

有機리간드가 Paraquat의 藥害에 미치는 영향

양 재의 · 한 대성 · 신 용건

Influence of Organic Ligands on Phytotoxicity of Paraquat

Jae-E Yang, Dae-Sung, Han and Yong-Keon Shin

Abstract

Organic ligands in the environments are expected to play an important role in regulating the biotoxicity and fate of pesticides. Influences of dissolved humic and fulvic acids on the phytotoxicity of Paraquat were investigated using a bioassay with hydroponically grown rye as indicator species. Levels of Paraquat in water culture media were ranged from 0 to 12 μ M and those of humic or fulvic acid were 1.0mM as a soluble carbon. Media were prepared in a factorial combination with pHs of 4.5, 6.5 and 8.5. Standard curves of necrosis days, fresh weight, and growth rates, as Phytotoxicity Indices, versus Paraquat concentrations were employed to evaluate the effects of organic ligands on phytotoxicity of paraquat. Organic ligand itself had little effect on rye growth, but Paraquat showed a high degree of toxicity. Paraquat started to show an intensive injury to rye at 0.4~0.6 μ M and upper critical phytotoxic concentration was estimated to be 11.0 μ M.

In the presence of organic ligands, times required to cause necrosis due to Paraquat were delayed upto 40%. Fresh weights and growth rates were upto 20 % higher in treatments of organic ligands plus Paraquat than that of Paraquat alone. Results demonstrated that complexation of organic ligand with Paraquat reduced the bioavailability of Paraquat to rye.

이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성)과제 학술연구조성비에 의하여 研究되었음.
강원대학교 농과대학 농화학과

Dept. of Agricultural Chemistry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea.

序 論

농약은 食糧増産과 品質向上을 위해 필수적인 資材지만, 농약사용량의 증가로 인해 농약의 藥害 및 環境中 殘留性 등의 문제는 불가피한 실정이다. 이에 따라 環境으로 유출된 농약의 動態와 生物學的有效度에 대한 연구도 농업과학의 중요한 과제로 부각되고 있다(1)(2).

土壤 有機物은 間接적으로 농약의 分解를 촉진하기도 하지만, 토양에 가해진 농약과 有機的複合體를 형성하여 殘留를 助長하기 때문에(3,4,5,6,7) 농약의 動態와 生物學的有效度에 영향을 주는 중요한 인자로 여겨지고 있다(8).

Greenhalgh 와 Roberts (9)에 의하면 제초제의 경우 총 사용량의 7-90%가 결합된 형태로 殘留하며, 유기 용매에 의한 집약적 추출 후에도 약 50% 정도가 토양이나 有機物과 複合體를 형성하여 殘留한다고 하였다. 이처럼 농약의 動態에 미치는 有機物의 중요성 때문에 有機物등과 결합된 農藥殘留分劃物(Bound residue)의 측정 및 生物有效性에 관한 관심이 증가되고 있는 실정이다(10,11).

腐植酸(Humic acid)과 풀브산(Fulvic acid)은 토양과 물에 존재하는 대표적인 有機物(6,12)로 -COOH기와 Phenol성 -OH기 및 Alcohol성 -OH기등의 많은 작용기를 함유하고 있기 때문에(6,7) 環境으로 투입된 농약과 相互作用을 통해 複合體를 형성할 수 있으리라 기대되나, 이렇게 결합된 농약의 行動 및 生物學的有效度에 관하여는 잘 알려져 있지 않다.

本 研究의 목적은 土壤과 물에 존재하는 대표적 有機리간드인 腐植物質(腐植酸과 풀브산)이 Paraquat의 호밀에 대한 藥害에 미치는 영향을 生物檢定을 통하여 알아보는 것이다.

材料 및 方法

1. 供試 材料

Paraquat는 工業用 원제(Paraquat dichloride, 42.52%)를 使用하였다. 腐植酸과

풀브산은 Inbar等(13)의 방법에 따라 腐熟된 퇴비로부터 抽出, 精製하여 使用하였다. 有機리간드의 炭素含量을 Dichromate 酸化法(14)으로 定量한 결과 腐植酸鹽은 50%, 풀브산 溶液은 110 mg/L이었다. UV와 IR spectrum등을 통해 조사한 이들의 화학적 특성은 Inbar등(13)이 보고한 것과 유사했다.

2. 實驗 方法

유기리간드가 Paraquat의 藥害에 미치는 영향을 알아보기 위하여 指標植物로 팔당호밀을 선정하여 수경재배했다. 호밀을 발아용 종이위에서 發芽시킨 후 어린잎이 나올때 수경재배용액(15)이 30ml씩 담긴 관에 호밀을 移植하였다. 이때 호밀의 生重量과 草長을 測定하였으며, 培養液은 항상 通氣시켰다. 농약사용 지침서(16)에 따른 Paraquat 撒布液의 常用濃度는 약 $2.7 \times 10^{-3} M$ 에 해당하였으나, 이 농도에서는 Paraquat의 毒性으로 인해 指標植物인 호밀이 생육할 수 없었다. 따라서 Paraquat는 <표1>과 같이 이보다 낮은 농도인 0~12 μM 로 처리하였다.

腐植酸과 풀브산의 처리농도는 12mg (C)/L로 일정하게 유지하였으며, 각 처리용액의 pH는 4.5, 6.5, 8.5로 조절하였다.

수경재배용액에서 7일간 적응하여 성장한 호밀의 초장 및 생중량을 측정한 후 이들을 수경재배용액(15)이 함유된 처리용액에 移植하여 재배하였다. 성장하는 호밀의 생육상황을 관찰하여 호밀의 잎이 반 이상이 시들 경우 枯死한 것으로 간주하여 수확하였다. 枯死하지 않은 호밀은 실험 종료 후 수확하였으며, 수확기까지의 생육기간, 生重量, 乾重量 및 草長을 측정하였다. 처리용액은 매일 通氣시켰으며, 실험은 4반복으로 수행했다.

유기리간드가 Paraquat의 藥害에 미치는 영향은 枯死日數, 생중량 및 성장을 고려한 藥害指標(Phytotoxicity Index)를 설정하여 평가하였다. 藥害에 미치는 효과의 크기는, 여러가지 모델을 설정하여 Paraquat 처리농도와 藥害指標사이의 相關關係에서 얻어진 검량곡선으로 약

Table 1. Treatment of Paraquat, Humic acid, or Fulvic acid into Water culture media for growing Rye, of which pHs were adjusted to 4.5, 6.5, and 8.5.

| Treatment No. | Paraquat μ M | Humic acid mg/L | Fulvic acid mg/L | HS ⁺ |
|---------------|-----------------|--------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 0.0 | | | + |
| 2 | 1.5 | | | + |
| 3 | 3.0 | | | + |
| 4 | 6.0 | | | + |
| 5 | 12.0 | | | + |
| 6 | 0.0 | 12 | | + |
| 7 | 1.5 | 12 | | + |
| 8 | 3.0 | 12 | | + |
| 9 | 6.0 | 12 | | + |
| 10 | 12.0 | 12 | | + |
| 11 | 0.0 | | 12 | + |
| 12 | 1.5 | | 12 | + |
| 13 | 3.0 | | 12 | + |
| 14 | 6.0 | | 12 | + |
| 15 | 12.0 | | 12 | + |

+HS= Hydroponic Solution prepared by Hoagland method⁽¹⁵⁾

Table 2. Growth parameters of Rye as affected by addition of organic ligand at three pHs.

| Treatment | pH | FW (g) | DW | H (cm) |
|-------------|-----|-----------|------|-----------|
| Humic acid | 4.5 | 6.7 | 0.66 | 52.4 |
| | 6.5 | 7.2 | 0.72 | 53.6 |
| | 8.5 | 7.5 | 0.73 | 57.6 |
| LSD (0.05) | | 1.0 | 0.12 | 13.0 |
| Fulvic acid | 4.5 | 7.7 | 0.77 | 63.6 |
| | 6.5 | 7.2 | 0.70 | 52.2 |
| | 8.5 | 8.9 | 0.84 | 55.0 |
| LSD (0.05) | | 2.6 | 0.26 | 15.1 |

FW = Fresh Weight ; DW = Dry Weight ; H = Height.

해지표의 추정값을 계산하고, 이와 유기리간드 처리시의 약해지표값과 비교하여 평가했다.

結果 및 考察

1. 호밀의 생육에 대한 유기리간드 자체의 영향

유기리간드와 Paraquat를 처리하지 않은 대조구 배양액에서 호밀의 생육은 양호하였으나, <그림 1>에서와 같이 부식산과 홀브산을 첨가한 경우 호밀의 생중량, 건중량, 초장등의 생육상황은 대조구와 비슷하거나 다소 감소하는 경향이였다.

감소폭은 홀브산 보다는 부식산에 의해 큰 경

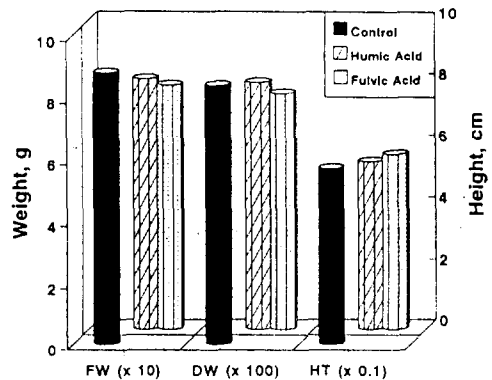


Figure 1. Effects of Humic and Fulvic acids on Rye fresh weight(FW), dry weight(DW), and height (HT) as compared to the control.

Table 3. Application of a modified Langmuir model to define the Critical Phytotoxicity Level and Intensity of Paraquat at three pHs.

| pH | model | r | CL | TI |
|-----|--|----------|------|------|
| 4.5 | $Y = 9.49 \times 10^{-2}C + 2.70 \times 10^{-2}$ | 0.995*** | 10.5 | 0.44 |
| 6.5 | $Y = 9.34 \times 10^{-2}C + 2.00 \times 10^{-2}$ | 0.995*** | 10.7 | 0.47 |
| 8.5 | $Y = 9.07 \times 10^{-2}C + 3.14 \times 10^{-2}$ | 0.994*** | 11.0 | 0.56 |

Y = C/(phytotoxicity Index).
 C = Paraquat concentration.
 CL = Critical Level for paraquat phytotoxicity.
 TI = Toxicity Intensity.
 *** = Significant at P<0.01.

향을 보여주었지만 유의성은 없었다. 또한 <표 2>에서와 같이,

유기리간드 처리구에서 pH가 증가할수록 생육상황은 증가하는 편이었으나, 유의성은 없었다.

2. Paraquat의 호밀에 대한 藥害

Paraquat를 처리하였을때 약해증상으로 초기에는 호밀의 잎부위에서 황백화현상, 지상부에서는 병반출현이 관찰되었다. 그러나, 시간이 지나면서 약해증상이 심해져 호밀이 고사되는 현상도 함께 나타났다.

Paraquat에 의한 약해가 처음 강하게 나타나는 농도와 호밀에 대한 약해를 최고로 보여줄 수 있는 Paraquat의 약해 한계농도(critical concentration)를 구하기 위하여 약해지표로, 처리전 생중량을 처리후 생중량으로 나눈 값을 사용하였다. Paraquat의 약해가 심할수록 호밀의 생육은 불량해지므로 결국 약해정도는 처리전후의 무게변화에 반영된다고 볼 수 있어 독성이 강할수록 약해지표값은 증가하였다. <그림2>는 약해지표와 Paraquat 처리농도 사이의 관계를 보여주고 있다.

Paraquat의 처리농도가 증가할수록 약해지표값도 증가하여 약해가 증가됨을 말해주고 있다. 낮은 처리농도에서는 약해가 급격히 증가되었으나, 높은 처리농도에서는 점진적으로 증가하였다. 이것은 호밀에 대한 Paraquat의 약해가 낮은 농도에서도 크게 나타나기 때문인 것으로 사료된다. 이 그림을 통해 약해가 강하게 나타나기

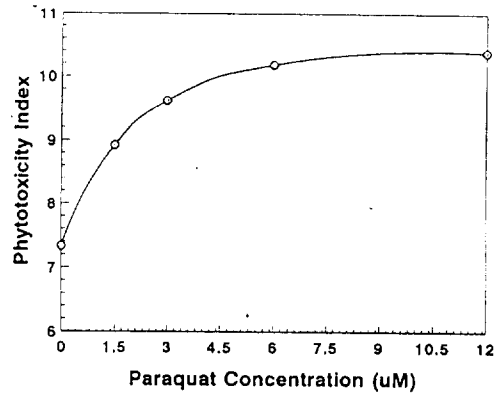


Figure 2. Relationships between Paraquat Phytotoxicity index and concentration.

시작하는 농도와 약해한계농도(critical concentration)는 아래식과 같은 Langmuir model을 적용하여 구하였다.

$$\frac{C}{(Tox)} = \frac{1}{Kb} + \frac{1}{b}C$$

C = Paraquat의 처리농도.

Tox = Toxicity Index (처리전 생중량/처리후 생중량).
 K, b = 상수.

처리농도에 따른 Paraquat의 약해정도는 <표 3>에서 같이 Langmuir model에 의해 유의성 (P< 0.01)있게 설명될 수 있었다. 약해강도와 관련된, 즉 약해를 강하게 보여주기 시작하는 Paraquat의 농도는 pH에 관계없이 0.4~0.6μM 수준이었다. 약해한계농도는 약 11μM 수준으로 추정되었으며, pH별 차이는 없었다. 이 한계농도는 농약 사용지침서(16)에 따른 Paraquat 撒布液의 常用濃度인 약 2.7×10⁻³M보다 훨씬 낮

Table 4. Analysis of variance on time(days) elapsed to cause necrosis.

| SOURCE | DF | S.S. | M.S. | F-VALUE | P-VALUE |
|----------|-----|--------|-------|---------|---------|
| BLOCKS | 3 | 0.52 | 0.17 | | |
| pH | 2 | 1.00 | 0.50 | 2.50 | 0.086 |
| TR | 14 | 684.96 | 48.93 | 244.13 | 0.000 |
| pH*TR | 28 | 13.38 | 0.48 | 2.39 | 0.001 |
| RESIDUAL | 132 | 26.45 | 0.20 | | |

있는데, 이는 호밀의 재배조건이 Paraquat의 독성에 영향을 줄 수 있는 토양입자나 유기물등이 없는 상황이었기 때문에 간주된다.

3. Paraquat에 의한 호밀의 고사일수에 미치는 유기리간드의 영향

〈표 4〉는 pH 및 유기리간드, Paraquat의 처리농도가 고사일수에 미치는 영향을 평가하기 위한 분산분석의 결과를 나타낸 것이다. 처리의 효과는 유의성(p < 0.01)있게 고사일수에 영향을 미쳤으나, pH의 효과는 유의성이 낮았다. 또한 처리농도는 pH와 유의성 있는 상호작용을 보여주었다.

부식산과 홀브산이 Paraquat에 의한 고사일수에 미치는 영향은, 고사하는데 소요되는 일수

와 Paraquat농도사이의 검량곡선을 통하여, 약해에 의한 고사일수를 지연시키는 백분율로 나타났다(표 5). 각 pH 조건에서 고사일수와 Paraquat 농도와는 負의 유의성(p < 0.05)있는 상관관계를 보여주고 있다. 부식산과 홀브산의 처리는 Paraquat의 약해를 3-40%정도 감소시켰으며, 부식산의 효과가 홀브산보다 우수하였다. 이는 가해진 유기리간드가 Paraquat와 복합체를 형성하여 약해를 보여 줄 수 있는 Paraquat의 유효농도를 감소시켰기 때문으로 사료된다. Khan(17), Narine등(18), Maqueda등(19)은 UV/VIS, IR Spectra를 통해 이들의 화학적 결합에 대한 증거를 보여주고 있다. 부식산과 홀브산 사이의 효과의 차이는 이 유기리간드사이의 구조적, 기능적 작용기등의

Table 5. Influence of HA(Humic acid) and FA(Fulvic acid) at three pHs on delay(as percentages) of necrosis caused by Paraquat toxicity. Standard curves between PA concentration and days elapsed to cause necrosis were also shown.

| Paraquat conc. | pH | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 4.5 | | 6.5 | | 8.5 | |
| | PA+HA | PA+FA | PA+HA | PA+FA | PA+HA | PA+FA |
| μ M | % | | | | | |
| 0.0 | 28.4 | 28.4 | 26.0 | 26.0 | 24.0 | 24.0 |
| 1.5 | 30.5 | 16.7 | 12.3 | 6.5 | 19.2 | 4.0 |
| 3.0 | 29.0 | 10.4 | 6.9 | 3.1 | 13.2 | 2.7 |
| 6.0 | 6.2 | 9.5 | 16.0 | 3.8 | 10.8 | 7.2 |
| 12.0 | 40.0 | 24.4 | 32.9 | 27.1 | 38.9 | 13.8 |

Standard Curves

pH4.5 $\log(T)\text{necrosis} = 0.79 - 0.040(C)_{PA}$, $r = -0.91^{**}$

pH6.5 $\log(T)\text{necrosis} = 0.80 - 0.041(C)_{PA}$, $r = -0.93^{**}$

pH8.5 $\log(T)\text{necrosis} = 0.81 - 0.038(C)_{PA}$, $r = -0.94^{**}$

** = Significant at p(0.05).

T = Time(days) elapsed to cause necrosis.

C = Paraquat concentrations treated.

Table 6. Influence of humic acid(HA) and fulvic acid(FA) at three pHs on the reduction of Paraquat(PA) phytotoxicity of Rye fresh weight index. This was done by comparing fresh weight index at each treatment with that predicted by model, which included in this Table.

| Paraquat conc. | pH | | | | | | | | |
|----------------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|
| | 4.5 | | | 6.5 | | | 8.5 | | |
| | PRED | PA+HA | PA+FA | PRED | PA+HA | PA+FA | PRED | PA+HA | PA+FA |
| μ M | —— % —— | | | —— % —— | | | —— % —— | | |
| 0.0 | 1.75 | 0.5 | 9.0 | 1.33 | 7.5 | 2.3 | 1.53 | 1.2 | 1.3 |
| 1.5 | 0.95 | 14.7 | 7.4 | 0.88 | 15.7 | 19.3 | 0.92 | 14.3 | 9.8 |
| 3.0 | 0.91 | 21.1 | 13.0 | 0.85 | 16.0 | 18.3 | 0.89 | 17.9 | 7.9 |
| 6.0 | 0.87 | 16.9 | 12.3 | 0.82 | 14.0 | 17.3 | 0.86 | NC | NC |
| 12.0 | 0.83 | NC | NC | 0.79 | NC | NC | 0.83 | NC | NC |

Power Function Model

pH4.5 $\log(\text{PI}) = -1.0 \times 10^{-2} - 6.40 \times 10^{-2} \log(\text{C}), r = -0.99^{***}$
 pH6.5 $\log(\text{PI}) = -4.1 \times 10^{-2} - 5.68 \times 10^{-2} \log(\text{C}), r = -0.93^{**}$
 pH8.5 $\log(\text{PI}) = -2.4 \times 10^{-2} - 5.25 \times 10^{-2} \log(\text{C}), r = -0.96^{***}$

PRED: Predicted value of phytotoxicity index(PI) by the power function model.

NC: Not changed.

PI: Phytotoxicity Index (Fresh weight ratio = (FWT)A / (FWT)B).

(FWT)A, (FWT)B: Fresh weight after and before paraquat treatment, respectively.

&*: significant at P<0.05 and 0.01, respectively.

차이에서 기인된 것으로 판단된다. 약해는 독성 물질의 총 농도보다는 그 물질의 독성을 보여주는 화학적 형태의 농도에 크게 의존한다고 보고되고 있다(9, 12). 약해 감소율은 높은 pH보다 pH 4.5조건에서 뚜렷한 경향이었다. 이는 pH가 낮을수록 유기산으로부터 용출되는 염류의 량 및 pH에 따른 반응성의 변화와 깊은 관계가 있는 것으로 알려지고 있다. (17, 19, 20)

4. 유기리간드가 Paraquat에 의한 호밀의 약해에 미치는 영향

부식산과 홀브산이 Paraquat에 의한 약해에 미치는 영향은 생중량 지표, (처리전 생중량)/(처리후 생중량)를 설정하고 model을 도입하여 <표 6>과 같이 측정했다. 실측치를 이용한 model로부터 Paraquat 단독처리구의 약해지표치를 예측하고, 이를 Paraquat와 유기리간드를 함께 처리했을때의 약해지표와 비교하여, 그 효과를 백분율로 나타냈다.

각 pH 조건에서 생중량 약해지표와 Paraquat 농도와는 유의성 있는 상관관계를 보여주었으며, 기율기를 기준으로 평가할때 pH 4.5조건에서 농도에 따른 생중량의 급격한 감소를 나타냈다. 유기리간드는 생중량에 대한 Paraquat의 약해를 0.5-21% 감소 시켰으며, pH에 의한 약해감소율은 일정한 경향을 보여주지 않았다. Paraquat의 농도가 가장 높은 처리구에서는 약해를 감소시키지 않았는데, 이는 처리농도가 호밀에 대한 Paraquat의 약해한계농도를 넘는 농도여서 유기리간드의 효과를 기대할 수 없기 때문으로 판단된다. 부식산의 효과가 홀브산에 비해 좋은 경향이었으나, pH 조건에 따라 다소의 변화를 보여주었다.

유기리간드에 의한 Paraquat의 약해감소는 전술한 바와 같이 유기리간드가 Paraquat와 강한 복합체를 형성하여 Paraquat의 생물유효성 분획물의 농도에 크게 영향을 미치기 때문으로 간주된다. Narine등(16)은 Paraquat와 부식산과는 높은 결합상수($10^4 \sim 10^5$)를 갖는다고 하

요 약

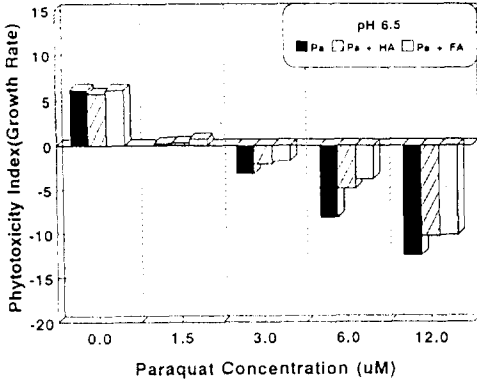


Figure 3. Influence of Humic and Fulvic acids on Paraquat Phytotoxicity index of growth rates of rye at pH 6.5.

었다. 그러나, 복합체를 형성한 독성물질은 자연계에 그대로 잔류하거나 분해되고, 또는 미생물, 이온강도, pH등의 생물학적 화학적 요인들의 영향을 받아 활성화 되면 독성을 나타낼 수 있으리라 추정되고 있다(8,9). 따라서 환경중에 존재하는 유기물질은 농약의 동태 및 생물학적 유효성에 큰 영향을 미칠 수 있다고 판단된다.

〈그림 3〉에서는 Paraquat처리전 생중량을 기준으로 한 수량의 차이를 생육기간으로 나눠준 평균성장률의 지표를 사용해 유기리간드가 Paraquat에 의한 호밀의 약해에 미치는 영향 (pH 6.5)을 보여주고 있다. 생중량의 경우와 같이 부식산과 풀브산은 Paraquat에 의한 약해를 유의성 있게 줄여주었으며 그 효과는 높은 농도처리에서 뚜렷한 경향이었다. 다른 pH조건에서도 이와 같은 결과를 보여주었다. 본 실험에서 사용한 유기리간드의 농도는 토양에 존재하는 농도보다 낮은 것임을 감안할 때 실제 환경에 존재하는 유기리간드가 나타낼 수 있는 효과는 더 클 것으로 간주된다. 토양중 점토광물이나 미생물의 활성을 고려한다면, 더욱 그러할 것으로 판단된다.

유기리간드와 Paraquat과의 반응성을 살펴보기 위하여 수용액 상태에서 생물검정을 통해 살펴 본 결과, 유기리간드는 Paraquat의 약해를 감소시켜 주었다. 실제 자연환경중에는 많은 요인들이 복합적으로 농약의 동태 및 약해에 영향을 미칠 수 있을 것이므로 다양한 환경요인들의 영향에 관한 실험이 계속되어야 할 것이다.

부식산과 풀브산이 Paraquat의 약해에 미치는 영향은 호밀의 생물검정을 통해 고사일수, 생중량 및 성장률에 관한 약해지표를 설정하고 Model을 도입하여 평가했다. 호밀의 생육상황에 대한 유기리간드 자체의 영향은 거의 없었으나, Paraquat의 독성은 매우 높았다. Paraquat의 약해가 강하게 나타나기 시작하는 농도는 0.4~0.6µM 이었으며, 약해한계농도 (Phytotoxic Critical concentration)는 약 11µM 로 추정되었다. 유기리간드의 처리는 Paraquat의 약해에 의해 초래되는 고사일수를 약 40%까지 지연시켰으며, Paraquat 단독처리구보다 생중량 및 성장률을 유의성있게 향상시켜, Paraquat의 호밀에 대한 약해를 줄여 주었다.

參考文獻

1. 朴昌奎, 韓大成(1984) : 落東江 主要 環境 構成成分中 有機磷系 農藥殘留分, 한국환경농학회지, 3(1):36-44.
2. 환경처(1991) : 환경백서.
3. Nicholls, P.H.(1988) : Factors influencing entry of pesticide into soil water, Pestic. Sci., 22:123-137.
4. Chiou, C.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.I. and Kile, D.E.(1986) : Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. Environ. Sci. Technol. 20:502.
5. 김정제, 한대성, 신영오(1986) : 부식산에 의한 제초제의 흡착에 관한 연구, 강원대학교 논문집, 23:120-129.
6. Stevenson, F.J.(1982) : Humus Chemistry: Genesis, Composition, and Reactions, John Wiley and Sons.
7. Schnitzer, M. and Khan, S.U.(1978) : Soil Organic Matter, Elsevier Sci. Pub. Co.

- New York.
8. Adams Jr., R.S. (1973): Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticides. *Res. Rev.* 47:1-54.
 9. Greenhalgh, R. and Roberts, T.R. (eds). (1987): *Pesticide science and biotechnology*. Sixth IUPAC Congress of Pesticide Chemistry. Blackwell Sci. Pub. Boston, MA.
 10. Burauel, P. and Fuhr, F. (1992): Bound pesticide residues in soil- Where do we go?. *Agronomy Abstract*, Madison, WI. p.34.
 11. Fuhr, F. and Mittelstaedt, W. (1992): Bound pesticide residues in soil- Where do we stand?. *Agronomy Abstract*, Madison, WI. p.39.
 12. Aiken, G.R., Mcknight, D.M., Wershaw, R.L. and MacCarthy, P. (1985): *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. John Wiley and Sons, New York.
 13. Inbar, Y., Chen, Y. and Hadar, Y. (1990): Humic substances formed during the composting of organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:1316-1323.
 14. Page, A.L., Miller, R.M. and Keeney, D. R. (1982): *Methods of soil analysis*. Part 2. Chemical and microbiological properties. 2nd. ed. ASA and SSSA. Madison, WI.
 15. Hoagland, D.R., and Arnon, D.I. (1950): The water-culture method for growing plants without soil. *Calif. Agric. Expt. Sta. Circ.* 347.
 16. 농약공업협회(1990): *농약사용지침서*.
 17. Khan, S.U. (1974): Adsorption of Bipyridylum herbicides by humic acid. *J. Environ. Quality*, 3:202-206.
 18. Narine, D.R. and Guy, R.D. (1982): Binding of Diquat and Paraquat to humic acid in aquatic environments. *Soil Sci.* 133:356-363.
 19. Maqueda, C., Morillo, E. and Perez Rodriguez, J.L. (1989): Interaction in aqueous solution of certain pesticides with fulvic acids from a spodosol soil. *Soil Sci.* 148:336-345.
 20. Marschner, H. (1986): *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press, New York, p.477-542.