

## 살비살충제 [ $^{14}\text{C}$ ]Acrinathrin 토양 잔류물의 행적 구명

I. 농작물(옥수수) 재배시의 행적

이재구 · 경기성 · 권정욱 · 안기창 · 정인상

### Behaviour of the Soil Residues of the Acaricide-Insecticide, [ $^{14}\text{C}$ ]Acrinathrin

I. Behaviour during Crop(Maize) Cultivation

Jae-Koo Lee, Kee-Sung Kyung, Jeong-Wook Kwon, Ki-Chang Ahn, and In-Sang Jung

#### Abstract

In order to elucidate the fate of the residues of the pyrethroid acaricide-insecticide, acrinathrin in soil, maize plants were grown for one month on the specially-made pots filled with two different types of soils containing fresh and one-month-aged residues of [ $^{14}\text{C}$ ]acrinathrin, respectively. The mineralization of [ $^{14}\text{C}$ ]acrinathrin to  $^{14}\text{CO}_2$  during the one-month period of aging and of maize cultivation amounted to 23~24% and 24~33%, respectively, of the original  $^{14}\text{C}$  activities. At harvest after one-month growing, the shoots and roots contained less than 0.1% and 1% of the originally applied  $^{14}\text{C}$  activity, respectively, whereas the  $^{14}\text{C}$  activity remaining in soil was 65~80% in both soils. Three degradation products with m/z 198(3-phenoxybenzaldehyde), m/z 214(3-phenoxybenzoic acid), and m/z 228(methyl 3-phenoxybenzoate) besides an unknown were identified from acetone extracts of both soils without and with maize plants after treatment of [ $^{14}\text{C}$ ]acrinathrin, by autoradiography and GC-MS, and those with m/z 225(3-phenoxybenzaldehyde cyanohydrin) and m/z 198 (3-phenoxybenzaldehyde) from acetone extract of the Soil A treated with 50 ppm acrinathrin and grown with maize plants for 30 days were identified by mass spectrometry. These results suggested that the hydrolytic cleavage of the ester linkage adjacent to the  $^{14}\text{C}$  with a cyano group, forming 3-phenoxybenzaldehyde cyanohydrin. The removal of hydrogen cyanide therefrom leads to the formation of 3-phenoxybenzaldehyde as one of the major products. The subsequent oxidation of the aldehyde to 3-phenoxybenzoic acid, followed by decarboxylation would evolve  $^{14}\text{CO}_2$ . Solvent extractability of the soils where maize plants were

\* 충북대학교 농과대학 농화학과

Department of Agricultural Chemistry, Chung Buk National University, Cheong Ju 360-763, Korea

grown for 1 month and/or [<sup>14</sup>C]acrinathrin was aged for 1 month was less than 31% of the original <sup>14</sup>C activity and over 95% of the total <sup>14</sup>C activity in soil extracts was distributed in the organic phase. Accordingly, acrinathrin turned out to be degraded rapidly in both soils and be bound to soil constituents as well, not being available to crops.

## 서 론

농약은 그 위해성에 대한 논란에도 불구하고 농산물의 증산, 작부체계 및 재배방법의 개선, 품질과 저장성의 향상 및 노동력 절감 등을 위해 현대 농업에서 필수불가결의 농용자재로 사용되고 있다. 그러나 유통되고 있는 농약의 대부분은 합성 유기화합물이므로 정도의 차이는 있으나 어느 정도 독성을 가지고 있기 때문에 생태계에 유익성과 위해성을 주는 양면성이 있다. 즉 병해충과 잡초 등을 위시한 수많은 위해 요인으로 부터 작물을 보호함으로써 농업생산성 증대와 저장능력의 향상 및 노동력 절감을 기할 수 있다는 유익성과 환경중에 유입된 농약이 그 본래의 목적을 달성한 후 잔작물과 토양 및 수계 등에 잔류하면서 환경을 오염시켜 생태계에 악영향을 미칠 수 있는 위해 가능성은 농약의 사용에 항상 수반되는 논란의 대상이기도 하다.

농약의 위해성을 경감시키기 위해서는 생태계에 전혀 무해한 농약을 개발하여 사용하는 것이 가장 이상적이겠으나 이는 현실적으로 불가능하므로 농약의 위해를 최소화하기 위해 위해성과 환경잔류성이 적은 약제의 개발과 아울러 농약의 환경중 행적을 구명하는 일이 매우 중요한 과제로 대두되고 있으며, 방사성 추적자를 이용한 이 분야의 연구는 세계적인 추세이나 국내에서는 여러 요인으로 인하여 아직 활성화되지 못한 실정이다.

현재 많은 pyrethroid계 살충제들이 사용되고 있으며, 또한 다양한 약제들이 개발되고 있다. 이 계통의 약제들은 토양중에서 이동성이 거의 없고 침전물 입자에 쉽게 흡착되며, 환경중에서 쉽게 분해되는 특성을 가지고 있다<sup>1)</sup>. 또한 조류와 포유동물에 대해서는 비교적 저독성이나 어류와 수생 무척추동물에 대해서는 고독성인 특징이 있다<sup>2)</sup>.

Pyrethroid계의 살비살충제인 acrinathrin ((S)- $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl(Z)-(1R,3S)-2,2-dimethyl-3-[2-(2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethylethoxycarbonyl)vinyl]cyclopropane-carboxylate)은 1983년 Tessier 등<sup>3)</sup>에 의하여 그 효능이 보고되고 1990년 프랑스의 Roussel Uclaf사에 의하여 소개된 비교적 새로운 약제로서 감귤류, 목화, 과일, 호프, 관상식물, 콩, 담배, 채소 등에 기생하는 초식성 진딧물에 대하여 접촉독과 식독에 의한 광범위한 살충 및 살비효과가 있으며<sup>4,5)</sup>, 우리 나라에서는 1992년 등록되어 주로 사과와 อง애와 진딧물 방제에 사용되고 있다<sup>6)</sup>. 이 약제는 속효성 및 지효성이며<sup>5)</sup>, 물에 대한 용해도가 0.02 mg/l로 매우 낮은 반면 유기용매에 대한 용해도는 매우 높고 토양중에서는 pH와 유기물 함량에 관계없이 토양에 강하게 흡착되어 이동성이 거의 없는 것으로 보고되었다<sup>7)</sup>.

본 연구에서는 합성 pyrethroid계 살비살충제인 acrinathrin의 작물 및 토양중 행적을 구명하기 위하여 물리 화학적 특성이 상이한 2종의 발토양에 [<sup>14</sup>C]acrinathrin을 처리 후 1개월간 熟成(aging)시킨 잔류물을 함유한 토양과 작물 재배 직전에 처리한 토양을 특수하게 제작한 stainless steel pot에 채운 후 포장 조건하에서 1개월간 옥수수를 재배하면서 실험을 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 공시화합물

본 실험에 사용된 표지(순도 : 99.3%, 그림 1 참조) 및 비표지 acrinathrin(순도 : 99.5%)은 Roussel Uclaf社(Romainville, France)로 부터 분양받았으며, 그 화학구조와 표지위치는 그림 2에서 보는 바와

같다.

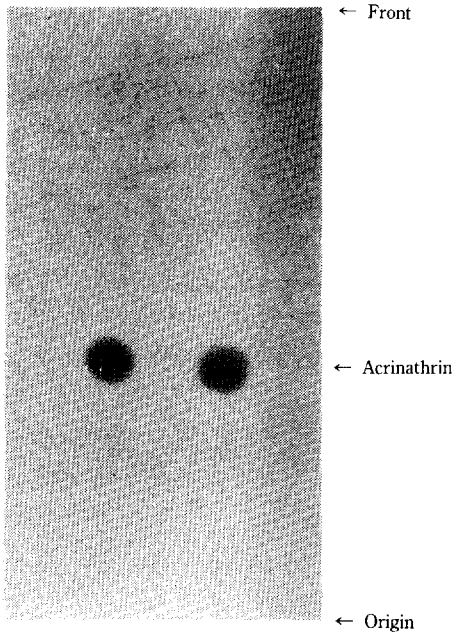


Fig. 1. Autoradiogram of authentic [<sup>14</sup>C]acrinathrin.

Developing solvent : n-hexane-ethyl acetate (90 : 10, v/v).

2. 공시토양

충북 청주와 충남 연기 지역의 밭토양을 채취하여 음건한 후 2 mm 체를 통과시켜 공시토양으로 사용하였으며, 그 물리화학적 특성은 다음 표 1에서 보는 바와 같다.

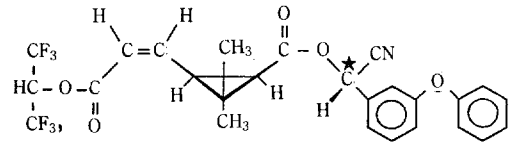


Fig. 2. Structural formula and labelled position (\*) of acrinathrin[(S)-α-cyano-3-phenoxybenzyl(Z)-(1R, 3S)-2,2-dimethyl-3-[2-(2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethylethoxycarbonyl)vinyl]cyclopropanecarboxylate].

Specific activity : 2.22 GBq/mmol

3. Acrinathrin의 土壤熟成殘留物(soil-aged residues) 형성

2종의 공시토양을 건물중 기준으로 6 kg씩 熟成(aging)용 용기에 담고 841.97 kBq의 표지화합물에 비표지 화합물을 첨가하여 토양에 대한 전체 농도가 5.6 mg/kg이 되도록 처리한 후 처리시 가한 유기용매(acetone)를 완전히 휘발시키고 골고루 섞었다. 여기에 최대용수량의 40%에 상당하는 증류수를 가하고 24±1°C의 암소에서 soda lime으로 CO<sub>2</sub>를 제거한 공기를 주입하면서 호기적으로 각각 1개월간 숙성시켰으며, 이 기간중 손실되는 수분은 매주 보충하였다. 숙성 기간중 발생하는 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>와 휘발물질은 각각 1N NaOH와 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 흡수시켜 1주일 간격으로 그 방사능을 측정하였다.

Table 1. Physico-chemical properties of the soils.

Soil	pH (H <sub>2</sub> O, 1 : 5)	Organic matter (%)	C.E.C. (mmol(+)/kg soil)	Sand Silt Clay			Texture
				%			
A	5.8	3.4	115	59.7	27.0	13.3	Sandy loam
B	5.7	2.0	71	63.1	23.7	13.2	Sandy loam

4. [<sup>14</sup>C]acrinathrin 토양잔류물의 옥수수에 의한 흡수 시험

[<sup>14</sup>C]acrinathrin을 처리한 후 1개월간 숙성시킨 토양과 작물재배 직전에 공시화합물을 처리한 토양 각 1.5 kg에 N-P-K를 각각 25-27-19 kg/10a의 비율로 시비하고 2엽기의 옥수수(*Zea mays* L.) 유묘를 특수하게 제작한 stainless steel pot(내경 17 cm, 높이 10 cm)당 4지점에 각각 1주씩 4주를 이식한 후 최대용수량의 65%에 상당하는 수분을 가하고 1개월간 재배하였으며, 재배시험은 3반복으로 하였다. 특히 토양 표면 및 토양중에서 발생하는 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>와 휘발물질을 포집하기 위하여 바닥으로부터 공기가 유입될 수 있도록 pot를 제작하였으며(그림 3 참조), 옥수수 표면으로 부터 방출되는 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>와 휘발물질을 포집하기 위하여 3반복 재배 pot중 2개의 pot를 투명 비닐로 만든 원통 안에 넣고 신선한 공기를 외부로 부터 공급하면서 재배하였다. 옥수수 재배기간중 증산작용으로 손실되는 수분은 매일 보충하였다. 식물체 표면과 토양으로 부터 발생하는 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>와 휘발물질은 서로 분리하여 각각 1N NaOH와 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 흡수시킨 후 1주일 간격으로 그 방사능을 측정하였으며, 본 실험의 처리 내역은 표 2에서 보는 바와 같다. 30일간 재배한 후 옥수수를 지상부와 뿌리로 나누어 수확하여 생체중을 측정하

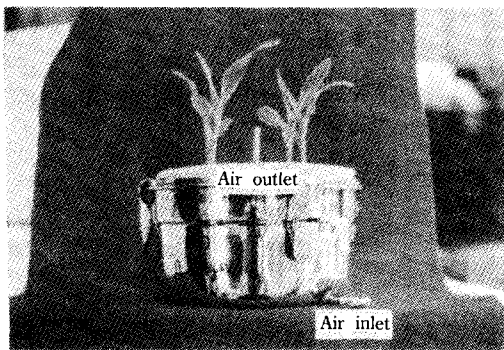


Fig. 3. Picture of the specially devised stainless steel pot for growing maize plants.

Table 2. Radioactivity and concentration of fresh and aged acrinathrin residues in soil used for the growing of maize plants.

Soil Treatment	Acrinathrin in soil	
	<sup>14</sup> C Activity (kBq/kg)	Concentration (mg/kg)
Control	0	0
A Fresh	104.82	4.19
1-month-aged	109.40	4.37
B Fresh	104.82	4.19
1-month-aged	106.61	4.26

고 냉동건조 후 건물중을 측정하였으며, 냉동건조된 시료는 마쇄하여 분석용 시료로 사용하였다.

5. Acrinathrin의 토양중 분해산물 확인 실험

옥수수 재배 토양중 acrinathrin의 분해산물을 GC-MS로 확인하기 위하여 450 g의 음건한 토양 A를 300 ml beaker에 취하여 비표지 acrinathrin을 50 ppm되게 처리하고 유기용매를 완전히 휘발시킨 후 최대용수량의 80%에 상당하는 수분을 가하고 3엽기의 옥수수(*Zea mays* L.) 유묘 1주를 이식하였다. Beaker의 외부를 styrofoam으로 단열 및 차광한 후 무처리 토양에 옥수수를 이식한 대조구와 함께 통풍이 잘되는 비닐하우스내에서 30일간 생육시켰으며, 생육이 끝난 후 옥수수를 제거하고 토양을 음건하였다.

또한 [<sup>14</sup>C]acrinathrin을 처리한 토양의 acetone 추출액을 autoradiography하여 검출한 수종의 분해산물은 비표지 acrinathrin의 광분해산물과 비교하여 그 화학 구조를 구명하였다. 즉 비표지 acrinathrin 5 mg을 methanol 5 ml에 용해하여 2일간 자연광에 노출시켜 질소 기류하에서 농축하고 소량의 methanol에 재용해한 광조사액과 상기 acetone 추출액을 precoated TLC plate(silica gel 60F<sub>254</sub>, 20×20 cm, 0.25 mm layer thickness, E. Merck, Germany)에

각각 spotting하여 n-hexane-ethyl acetate (90 : 10, v/v) 혼합액으로 전개시킨 후 표지화합물의 autoradiogram과 자외선 조사에 의한 비표지 화합물의 chromatogram을 얻어 각각의 Rf값을 비교하였으며, 자외선을 조사하여 발색된 광조사액의 각 spot를 긁어 acetone과 methanol로 추출하고 이를 GC-MS로 분석하였다.

## 6. 방사능 계측

토양은 음건하여 균일하게 마쇄한 후 약 0.3 g을, 식물체는 냉동건조한 후 약 0.2 g을 정확히 취하여 Biological oxidizer(R. J. Harvey Instrument Corporation, U.S.A.)로 燃燒시켜 발생한  $^{14}\text{CO}_2$ 를 15 ml의  $^{14}\text{C}$ -cocktail(For Harvey Biological Oxidizer, R. J. Harvey Instrument Corporation, U.S.A.)에 흡수시켜 liquid scintillation counter(LSC, PW 4700, Philips)로 토양과 식물체중의 방사능을 계측하였다. 연소시 산소와 질소의 유속은 각각 300 ml/min이었고 catalyst zone과 combustion zone의 온도는 각각  $700^\circ\text{C}$ 와  $900^\circ\text{C}$ 이었으며, 연소시간은 4분이었다. 유기용매에 녹아 있는 시료의 방사능은 유기용매를 완전히 휘발시킨 후 toluene cocktail

(PPO 4 g과 POPOP 0.5 g을 toluene에 녹여 1 L로 함)을, 1N NaOH에 흡수된  $^{14}\text{CO}_2$ 와 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 포집된 휘발물질의 방사능 계측에는 Aquasol(Du Pont, NEN Research Products)을 사용하였다. Aquasol을 cocktail로 사용한 시료는  $4^\circ\text{C}$ 의 암소에서 24시간 안정시킨 후 방사능을 계측하였다.

## 7. 토양시료의 추출과 Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC-MS)

음건토양 60 g에 acetone 100 ml를 넣어 4 시간 진탕하고 27,000 g에서 10분간 원심분리한 후 상정액을 모으는 방법으로 추출액의 방사능이 자연방사능 수준에 도달할 때까지 추출하였다. 또한 분해산물을 확인하기 위하여 비표지 화합물을 처리한 토양의 경우는 음건 토양 50 g에 acetone 100 ml를 넣어 5 시간 진탕하고 27,000 g에서 10분간 원심분리한 후 상정액을 모으는 방법으로 4회 추출하였으며, 모두 합한 추출액을  $35^\circ\text{C}$ 에서 감압농축하고 소량의 acetone에 용해하여 소형 Florisil column을 통과시킨 후 질소 기류하에서 농축하여 GC-MS로 분석하였다. 이 때 사용된 GC-MS의 분석조건은 표 3에 제시하였다.

Table 3. GC-MS conditions for the analysis of the degradation products of acrinathrin in soil.

Instrument	HP5890 A Series II Gas Chromatograph equipped with HP5972 Series Mass Selective Detector, Hewlett Packard, U.S.A.
Column	Glass capillary column, HP-1(Cross-linked methyl silicone gum), 25 m L. $\times$ 0.2 mm I.D. $\times$ 0.33 $\mu\text{m}$ film thickness
Temperature	Column : Initial temp. $150^\circ\text{C}$ for 0.1 min, $15^\circ\text{C}/\text{min}$ to $250^\circ\text{C}$ maintained for 15 min Injector : $220^\circ\text{C}$ Detector: $280^\circ\text{C}$
Flow rate	Carrier(He) : 1 ml/min Split vent : 7 ml/min Septum purge : 1.5 ml/min
Injection volume	$1\mu\text{l}$

## 8. Autoradiography

신생 및 숙성 [ $^{14}\text{C}$ ]Acrinathrin을 처리한 후 옥수수를 재배한 토양을 acetone으로 추출하여 그 분해 산물을 보기 위한 autoradiography는 Fuji X-ray film, Medical(Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan, 20.3×25.4 cm)과 Developer X-DOL(X-ray film developer, Poohung Photo-chemical Co., Ltd., Korea), Fixer X-FIX(Poohung Photo-chemical Co., Ltd., Korea)를 사용하였다. 그리고 TLC에는 Art. 5554 (25 Folien, 20×20 cm, 0.2 mm, E. Merck, Germany)를 사용하였으며, 전개용매는 n-hexane-ethyl acetate (90 : 10, v/v) 혼합액을 사용하였다.

## 9. 토양 추출액 방사능의 水相(aqueous phase)과 有機相(organic phase)간의 분배

처리된 acrinathrin이 토양중에서 어느 정도 극성 화합물로 변환되었는지를 구명하기 위하여 acetone 토양 추출액중 100 ml를 취하여 감압농축하고 소량의 acetone에 다시 녹여 15 ml screw-capped tube에 옮긴 후 질소 기류중에서 유기용매를 휘발시켰다. 여기에 dichloromethane 5 ml와 증류수 5 ml를 넣고 격렬히 진탕하여 정지한 후 dichloro methane층과 물층에서 각각 2 ml씩을 vial에 취하고 toluene cocktail과 Aquasol을 각각 넣고 흔들어 잘 섞고 안정시킨 후 LSC로 방사능을 계측하였다.

## 10. 抽出不可 土壤束縛(soil-bound) $^{14}\text{C}$ 의 분석

유기용매로 추출액의 방사능이 자연방사능 수준이 될 때까지 추출된 토양 2 g에 5 ml의 0.1M sodium pyrophosphate를 넣고 20분간 초음파로 추출한 후 16,000 g에서 10분간 원심분리하여 불용성 humin을 분리하고 상정액을 모두 합하였으며, 이 조작을 추출액의 방사능이 자연방사능 수준이 될 때까지 계속하였다. 합한 상정액에 더 이상의 침전이 없을 때까지 conc. HCl을 가하고 16,000 g에서 10분간 원심분리하여 fulvic acid(상정액)와 humic

acid(침전물)을 분리한 후 침전물(humic acid)을 0.1N NaOH로 용해하였다. Fulvic acid와 humic acid에 혼합된  $^{14}\text{C}$  방사능은 Aquasol을 cocktail로 사용하여 계측하였으며, 추출하고 남은 토양은 Biological oxidizer로 연소하여 humin중의  $^{14}\text{C}$  방사능을 정량하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 숙성기간 및 작물재배기간중 acrinathrin의 無機化(mineralization)

Acrinathrin의 土壤熟成殘留物(soil-aged residues)을 형성하기 위한 1개월의 숙성기간중 [ $^{14}\text{C}$ ]acrinathrin으로 부터 무기화되어 방출된  $^{14}\text{CO}_2$ 의 양은 그림 4에서 보는 바와 같이 두 토양에서 큰 차이 없이 총처리 방사능의 23~24%이었다. [ $^{14}\text{C}$ ]acrinathrin이 토양중에서  $^{14}\text{CO}_2$ 를 방출하는 경로는 acrinathrin의 구조중 cyano group이 결합된 탄소( $^{14}\text{C}$ )에 인접한 ester 결합이 가수분해에 의하여 결합되어 생성된 m/z 225의 분해산물이 연속적으로 탈 HCN과 산화작용에 의하여 3-phenoxybenzoic acid로 된 후  $^{14}\text{C}$ 로 표지된 carboxyl group이 decarboxylation되면서  $^{14}\text{CO}_2$ 를 방출하는 것으로 판단되었다(그림 9 참조). 또한 토양에 처리된 화합물이  $^{14}\text{CO}_2$ 로 무기화되는 것은 화학적 분해와 미생물적 분해에 기인한다는 여러 연구자<sup>7-9)</sup>들의 보고와 Lee 등<sup>10)</sup>의 연구에 의하면 acrinathrin의 토양중 분해에는 토양 미생물이 크게 관여함을 알 수 있다. 작물재배기간중 토양 A와 토양 B로 부터 방출된  $^{14}\text{CO}_2$ 의 양은 그림 5에서 보는 바와 같이 신생(fresh) 처리구에서는 각각 총처리방사능의 25.4와 26.5%, 1개월 숙성 처리구에서는 각각 33.4와 33.2%로서 미리 숙성시킨 토양에 작물을 재배한 경우가 신생처리구보다 더 높았다. 이는 1개월간의 숙성기간 동안 이미 미생물의 분해 작용을 받아  $^{14}\text{CO}_2$ 로 분해되기 쉬운 형태의 분해산물로 어느 정도 변환되어 있었기 때문인 것으로 보인다. 한편 식물체 표면으로 부터

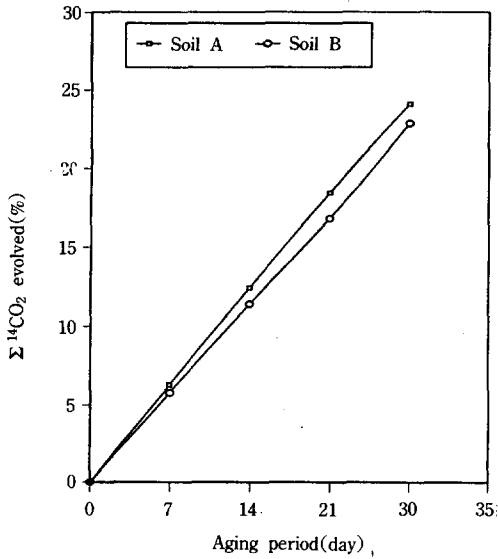


Fig. 4. Mineralization of [<sup>14</sup>C]acrinathrin to <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> from soil during the aging period.

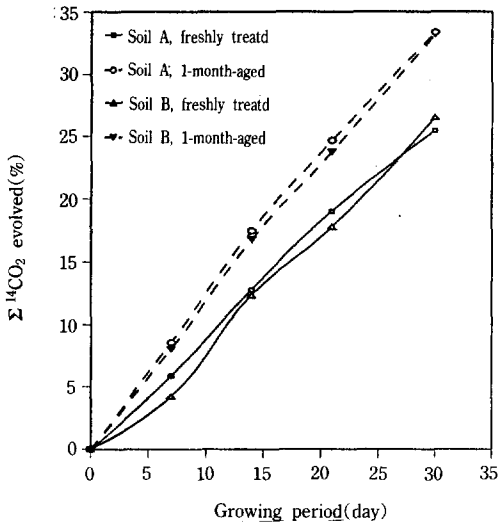


Fig. 5. Amounts of <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> evolved from [<sup>14</sup>C]acrinathrin-treated soil during 30 days of maize plant growing.

방출된 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>의 양은 총처리방사능의 0.22% 미만이었는 데 이는 옥수수에 의한 acrinathrin 토양 잔류물의 흡수이행율이 매우 낮기 때문인 것으로 보인다

(표 4 참조).

Table 4. <sup>14</sup>C activity(%) absorbed and translocated into maize plants from the [<sup>14</sup>C]acrinathrin-treated soils during the growing period of 30 days.

Soil	Treatment	<sup>14</sup> C		Total
		Roots	Shoots	
A	Freshly treated	0.18	0.04	0.22
	1-month-aged	0.15	0.05	0.21
B	Freshly treated	0.37	0.05	0.42
	1-month-aged	0.43	0.08	0.51

## 2. 옥수수에 의한 acrinathrin 토양 잔류물의 흡수이행

30일의 재배기간 동안 옥수수에 의하여 흡수이행된 acrinathrin과 그 분해산물의 양은 표 4에서 보는 바와 같이 뿌리와 지상부 모두에서 신생토양잔류물과 1개월간 숙성된 토양잔류물간에 큰 차이없이 극히 소량이었다. 즉 acrinathrin은 토양구성성분에 아주 쉽게 흡착됨을 말해주고 있다. Lee와 Kyung<sup>11)</sup>은 n-octanol-물 분배계수인 logK<sub>ow</sub>가 큰 화합물은 작물에 의한 흡수이행이 현저히 감소하였다고 보고하였다. 즉 제초제 bentazon (logK<sub>ow</sub> -0.46)과 침투성 살충제 carbofuran(logK<sub>ow</sub> 1.23~1.42) 및 제초제 3,4-dichloroaniline의 축합대사산물인 TCAB (3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene, logK<sub>ow</sub> 4.71) 토양잔류물의 비에 의한 흡수이행 실험에서 logK<sub>ow</sub>가 클수록 흡수이행율이 낮았다고 하였으며, 그 중 logK<sub>ow</sub>가 가장 큰 TCAB의 경우는 비에 흡수이행된 양이 총처리방사능의 1% 미만이었다고 보고하였다. 이를 본 실험에 사용된 acrinathrin(logK<sub>ow</sub> 5.26)과 비교해보면 TCAB의 logK<sub>ow</sub> 보다 더 크기 때문에 acrinathrin의 옥수수 체내로의 흡수이행량이 현저히 적었던 것으로 보인다. 이와 관련하여 Matthies 등<sup>12)</sup>은 식물체에 의한 농약의 흡수에 가장 중요한 요인은 K<sub>oc</sub>(토양유기탄소-물 분배계수)와 K<sub>ow</sub>라고 보

고한 바 있어 이를 뒷받침하고 있다. 그리고 토양 A보다는 토양 B에서 생육한 옥수수의 뿌리에 특히 <sup>14</sup>C 방사능이 많이 존재하는 것은 유기물 함량이 더 많은 토양 A에서 acrinathrin의 잔류물이 더 흡착되었음을 강력히 시사해 주고 있다. 또한 acrinathrin은 토양중에서 pH와 유기물 함량에 관계없이 토양 입자에 강하게 흡착되어 토양중에서 이동성이 거의 없다는 화합물의 특성<sup>4)</sup>도 옥수수에 흡수이행되지 못한 원인중의 하나일 가능성도 배제할 수 없다. 따라서 살비 및 살충의 목적으로 농작물 및 과수에 살포한 acrinathrin이 토양에 집적되어 그 위에서 재배되고 있는 옥수수에 흡수이행됨으로서 먹이사슬(food chain)에 유입될 가능성은 극히 희박한 것으로 사료되었다.

3. 식물재배기간중 acrinathrin의 행방

Acrinathrin의 신생 및 숙성잔류물을 함유한 토양에 옥수수를 재배하는 기간중 acrinathrin의 행방은

표 5에서 보는 바와 같이 acrinathrin 토양잔류물중 옥수수에 흡수이행된 양은 두 토양 모두에서 총처리량의 1% 미만이었다. 또한 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>로 무기화되어 토양으로부터 방출된 양은 신생 처리구와 숙성 처리구에서 토양 A의 경우는 각각 25.4와 33.4%, 토양 B의 경우는 각각 26.5와 33.2%로서 1개월간 숙성한 토양에서 더 높았으나 옥수수 잎 표면으로부터 방출된 양은 토양 종류와 숙성여부에 관계없이 0.3% 미만이었다. 또한 총처리방사능의 66~77%는 토양에 잔류하였으며, 회수율도 양호하였다. 따라서 토양에 처리한 acrinathrin은 휘발되거나 옥수수에 흡수이행된 양은 거의 무시할 수 있을 정도이고 주로 토양에 잔류하였으나 토양미생물에 의한 분해 가능성은 높은 것으로 판단되었다.

4. 토양의 추출

각각 처리 배경이 다른 acrinathrin의 잔류물을 함유한 토양을 acetone으로 추출하여 그 추출액을

Table 5. Fate of acrinathrin during the period of 30 days of the maize plant growing.

Pot No.	Soil	Treatment	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> evolved(%) from the surface of		<sup>14</sup> C (%)			Recovery (%)
			Maize plant	Soil	Root	Shoot	Soil	
1	A	Control	—	—	—	—	—	—
2	B		—	—	—	—	—	—
3	A	Freshly treated	0.12	24.60	0.13	0.06	72.24	99.15
4			0.07	24.79	0.11	0.04	75.00	100.01
5			—	26.87	0.29	0.03	76.78	103.97
6	A	1-month-aged	0.15	32.18	0.12	0.05	68.18	100.68
7			0.14	35.00	0.09	0.07	65.95	101.25
8			—	32.88	0.24	0.03	66.10	99.25
9	B	Freshly treated	0.14	25.79	0.14	0.04	76.78	102.89
10			0.03	30.10	0.14	0.05	66.47	96.79
11			—	23.58	0.83	0.05	74.78	99.24
12	B	1-month-aged	0.18	33.63	0.15	0.08	68.83	102.87
13			0.24	30.41	0.46	0.09	67.13	98.33
14			—	35.40	0.69	0.06	68.81	104.96



dichloromethane으로 partitioning한 결과는 표 6에서 보는 바와 같다.

[<sup>14</sup>C]acrinathrin 토양잔류물의 acetone에 의한 추출율은 신생 처리구에 옥수수를 재배하지 않은 경우는 두 토양 모두 약 64~67%로서 큰 차이가 없었으나 옥수수를 재배하였을 경우는 현저히 감소하였다. Lee와 Kyung<sup>11)</sup>은 TCAB의 3개월과 6개월간 숙성잔류물 함유토양과 신생잔류물 함유토양에서 42일간 벼를 재배한 후 토양을 추출한 결과 모든 처리구에서 추출불가 속박잔류물의 양이 현저히 증가하였으며, 이는 숙성효과(aging effect)와 근권효과(rhizosphere effect) 즉 벼 뿌리로부터 분비되는 여러 물질들<sup>13~15)</sup> 때문이라고 하였다. 따라서 본 실험에서도 옥수수를 재배한 토양에서 추출불가 속박잔류물의 양이 현저히 증가한 것은 숙성효과와 근권효과에 기인된 것으로 보인다. 또한 토양을 1개월간 숙성하였을 경우는 숙성하지 않은 신생 잔류물 처리구에 비해 추출율이 현저히 감소하였는데 이는 acrinathrin이 토양 구성성분에 강하게 흡착되는 성질외에 1개월간의 숙성기간중 어느 정도 극성화합물로 분해되어 토양에 더욱 강력하게 흡착 또는 결

합되었기 때문인 것으로 보인다.

5. 토양 추출액의 극성 변화 및 추출불가 토양속박 잔류물의 분석

토양에 처리한 acrinathrin이 분해되어 극성화합물로 변한 정도를 알아보기 위하여 각각 처리 배경이 다른 acrinathrin 잔류물을 함유한 토양 추출액의 수상과 유기상간의 분배실험 결과는 표 6에서 보는 바와 같이 수상에 분배된 방사능은 모든 처리구에서 총처리 방사능의 5% 미만으로서 주로 유기상에 분배하였으며, 이를 숙성기간 및 옥수수 재배 기간중 발생한 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>량(총처리 방사능의 23~33%)과 비교해 보면 분해산물중 극성화합물의 양이 상대적으로 적거나 또는 극성 분해산물이 토양 구성성분에 강하게 흡착되어 추출용매인 acetone으로는 추출되지 않았기 때문인 것으로 보이나 숙성 토양과 옥수수 재배 토양의 acetone에 의한 추출율이 31% 미만임을 감안하면 후자일 가능성이 훨씬 높다고 판단된다. 또한 토양 추출액 방사능의 수상과 유기상간의 분배 실험에서 토양 특성과 숙성 기간 및 작물재배

Table 6. Extraction of the [<sup>14</sup>C]acrinathrin-treated soils in the absence and presence of maize plants with acetone and the partitioning of the extracts between aqueous phase and organic phase.

Aqueous phase + organic phase = 100%, acetone-extractable + bound = 100%

Soil	Treatment	Maize plant	Acetone-extractable (%)	Distribution(%) of <sup>14</sup> C after partitioning		Non-extractable (%)
				Aqueous phase	Organic phase (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	
A	Freshly treated	No	66.51	3.88	96.12	33.49
		Yes	30.68	1.47	98.53	69.32
	1-month-aged	No	23.17	3.06	96.94	76.83
		Yes	22.91	4.15	95.85	79.67
B	Freshly treated	No	63.08	0.84	99.16	36.20
		Yes	22.91	0.52	99.48	77.09
	1-month-aged	No	29.36	1.43	98.57	70.65
		Yes	14.94	3.41	96.53	85.06

여부에 따른 영향은 나타나지 않았다.

유기용매에 의해 추출이 불가능한 토양속박 acrinathrin 잔류물을 분석한 결과는 표 7에서 보는 바와 같이 주로 fulvic acid와 humin에 분포되고 humic acid에 분포된 양은 상대적으로 적었다. 또한 수용성인 fulvic acid에 분포된 방사능이 1개월 숙성후 옥수수를 재배한 토양 A를 제외한 모든 처리구에서 약 50% 이상인 점을 감안하면 토양중 acrinathrin의 극성 분해산물이 토양 구성물질에 acetone에 의해 추출되지 않을 정도로 강하게 흡착 또는 결합되어 토양 추출액 방사능의 수상 분배율이 5% 미만으로 매우 낮았던 것으로 보인다.

5. Acrinathrin의 토양중 분해 경로

옥수수를 재배한 토양중 acrinathrin의 분해산물을 구명하기 위하여 비표지 acrinathrin을 50 ppm 되게 처리하고 30일간 옥수수를 재배한 토양의 acetone 추출액을 GC-MS로 분석한 결과는 그림 6과 7에서 보는 바와 같이 모화합물의 구조중 cyano group이 결합된 탄소에 인접한 ester 결합이 가수분해에 의해 결합되어 생성된 m/z 225 (3-phenoxybenzaldehyde cyanohydrin, peak #2와 #3)와 이

로부터 탈 HCN된 m/z 198 (3-phenoxybenzaldehyde, peak #1)의 분해산물이 검출되었다. 그림 6에 제시한 peak #3의 mass spectrum(그림 7-C)에서는 m/z 225의 M<sup>+</sup> peak가 나타났으나 peak #2(그림 7-B)의 경우는 M<sup>+</sup> peak가 나타나지 않았으며, 이는 cyanohydrin이 불안정하기 때문에 mass spectrum에 M<sup>+</sup> peak가 나타나지 않는 경우가 있음에 기인한 것으로 보인다. 이 분해산물은 그 구조에 1개의 chiral center가 있어 2종의 입체이성체를 가지며, 그림 6에 제시한 peak #2과 #3의 mass spectrum이 동일한 점을 감안하면 서로 enantiomers인 것으로 사료된다.

Acrinathrin을 처리하고 옥수수를 재배하기 전후 토양 acetone 추출액과 광조사액을 cochromatography하여 얻은 autoradiogram과 TLC chromatogram은 그림 8에서 보는 바와 같이 acrinathrin이 토양중에서 분해되어 3종의 분해산물과 1종의 미확인 분해산물을 생성하였으나 토양의 종류와 숙성여부에 따른 차이는 크지 않았다. 이 등<sup>16)</sup>은 태양광선에 의한 acrinathrin 대사를 구명하기 위하여 자연광에 2일간 노출시킨 acrinathrin 용액(5 mg/5 ml methanol)을 thin-layer chromatography하였을 때 그림 8에 제시한 autoradiogram과 거의 유사한 thin-

Table 7. Change in the non-extractable <sup>14</sup>C after applied to soil samples as [<sup>14</sup>C]acrinathrin in the absence and presence of maize plants. Fulvic acid+Humic acid+Humin=100%

Soil	Treatment	Maize plat	Non-extractable bound residue(%)	Fulvic acid(%)	Humic acid(%)	Humin (%)
A	Freshly treated	No	33.49	78.83	1.58	19.59
		Yes	69.32	48.49	2.38	49.13
	1-month-aged	No	76.83	54.24	1.46	44.30
		Yes	79.67	40.42	2.15	57.43
B	Freshly treated	No	36.20	79.60	4.09	16.31
		Yes	77.09	57.50	5.62	36.88
	1-month-aged	No	70.65	63.94	4.71	31.35
		Yes	85.06	48.93	6.68	44.39

layer chromatogram을 얻었으며, 자외선 조사에 의하여 발색된 이 TLC판상의 각 부위를 acetone과 methanol로 추출한 후 GC-MS로 분석한 결과 표 8에 제시한 바와 같이 m/z 214, m/z 198, m/z 228인 3종의 광분해산물과 8종으로 예상되는 acrinathrin의 입체이성체중 5종이 확인되었다고 하였다. 그림 8의 autoradiogram에 나타난 분해산물 I (m/z 214)과 분해산물 III(m/z 228) 및 미확인 분해산물이 그림 6의 TIC에서 검출되지 않은 것은 토양중 이들 분해산물들의 농도가 GC-MS의 검출한계 미만이거나 토양구성성분에 강하게 흡착되어 추출되지 않았기 때문(분해산물 I)인 것으로 보인다. 따라서 acrinathrin은 토양중에서 그림 9에 제시한 바와 같이 그 구조중 cyano group이 결합된 탄소(<sup>14</sup>C)에 인접한 ester 결합이 가수분해에 의하여 결렬되어 m/z 225의 분해산물을 생성하고 그로부터 HCN이 떨어져 m/z 198인 분해산물 II로 분해된 후 다시 산화작용에 의하여 m/z 214인 분해산물 I이 되고 이

화합물이 아직 밝혀지지 않은 경로를 거쳐 methylation되어 분해산물 III을 형성하거나 또는 <sup>14</sup>C로 표시된 carboxyl group이 decarboxylation되어 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>를 방출하는 과정을 통하여 분해되는 것으로 보인다.

요 약

Pyrethroid계 살비살충제 acrinathrin 토양잔류물의 행적을 구명하기 위하여 [<sup>14</sup>C]acrinathrin의 신생 및 1개월간의 숙성잔류물을 함유한 2종의 토양이 담긴 특수 제작한 stainless steel pot에서 옥수수를 1개월간 재배하였다. 1개월의 숙성기간과 1개월의 옥수수 재배기간중 [<sup>14</sup>C]acrinathrin이 무기화되어 발생된 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>의 양은 두 토양 모두 총처리 방사능의 각각 23~24%와 24~33%이었다. 1개월간 재배한 후 수확한 옥수수의 지상부와 지하부에 흡수이행된 방사능은 두 토양 모두에서 각각 총처리 방사능의

Table 8. Degradation products of acrinathrin in methanol (1,000 ppm) exposed to sunlight for 2 days, as identified by GC-MS.

Degradation product identified	Structural formula	Molecular ion (M <sup>+</sup> ) m/z	Typical fragment	Rf value	Remarks
3-phenoxy-benzaldehyde		198	169 (M <sup>+</sup> - CHO)	0.27	
3-phenoxy-benzoic acid		228	197 (M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> O) 169 (M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> C(=O)O)	0.05	Obtained by methylation with CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Methyl 3-phenoxy-benzoate		228	197 (M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> O) 169 (M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> C(=O)O)	0.58	

0.1%와 1% 미만인 반면 전체 방사능의 65~80%는 토양에 남아 있었다. [<sup>14</sup>C]acrinathrin을 처리한 후 옥수수를 재배하기 전과 후 토양 추출액의 autoradiography와 GC-MS로 1종의 미확인 분해산물을

비롯하여 m/z 198, m/z 228 및 m/z 214의 분해산물을 검출하였고 비표지 acrinathrin을 처리하고 30일간 옥수수를 재배한 토양 추출액에서는 GC-MS로 m/z 225와 m/z 198의 분해산물을 확인하였다. 토

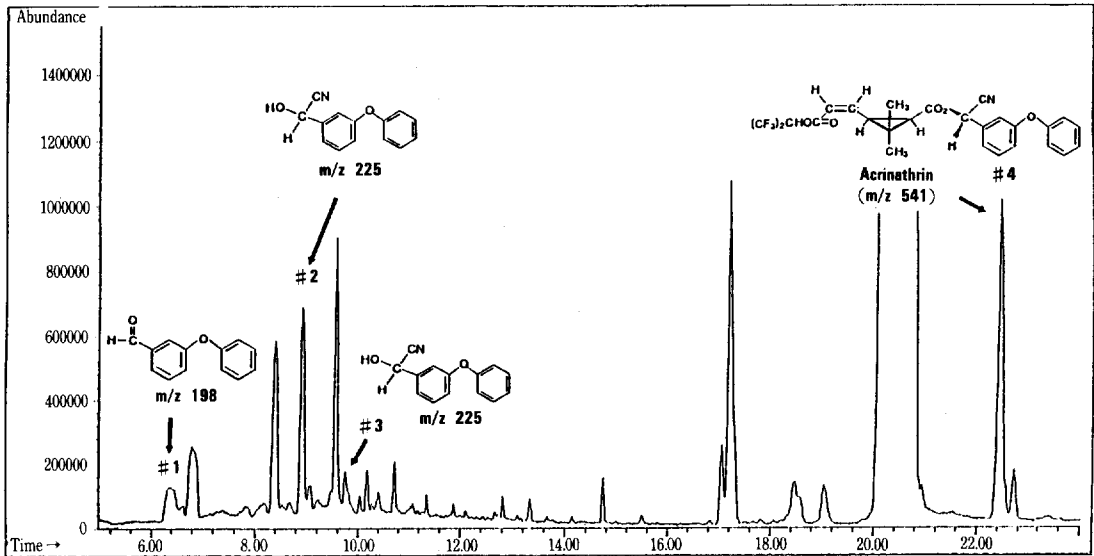


Fig. 6. Total ion chromatogram of actone extract of the soil treated with 50 ppm acrinathrin and grown with maize plants for 30 days.

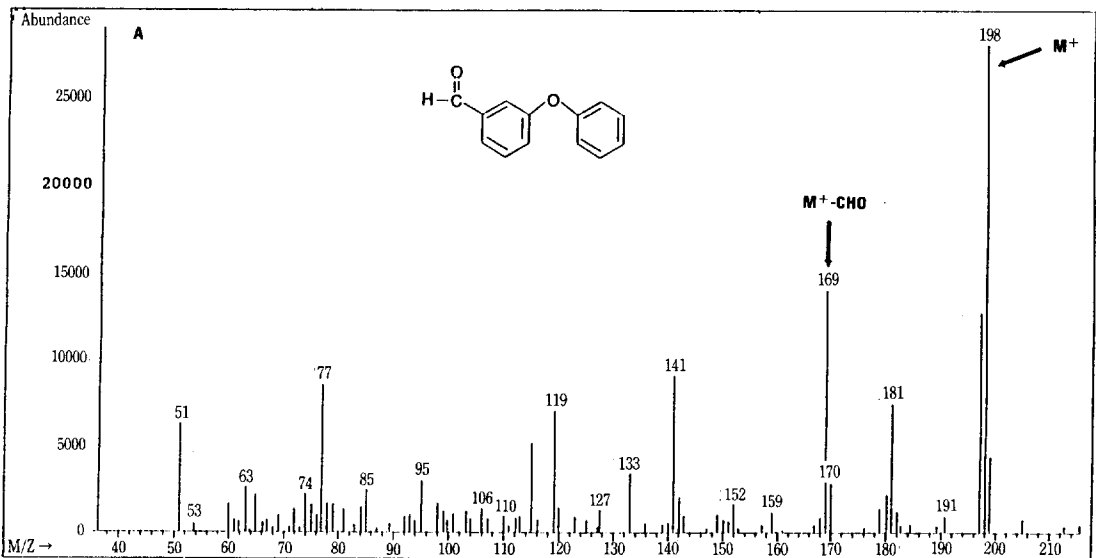
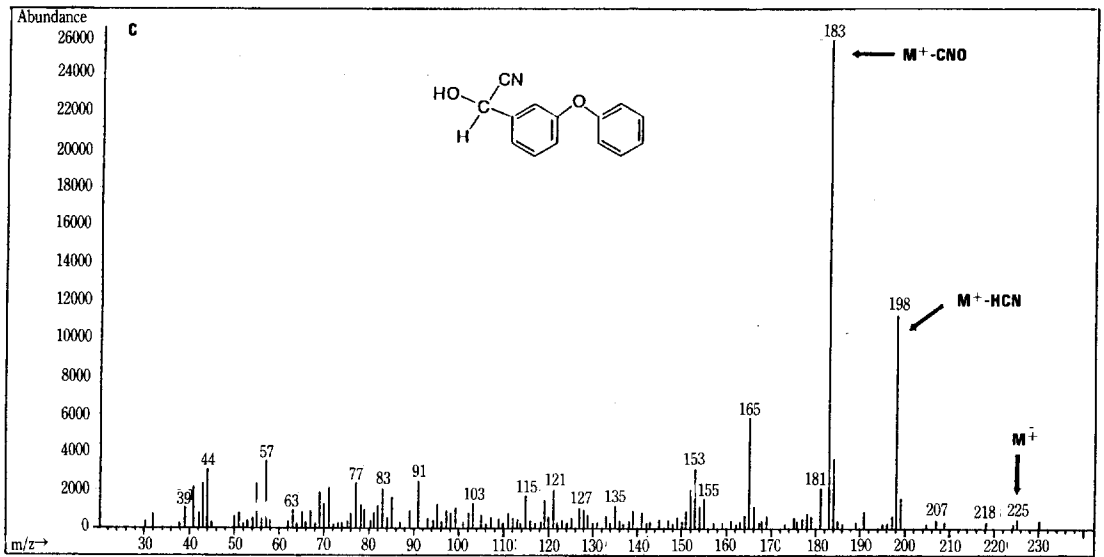
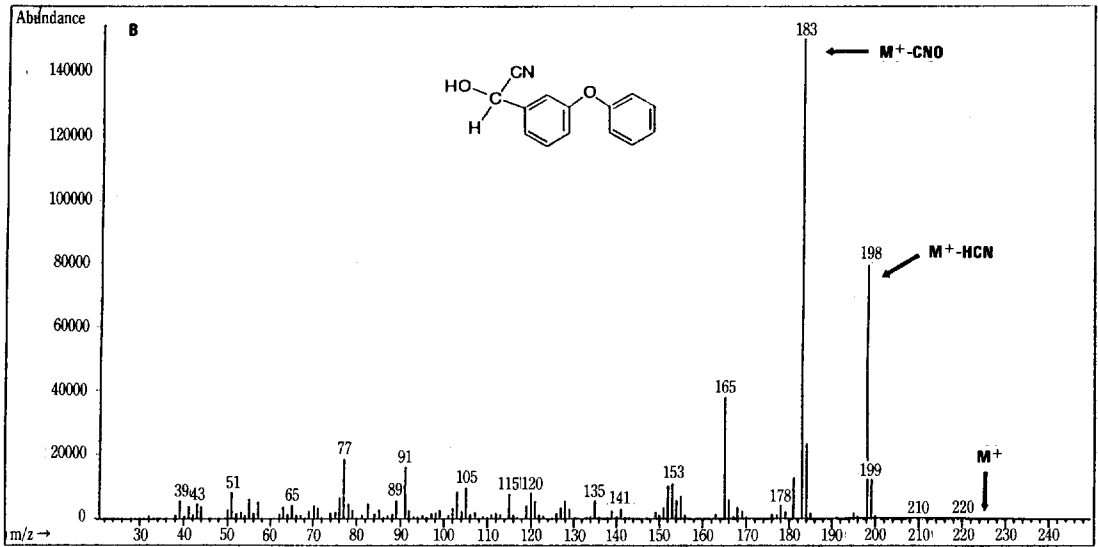


Fig. 7. Mass spectra of the peak #1(A), peak #2(B), and peak #3(C) on the TIC in Fig. 6.

Fig. 7. Continued.



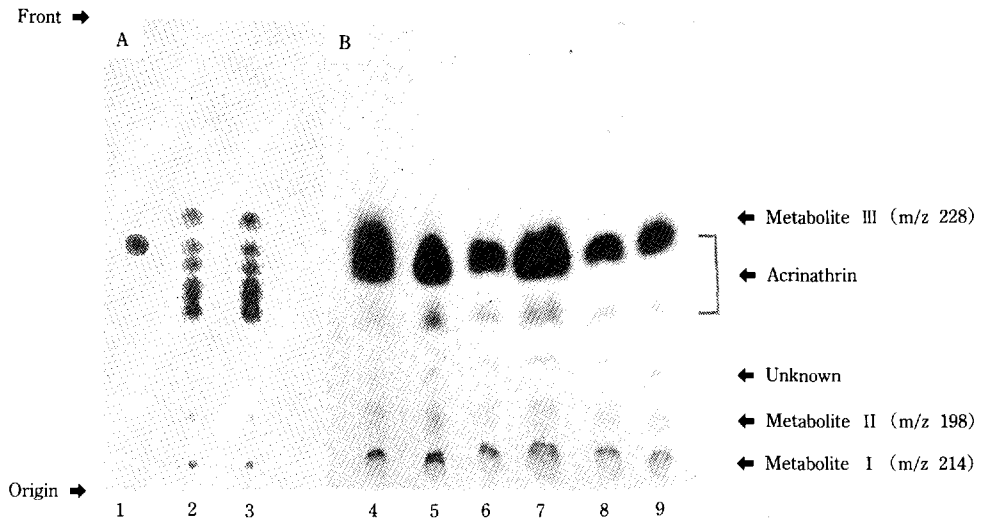


Fig. 8. TLC chromatogram(A) of acrinathrin in methanol exposed to sunlight for 2 days and autoradiogram(B) of the acetone extracts of soils treated with fresh and 1-month-aged acrinathrin.  
 1 : Authentic acrinathrin  
 2 : Acrinathrin (5 mg/5 ml methanol)  
 3 : Acrinathrin (25 mg/5 ml methanol)  
 4 : Before planting, Soil A, 1-month-aged  
 5 : Before planting, Soil B, 1-month-aged  
 6 : After planting, Soil A, Freshly treated  
 7 : After planting, Soil A, 1-month-aged  
 8 : After planting, Soil B, Freshly treated  
 9 : After planting, Soil B, 1-month-aged

양중에서 acrinathrin은 cyano group이 결합된 탄소 (<sup>14</sup>C)에 인접한 ester 결합이 가수분해되어 3-phenoxybenzaldehyde cyanohydrin을 형성한 후 뒤이어 HCN이 제거되어 3-phenoxybenzaldehyde를 생성하고 이것이 다시 3-phenoxybenzoic acid로 산화된 후 decarboxylation에 의하여 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>가 방출되는 것으로 판단되었다. 1개월간 옥수수를 재배한 토양과 1개월간 숙성한 토양의 acetone에 의한 추출물은 두 토양 모두에서 총처리 방사능의 31% 미만이었으며, 토양 추출액 방사능은 95% 이상이 유기상에 분배되었다. 따라서 acrinathrin은 토양중에서 분해가 신속하고 토양구성성분에 쉽게 흡착 또는 결합되어 작물에 흡수이행되지 않는 것으로 판단되었다.

謝辭 : 본 연구는 1993년도 한국학술진흥재단 자유공모과제(지방대학육성과제) 지원 연구비에 의하여 수행되었으며, 연구비를 지원해 준 동 재단과 [<sup>14</sup>C]acrinathrin을 분양해 준 Roussel Uclaf社(Romain-

ville, France) 및 그것을 알선해 준 (주)경농에 사의를 표합니다.

### 인용문헌

1. Leahey, J. P. (1985). The Pyrethroid Insecticides, Taylor & Francis, London, p. 263~342.
2. Barnhouse, L. W., G. W. Suter II, S. M. Bartell, and C. T. Hunsaker (1990). Prospective Advances in Ecological Risk Assessments for Pesticides, in Pesticide Chemistry, Helmut Frehse (ed.), p. 445~453.
3. Tessier, J. R., A. P. Têche, and J. P. Demoute (1983). Synthesis and Properties of New Pyrethroids, Diesters of the Nor-Pyrethric Series, in Pesticide Chemistry, Miyamoto J. and P. C. Kearney (ed.), Vol. 1, p. 95~100.
4. Worthing, C. R. (1991). The Pesticide Ma-

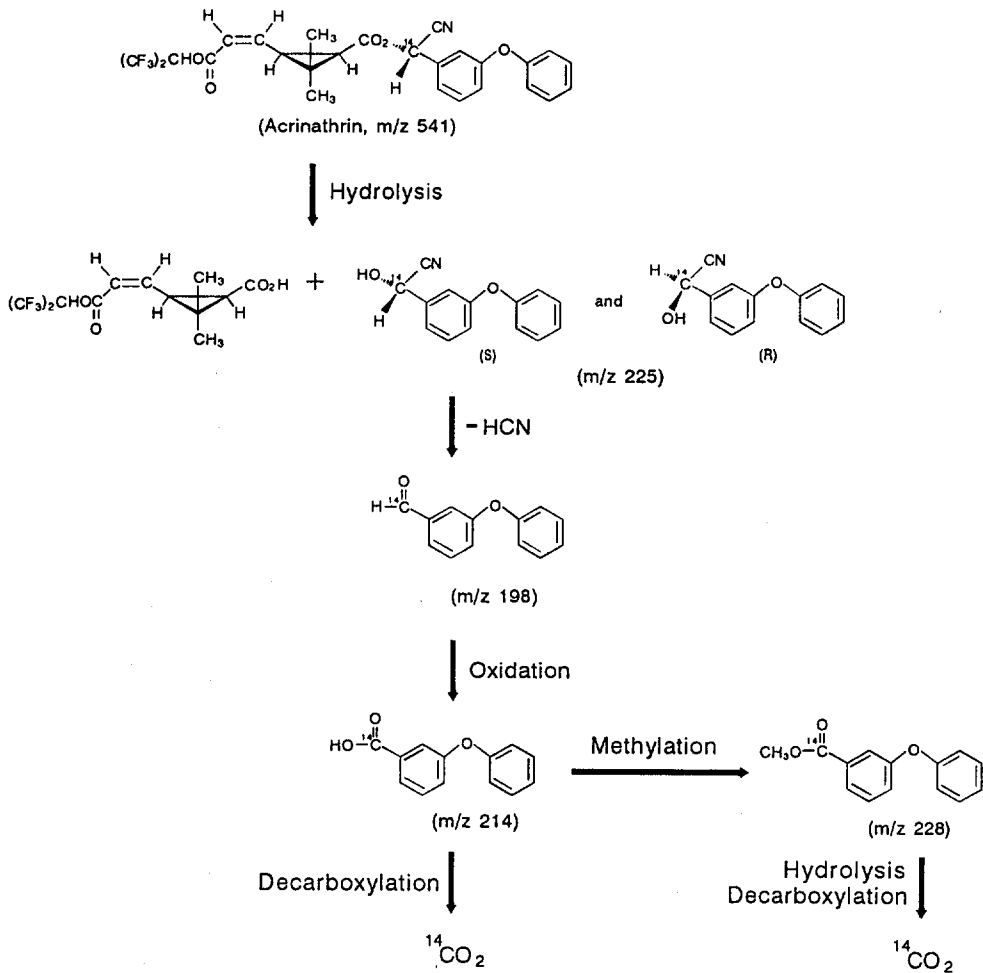


Fig. 9. Possible pathway of acrinathrin degradation in soil.

- nual. 9th Edition, British Crop Protection Council, p. 8.
5. 농약공업협회 (1994). 농약사용지침서, p. 436~437.
  6. 농약공업협회 (1994). 농약연보, p. 440~441.
  7. Caro, J. H., H. P. Freeman, D. E. Glotfelty, B. C. Turner, and W. M. Edwards (1973). Dissipation of soil-incorporated carbofuran in the fields. *J. Agric. Food Chem.*, **21**(6), 1010~1015.
  8. Archer, T. E., J. D. Stockes, and R. S. Bringhamhurst (1977). Fate of carbofuran and its metabolites on strawberries in the environment. *J. Agric. Food Chem.*, **25**(3), 536~541.
  9. Williams, I. H., H. S. Pepin, and M. T. Brown (1976). Degradation of carbofuran by soil microorganisms. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **15**, 244~249.
  10. Lee, J. K., K. S. Kyung, K. C. Ahn, and J. W. Kwon (1995). Microbial degradation of the

- acaricide-insecticide acrinathrin in the environment as evidenced by a <sup>14</sup>C radiotracer. Gordon Research Conference, Applied and Environmental Microbiology, New Hampton, New Hampshire, July 2~7, 1995, U.S.A.
11. Lee, J. K. and K. S. Kyung (1995). Uptake of TCAB(3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene) soil residues by rice(*Oryza sativa* L.), *J. Agric. Food Chem.*, **43**(2), 519 ~523.
  12. Matthies, M., H. Behrendt, and S. Trapp (1991). Modeling and model validation for exposure assessment of the terrestrial environment, *Pesticide Chemistry, Advances in International Research, Development, and Legislation*, Proceedings of the 7th IUPAC, 433~444.
  13. Kimura, M., H. Wade, and Y. Takai (1977). Studies on the rhizosphere of paddy rice (Part 4), Physical and chemical features of rhizosphere (II), *Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr.*, **48**, 540~545.
  14. Curl, E. A. and B. Truelove (1986). The rhizosphere. In *Advanced Series in Agricultural Sciences*, Yaron, B. and Bet-Dagan ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **15**, 55~77.
  15. Krafczyk, I. G. Trolldeiner, and H. Beringer (1984). Soluble root exudates of maize: Influence of potassium supply and rhizosphere microorganisms, *Soil Biol. Biochem.* **16**, 315~322.
  16. 이재구, 경기성, 안기창, 권정옥 (1995). 살비살충제 Acrinathrin의 광분해, 미발표 자료.