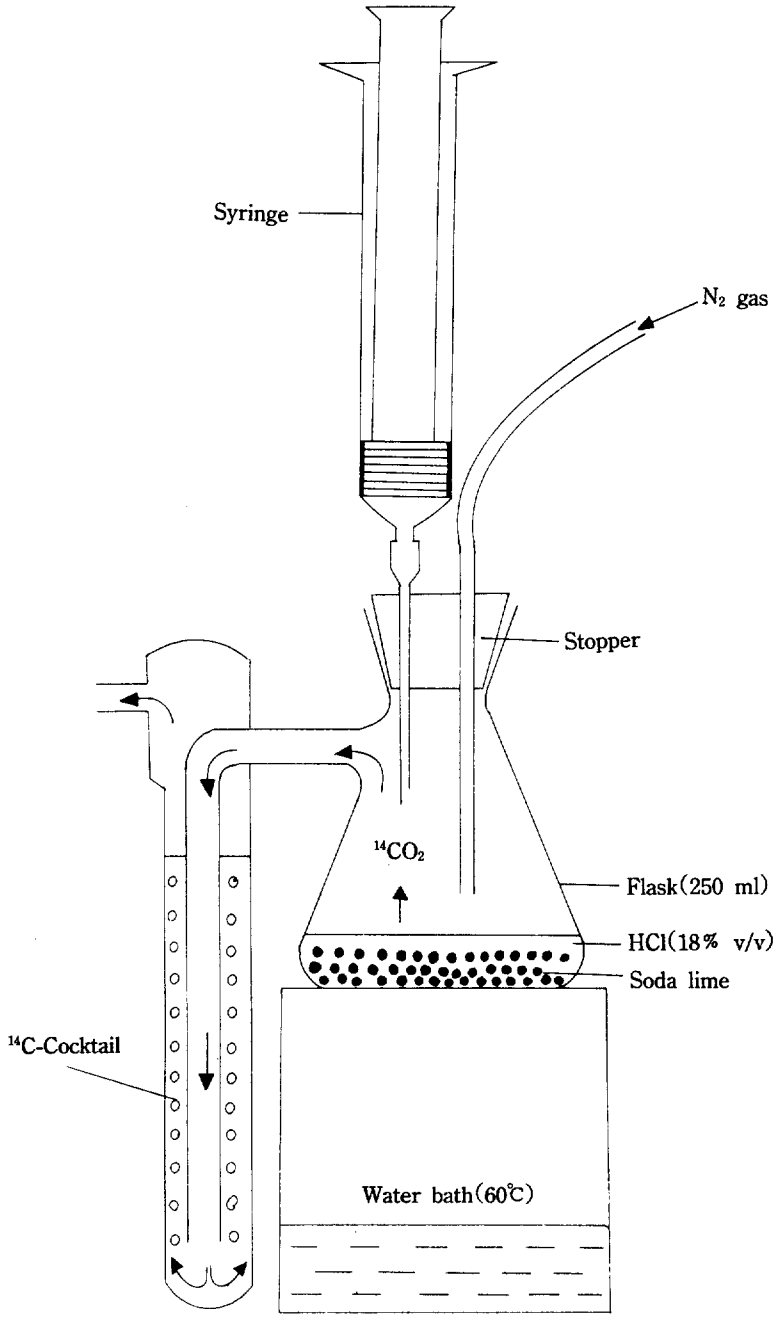

Fig. 4. Analysis of the soda lime-adsorbed $^{14}Co_2$ after the aging experiment.

혼합액을 전개용매로 하여 TLC 후 autoradiography를 행하였다.

9. 토양 추출액 방사능의 수상 (Aqueous phase)과 유기상(Organic phase) 간의 분배

토양추출액을 감압농축한 후 15ml의 acetone으로 녹여 내어 이 추출액 5ml를 취해 screw-capped tube에 넣고 acetone을 완전히 휘발시킨 후 여기에 benzene 5ml를 넣어 균일하게 녹인 다음 증류수 5 ml를 넣고 세게 진탕하여 정치 후 물층과 anhydrous sodium sulfate로 수분을 제거한 benzene층에서 각각 2ml씩 취해 benzene층은 benzene을 휘발시킨 후 toluene cocktail을, 물층은 aquasol을 cocktail로 사용하여 LSC로 그 방사능을 계측하였다.

10. 추출불가 ^{14}C-TCAB 토양잔류물의 분석

Acetone과 benzene으로 추출액의 방사능이 background 수준이 될때까지 추출된 토양 5g을 취하여 0.1M-$Na_4P_2O_7$으로 추출액의 방사능이 background 수준까지 다시 추출하고, 모두 합친 추출액에 conc. HCl을 넣어 침전시킨 후 10,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 침전물을 분리한 다음 상징액(fulvic acid)과 0.1N-NaOH로 용해한 침전물(humic acid)을 Aquasol을 cocktail로 사용하여 LSC로 그 방사능을 계측하였고 추출이 끝난 토양을 biological oxidizer로 연소시켜 LSC로 방사능을 계측하여 humin을 정량하였다.

11. 토양 미생물의 균수 측정

Aging이 끝난 시료 1g(건조토양기준)에 멸균수 9ml를 넣어 26℃에서 1시간 동안 진탕하고 30분간 정치하여 상징액을 10^3~10^6배 희석한 후 희석액 0.1 ml를 취해 NB배지에 살포하고 26℃에서 48시간 배양하여 형성된 colony를 계수하였다. 이 때 사용한 NB배지는 nutrient broth dehydrated(Difco laboratories, U.S.A) 8g을 증류수에 녹여 1L로 한 후 살균하여 사용하였다.

12. 토양 추출액 중의 cis-TCAB와 trans-TCAB 정량

8.의 방법으로 얻은 autoradiogram의 감광된 부분에 해당하는 TLC상의 부분을 긁어 vial에 넣고 toluene cocktail을 넣어 잘 흔든 후 LSC로 방사능을 계측하였다.

Table 2. Mineralization of ^{14}C-TCAB to $^{14}CO_2$ and volatilization in soil during the different aging periods.

Aging period (month)	Mineralization (%)	Volatilization* (%)
3	0.06	0.03
6	0.12	0.05
9	0.17	0.05
12	0.27	0.09
15	0.41	0.12

* ^{14}C-radioactivity in soil at day 0=100%

III 결 과

1. Aging 기간중 ^{14}C-TCAB의 무기화(Mineralization)와 휘발작용(Volatilization)

각각의 aging 기간중 방출된 $^{14}CO_2$와 휘발물질의 량은 표 2 에서 보는 바와 같이 모든 처리구에서 1% 미만이었으나 aging 기간이 길어질수록 증가하는 경향이었다. 또한 15개월 동안 aging하여도 $^{14}CO_2$ 방출량이 전체 처리량의 0.41%에 불과한 것으로 보아 TCAB는 토양 미생물에 의해 거의 분해가 어려운 안정한 화합물로 보이며 이는 TCAB를 토양에 처리 후 6개월 동안 aging하였을 때 $^{14}CO_2$의 발생량이 0.05~0.20%이었다는 이등[25]의 연구 결과와 일치하였다.

2. 토양중 TCAB의 행방

토양에 처리 후 각각 다른 기간 동안 aging했을 때 TCAB의 행방은 표 3에서 보는 바와 같이 aging 기간에 따라 큰 차이없이 대부분(>98%)이 토양에 잔류하였으며 $^{14}CO_2$ 방출량과 휘발된 량 또한 극히 적어 토양에 처리한 TCAB는 토양 미생물에 의해 거의 분해되지 못함을 알 수 있었으며 회수율도 양호하였다.

3. 토양 흡착 TCAB 잔류물

각각의 기간 동안 aging한 후 토양을 acetone과 benzene으로 추출한 결과는 표 4에서 보는 바와 같이 aging기간이 길어질수록 유기용매로는 추출이 불가능한 소위 TCAB의 non-extractable bound residue가 aging을 하지 않은 경우 1.42%이던 것이 15개월동안

Table 3. Behaviour of ^{14}C-TCAB applied to soil during the aging periods

Aging period (month)	^{14}C-TCAB applied dpm(KBq)	Mineralization (%)	Volatilization (%)	^{14}C-radioactivity remaining in soil (%)	Recovery (%)
3	713,680(11.90)	0.06	0.03	99.13	99.22
6	—	0.12	0.05	99.10	99.27
9	—	0.17	0.05	99.73	99.95
12	—	0.27	0.09	98.21	98.57
15	—	0.41	0.12	98.95	99.48

aging한 결과 19.32%로 증가하여 TCAB와 같이 구조식 중에 극성기(polar group)가 없는 화합물일지라도 aging 기간이 길어짐에 따라 non-extractable bound residue의 량이 점차적으로 증가함을 알 수 있다.

4. 토양 추출액 방사능의 유기상(Organic phase)과 수상(Aqueous phase)으로의 분배

Aging 기간 중 토양에 처리한 TCAB가 극성화합물로 변한 정도를 알아보기 위해 행한 토양 추출액 방사능의 유기상(organic phase)과 수상(aqueous phase)으로의 분배는 표 5에서 보는 바와 같이 모든 처리구에서 1%미만이었으며 aging 기간에 따른 일정한 경향도 발견되지 않았다. 따라서 TCAB는 토양 중에서 aging되는 동안 토양 미생물에 의해 극성화합물로 전환될 가능성은 극히 희박한 것으로 보인다.

5. 추출불가 ^{14}C-TCAB 토양 잔류물의 변화

추출불가 TCAB토양 잔류물의 fulvic acid와 humic acid 그리고 humin에의 분포는 표 6에서 보는 바와 같이 모든 처리구에서 humin>humic acid>fulvic acid 순이었고 aging 기간의 증가에 따라 fulvic acid, humic acid, 그리고 humin에 흡착 또는 결합된 ^{14}C의 방사능이 증가함을 볼 수 있다.

Table 4. Formation of non-extractable bound residues of ^{14}C-TCAB as a function of aging period

Aging period (month)	^{14}C-TCAB extractable	^{14}C-TCAB bound	Recovery
0	98.02	1.42	99.44
3	91.66	7.55	99.21
6	88.00	11.96	99.96
9	85.22	13.72	98.94
12	81.84	16.27	98.11
15	79.92	19.32	99.24

Table 5. Partition of ^{14}C-radioactivity extracted from soil samples treated with ^{14}C-TCAB and aged for different periods of time between aqueous and organic phase.
Solvent-extractable=Aqueous phase+Organic phase

Aging period (month)	Sovent-extractable (%)	Distribution of ^{14}C after partitioning: Aqueous phase(%)	Organic phase(%)
0(Control)	98.02	0.01	98.01
3	91.66	0.32	91.34
6	88.00	0.55	87.45
9	85.22	0.12	85.10
12	81.84	0.71	81.13
15	79.92	0.46	79.46

6. 토양중 미생물의 Colony수 측정

각각의 기간 동안 aging한 후 측정한 토양 중 미생물의 colony수는 표 7에서 보는 바와 같이 aging 기간간에 큰 차이가 없었으며, TCAB를 처리하지 않고 aging을 행한 대조구에 비해 TCAB를 처리하고 aging한 모든 처리구에서 균수가 감소하였는데 이는 TCAB의 독성때문인 것으로 보인다.

7. 토양 추출액의 cis-TCAB와 trans-TCAB의 분포

토양 추출액의 autoradiogram을 얻은 후 이를 근거로 하여 TLC상에서 cis-TCAB와 trans-TCAB에

Table 6. Change in the characteristics of the non-extractable ^{14}C residues formed after applied to soil samples as ^{14}C-TCAB and aged for different periods of time
Non-extractable bound residue=Fulvic acid+Humic acid+Humin

Aging period (month)	Non-extractable bound residue(%)	Fulvic acid acid(%)	Humic acid acid(%)	Humin (%)
3	7.55	0.53	2.84	4.18
6	11.96	0.98	4.94	6.04
9	13.72	1.27	4.37	8.08
12	16.27	2.01	5.68	8.58
15	19.32	2.11	6.59	10.62

Table 7. Comparison of the number of microbial colonies isolated from soil as a function of aging periods

Aging period (month)	Number of colony(10^6 CFU*/g soil**) Replicate I	II	Mean
O(Control	5.4	5.1	5.3
3	3.8	3.9	3.9
6	3.9	4.3	4.1
9	3.8	3.8	3.8
12	3.5	3.6	3.6
15	4.5	4.7	4.6

* Colony Forming Unit
** Dry weight basis

Table 8. Distribution of cis-and trans-TCAB present in the acetone and benzene extract of soils. cis-TCAB+trans-TCAB=100%

Aging period (month)	cis-TCAB (%)	trans-TCAB (%)
3	9.97	90.03
6	8.86	91.14
9	9.60	90.40
12	10.55	89.45
15	10.68	89.32

해당하는 부분을 긁어 그 방사능을 측정한 결과는 표 8에서 보는 바와 같이 aging기간에 따라 큰 차이없이 비슷한 값을 나타내었다. 이 등[24,25]의 연구에 의하면 TCAB는 cis form과 trans form의 두 기하이성체를 갖는데 이 중 cis form이 trans form보다 더 극성(polar)이고 토양에 대한 흡착력도 더 큰 것을 알 수 있다. 따라서 TCAB가 토양 중에서 aging기간이 길어짐에 따라 trans-form보다는 cis-form으로 변환되어 토양에 더 많은 bound residue를 형성할 수도 있으나 TCAB는 용매 중에서 cis form과 trans form이 상호 전환되기 때문에 토양 중의 TCAB를 유기용매로 추출하여 이들 TCAB 기하이성체의 함량을 정확히 측정하는 것은 매우 어렵다. 한편 토양 추출액의 autoradiography 결과 cis-TCAB와 trans-TCAB 이외에 TCAB의 대사산물은 발견할 수 없었다.

Ⅳ. 고 찰

TCAB를 토양에 처리하고 최고 15개월 동안 aging하여도 그 구조식 중의 benzene환이 개열되어 $^{14}CO_2$로 방출된 량은 최초 처리량의 불과 0.5% 미만이고 거의 대부분의 ^{14}C 방사능(>99%)은 유기용매로 추출되거나 non-extractable bound residue로 토양 중에 잔류하였다. 또한 토양의 유기용매 추출액은 극성의 변화(<1%)를 거의 보이지 않는 점으로 보아 TCAB는 토양 중에서 화학적 변화를 받지 않고 미생물에 의하여도 거의 분해되지 않는 매우 안정한 화합물임을 알 수 있다. TCAB의 토양 중 non-extractable bound residue의 량은 aging 기간에 따라 증가하는 경향을 보여 15개월간 aging했을 때 최초 처리량의 19.3%가 토양에 흡착됨을 알 수 있다. 그러나 그 증가는 최초 3개월까지 가장 크고 그

이후는 다소 완만하였다. 화학적 특성으로 TCAB는 cis형과 trans형의 두 기하 이성체를 가지고 있으며 이 두 이성체는 호변성을 가지고 있다.[24,26,27] Beveridge 등[28]에 의하면 cis형은 phenyl환이 평면구조로부터 약 30° 정도 회전된 propeller형의 conformation을 가지고 있다고 한다. 이와 같은 입체적 특성 때문에 cis형이 trans형 보다 더 극성을 지니고 있는 것으로 생각된다. 따라서 토양 중에서 TCAB는 aging 기간이 길어짐에 따라 trans→cis의 전환이 일어 나고 이 때 극성과 흡착성[29,30]이 큰 cis형이 토양 구성 성분에 흡착되어 non-extractable bound residue를 형성하는 것으로 생각된다.

V. 요 약

Aging 기간의 증가에 따른 토양 중 TCAB의 추출불가 토양흡착 잔류물의 변화를 규명하기 위해 benzene ring에 ^{14}C로 균일하게 표지된 ^{14}C-TCAB를 토양(유기물 함량 : 1.8%)에 처리하고 21±1℃의 incubator내에서 각각 3, 6, 9, 12, 15개월 동안 aging하였다. Aging기간 중 $^{14}CO_2$에 방출량과 휘발된 량은 극히 적었으며, 3개월 aging시 7.55%이던 TCAB의 추출불가 토양흡착 잔류물의 량이 15개월 aging시 19.32%까지 지속적으로 증가하였다. 또한 토양 추출액의 partition결과 TCAB의 구조 중에 극성기(polar group)가 전혀 형성되지 않았음을 알 수 있었으며 토양흡착 잔류물의 대부분은 humin(50.52~58.93%)에 분포하였다. 한편 토양 중 미생물의 수가 모든 처리구에서 대조구에 비해 감소한 것은 TCAB의 추출불가 토양흡착 잔류물의 형성에 미생물의 영향이 없었음을 시사해준다.

따라서 aging기간이 증가함에 따라 TCAB의 추출불가 토양흡착 잔류물의 량이 증가하는 것은 trans-TCAB가 흡착력과 극성이 더 큰 cis-TCAB로 변환되었기 때문인 것으로 보인다.

참고문헌

1. Sundstroem, G., Jansson, B. and Renberg, L. (1978) : Determination of the toxic impurities 3,3', 4,4'-tetrachloroazobenzene and 3,3', 4,4'-tetrachloroazoxybenzene in commercial diuron, linuron and 3,4-dichloroaniline samples. Chemosphere, 7(12). 973.
2. Bunce, N.J., Corke, C.T., Merrick, R. L. and Bright, J. H.(1979) : 3,3', 4,4'-tetrachloroazobenzene as a contaminant in commercial propanil, Chemosphere, 8(5), 283.
3. Hill R.H., Rollen, Z. J., Kimbrough, R. D., Groce, D. E. and Needham, L. L.(1981) : Tetrachloroazobenzene in 3,4-dichloroaniline and its herbicidal derivatives : Propanil, diuron, linuron, and neburon, Archives Environ. Health, 36(1), 11.
4. Call, D. J., Brooke, L. T., Kent, R. J., Knuth, M. L., Anderson, C. and Moriarity, C.(1983) : Toxicity, bioconcentration, and metabolism of the herbicide propanil(3', 4'-dichloropropionanilide) in fresh water fish, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 12, 175.
5. Bordeleau, L. M., Rosen, J. D. and Bartha, R. (1972) : Herbicide-derived chloroazobenzene residues : Pathway of formation, J. Agric. Food Chem., 20(3), 573.
6. Hughes, A.F. and Corke, C. T.(1973) : Formation of tetrachloroazobenzene in some Canadian soils treated with propanil and 3,4-dichloroaniline, Can. J. Microbiol., 20, 35.
7. Isensee, A. R., Kaufman, D. D. and Jones, G. E. (1982) : Fate of 3,4-dichloroaniline in a rice(*Oryza sativa*)-paddy microecosystem, Weed Science, 30. 608.
8. Guardia, F. S.(1970) : Propanil and TCAB residues in rice soils, Weed Science, 18(4), 464.
9. Price, J. D.(1977) : Persistence of propanil, DCA, and TCAB in soil and water under flooded rice culture, J. Environ. Qual., 6(2), 127.
10. Carey, A. E., Yang. H. S. C., Wiersma, G. B., Tai, H., Maxey, R. A. and Dupuy, Jr., A. E.(1980) : Residual concentrations of propanil, TCAB, and other pesticides in rice-growing soils in the United States, Pest. Monit. J., 14(1) 23.
11. Bordeleau, L. M. and Bartha, R.(1972) : Biochemical transformations herbicide-derived anilines : requirements of molecular configuration,

Can. J. Microbiol., 18, 1873.

12. Corke, C. T., Bunce, N. J., Beaumont, A.-L. and Merrick, R. L.(1979) : Diazonium cations as intermediates in the microbial transformations of chloroanilines to chlorinated biphenyls, azo compounds, and triazenes, J. Agric. Food Chem., 27, 644.
13. Rosen, J. D., Siewierski, M. and Winnett, G. (1970) : FMN-sensitized photolyses of chloroanilines, J. Agric. Food Chem., 18(3), 494.
14. Miller, G. C., Zisook, R. and Zepp, R. G.(1980) : Photolysis of 3,4-dichloroaniline in natural waters, J. Agric. Food Chem., 28(6), 1053.
15. Poland, A., Glover, E., Kende, A. S., De Camp, M. and Giandomenico, C. M.(1976) : 3,3', 4,4'-Tetrachloro azoxybenzene and azobenzene : Potent inducers of aryl hydrocarbon hydroxylase, Science, 194, 627.
16. Hsia, M.-T. S., Bairstow, F. V. Z., Shih, L. C. T., Pounds, J. G. and Allen, J. R(1977) : 3,3',4,4'-Tetrachloroazobenzene : A potential environmental toxicant, Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol., 17(2), 225.
17. Gilbert, P., Saint-Ruf, G., Poncelet, F. and Mercier, M.(1980) : Genetic effects of chlorinated anilines and azobenzenes on *Salmonella typhimurium*, Arch. Environm. Contan. Toxicol., 9, 533.
18. Prasad, I.(1970) : Mutagenic effects of the herbicide 3',4'-dichloropropionanilide and its degradation products, Can. J. Microbiol., 16(5), 369.
19. Mensink, J. A. and Strik, J. J. T.W.A.(1982) : Porphyrinogenic action of tetrachloroazobenzene, Bull. Environm. Contam. Toxicol., 28, 369.
20. Still, G. G.(1969) : 3,4,3',4'-Tetrachloroazobenzene : Its translocation and metabolism in rice plants, Weed Res., 9, 211.
21. Worobey, B. L.(1984) : Fate of 3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene in soybean plants grown in treated soils, Chemosphere, 13(10), 1103.
22. Viswanathan, R., Scheunert, I., Kohli, J., Klein, W. and Korte, F.(1978) : Long-term studies on the fate of 3,4-dichloroaniline-^{14}C in a plant-soil system under outdoor conditions, J. Environ. Sci. Hlth. B 13(3), 243.
23. Lee, J. K. and Kyung, K. S.(1990) : Serial No. 572, Subtopic/Poster Code, 07B-54, IUPAC, 7th International Congress of Pesticide Chemistry, August 5~10, Hamburg, Germany.
24. Lee, J. K., Fournier, J. -C. and Catroux, G.(1977) : A study on the evolution of 3,4-DCA and TCAB in some selected soils. I. A new method of synthesizing ^{14}C-ring-labeled and non-labeled TCAB, J. Korean Agric. Chem. Soc., 20(1), 109.
25. Lee, J. K. and Fournier, J. C.(1978) : A study on the evolution of 3,4-DCA and TCAB in some selected soils, II. Degradation of ^{14}C-3,4-DCA and ^{14}C-TCAB, J. Korean Agric. Chem. Soc., 21(2). 71.
26. Kearney, P. C. and Plimmer, J. R.(1972) : Metabolism of 3,4-dichloroaniline in soils, J. Agric. Food Chem., 20(3), 584.
27. Forbes, W. F. and Freeman, S. K.(1965) : Interpretive Spectroscopy, Reinhold, New York, N. Y., p. 25.
28. Beveridge, D. L. and Jaffe, H. H.(1966) : The electronic structure and spectra of cis - and trans-azobenzene, J. Am. Chem. Soc., 88(9), 1948.
29. Zechmeister, L. Frehden, O. and Jörgensen, P. F.(1938) : Chromatographic separation of cis- and trans-azobenzene, Naturwissenschaften, 26, 495.
30. Freundlich, H. and Heller, W.(1939)The adsorption of cis and trans-azobenzene, J. Am. Chem. Soc., 61, 2228.