

살비살충제 [^{14}C]Acrinathrin 토양 잔류물의 행적 구명

II. 토양중 분해

이재구 · 경기성 · 오경석*

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

II. Degradation in Soil

Jae-Koo Lee, Kee-Sung Kyung, Kyeong-Seok Oh

Abstract

In order to elucidate the degrading characteristics of the pyrethroid acaricide-insecticide, acrinathrin in two different types of soils, Soil A (pH, 5.8; organic matter, 3.4%; C.E.C., 115 mmol (+)/kg soil; texture, sandy loam) and Soil B (pH, 5.7; organic matter, 2.0%; C.E.C., 71 mmol (+)/kg soil; texture, sandy loam), residualities of the non-labeled compound under the field and laboratory conditions, extractability with organic solvents and formation of non-extractable bound residues, and degradabilities of [^{14}C]acrinathrin as a function of aging temperature and aging period were investigated. The half lives of acrinathrin in Soil A treated once and twice were about 18 and 22 days and in Soil B about 13 and 15 days, respectively, in the field, whereas, in the laboratory, those in Soil A and B were about 36 and 18 days, respectively, suggesting that the compound would be non-persistent in the environment. The amounts of $^{14}\text{CO}_2$ evolved from [^{14}C]acrinathrin in Soil A and B during the aging period of 24 weeks were 81 and 62%, respectively, of the originally applied ^{14}C activity, and those of the non-extractable soil-bound residues of [^{14}C]acrinathrin were about 70% of the total ^{14}C activity remaining in both soils, increasing gradually with the aging period. Degradation of [^{14}C]acrinathrin in both soils increased with the aging temperature. Three degradation products of m/z 198 (3-phenoxy benzaldehyde), m/z 214 (3-phenoxybenzoic acid), and m/z 228 (methyl 3-phenoxybenzoate) as well as an unknown were detected by autoradiography of acetone extracts of both soils treated with [^{14}C]acrinathrin

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

* 농촌진흥청 농업과학기술원 작물보호부. Department of Crop Protection, National Agricultural Science & Technology Institute, Rural Development Administration, 441-707 Suwon, Korea

and aged for 15, 30, 60, 90, 120, and 150 days, respectively, and the degradation pattern of acrinathrin was identical in both soils. Acrinathrin in soil turned out to be degraded to 3-phenoxybenzaldehyde cyanohydrin by hydrolytic cleavage of the ester linkage adjacent to the ^{14}C with a cyano group, the removal of hydrogen cyanide therefrom led to the formation of 3-phenoxybenzaldehyde as one of the major products, and the subsequent oxidation of the aldehyde to 3-phenoxybenzoic acid, followed by decarboxylation would lead to the evolution of $^{14}\text{CO}_2$.

서 론

포장에 살포된 농약은 태양광선을 흡수하여 광화학적 반응에 필요한 energy를 얻게 되며, 이 energy에 의하여 광분해를 받게 된다. 토양 처리형 농약 뿐만 아니라 작물에 살포된 농약도 작물체 표면에서의 광분해와 작물체내에서의 여러 생화학적 분해 과정을 거친 후 강우 등에 의하여 결국 토양에 유입된다. 토양에 유입된 농약은 작물의 흡수 이행에 의한 식물체내 대사, 토양미생물에 의한 분해, 토양 입자와의 흡착, 용탈 작용 등으로 소실되며¹⁾, 이 중 특히 토양 미생물에 의한 분해가 주된 분해 작용이다. 다양한 토양 미생물군은 토양에 유입된 농약의 활성성분을 분해하는데 매우 중요한 역할을 하며, 이 분해 과정은 일반적으로 미생물의 생육을 증대시키는 적당한 온도와 습도 및 부가적인 영양원인 식물의 유기성 잔류물 등과 같은 요인에 의해 영향을 받는다. 또한 토양중 농약의 흡착 및 고정분 분해작용은 아니지만 농약의 방제효과와 식물과 토양 서식동물에 대한 생물이용도(bioavailability) 및 환경잔류성 평가에서 매우 중요하며, 토양 구성성분과 흡착 또는 결합한 농약이 토양속박 잔류물(soil-bound residue)을 형성하여 잠정적으로 불활성화된 형태로 잔류하기도 하나 궁극적으로는 여러 환경요인들의 복합적인 상호작용에 의해 최종산물인 CO_2 로 분해되어 소실된다. 그러나 농약의 토양잔류물중 유기용매로 추출이 불가능한 잔류물(non-extractable bound residue)은 ^{14}C 등과 같은 방사성 동위원소로 표지된 화합물을 이용하여야만 분석이 가능²⁾하여 이러한 연구에 있어서 방사성 동위원소의 사용은 이미 세계적으로 필수적인 추세이다. 또한 이

추출불가 토양속박 잔류물은 현재 관행적으로 사용되는 기존의 분석법으로는 검출할 수 없고 토양 미생물과 생육중인 작물에 의해 토양으로 부터 유리된다는 여러 연구자들의 보고³⁻⁷⁾를 감안하면 환경중 농약 잔류량을 과소평가 하게 되어 잠재적인 환경문제를 야기할 가능성이 있다.

따라서 본 연구에서는 합성 pyrethroid계 살비살충제인 acrinathrin((S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl(Z)-(1R,3S)-2,2-dimethyl-3-[2-(2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethyl-ethoxycarbonyl)vinyl]cyclopropanecarboxylate)의 토양중 분해를 비롯한 토양중 행적을 구명하기 위하여 물리화학적 특성이 상이한 2종의 발토양을 선정하여 비표지 화합물을 이용한 포장 및 실내조건에서의 잔류성 실험과 아울러 ^{14}C 로 표지된 화합물을 이용한 방사성 추적자법으로 숙성기간과 숙성온도별 acrinathrin 토양 잔류물의 동태를 추적하였다.

재료 및 방법

1. 공시토양 및 공시화합물

제 I 보⁸⁾에서 사용한 것과 동일한 토양과 화합물을 사용하였으며, 포장시험의 약제로는 6.06% acrinathrin EC를 사용하였다.

2. 포장 및 실내조건에서 acrinathrin의 토양잔류성 실험

Acrinathrin의 토양 잔류성 실험은 포장과 실내시험을 병행하였다. 포장시험은 충북 청주와 충남 연기 지역의 밭포장에 10 m² 크기의 1회와 2회 처리

구를 각각 만들고 공시약제를 2,000배 희석하여 1 회당 0.015 kg a.i./10a로 살포한 후 일정기간별로 시료를 채취하였다. 토양시료는 포장의 여러 지점에서 약 1 kg 정도를 채취하여 음건한 후 2 mm 체를 통과시켜 분석용 시료로 사용하였다. 실내시험은 건물중 기준으로 30 g의 공시토양을 유리시험관(직경 2.6 cm×높이 20 cm)에 취하고 비표지 acrinathrin을 0.12 ppm되게 처리한 후 유기용매(acetone)를 완전히 휘발시키고 골고루 섞었다. 여기에 최대용수량의 40%에 상당하는 각 토양의 현탁액을 가하고 24±1°C에서 熟成(aging)하였으며, 손실된 수분은 매주 보충하였다.

3. [¹⁴C]acrinathrin의 토양중 분해

① 숙성기간에 따른 토양별 분해 실험

숙성기간에 따른 [¹⁴C]acrinathrin의 토양중 분해를 시험하기 위하여 공시토양 각 1 kg(건조토양 기준)을 stainless steel로 제작한 숙성 용기(내경 17 cm×높이 10 cm)에 취하고 1.7 kBq의 [¹⁴C]acrinathrin에 비표지 acrinathrin을 첨가하여 토양에 대한 전체 농도가 0.12 ppm이 되도록 한 후 유기용매(acetone)를 완전히 휘발시키고 골고루 섞었다. 이 토양에 최대용수량의 40%에 상당하는 그 토양의 현탁액을 가하고 24±1°C의 암소에서 soda lime으로 CO₂를 제거한 공기를 공급하면서 호기적으로 각각 24주간 숙성하였으며, 이 기간중 손실되는 수분은 매주 보충하였다. 또한 숙성기간중 발생하는 ¹⁴CO₂와 휘발물질은 각각 1N NaOH와 0.1N H₂SO₄에 포집하였다.

② 숙성온도에 따른 토양별 분해 실험

숙성온도에 따른 [¹⁴C]acrinathrin의 분해특성을 구명하기 위하여 공시토양 각 20 g을 유리시험관(직경 2.6 cm×길이 20 cm)에 취하고 6.66 kBq의 [¹⁴C]acrinathrin에 비표지 acrinathrin을 첨가하여 토양에 대한 전체 농도가 0.12 ppm이 되도록 한 후 유기용매(acetone)를 완전히 휘발시키고 골고루 섞었다. 이 토양에 최대용수량의 40%에 상당하는 수

분을 가하고 15±1, 24±1, 30±1°C의 암소에서 soda lime으로 CO₂를 제거한 공기를 공급하면서 호기적으로 각각 75일간 숙성시켰다. 숙성 기간중 손실되는 수분은 매주 보충하였으며, 이 기간중 토양으로부터 발생하는 ¹⁴CO₂는 1N NaOH에 흡수시켜 그 방사능을 계측하였다.

③ 숙성기간에 따른 추출불가 토양속박잔류물(non-extractable soil-bound residue)의 변화 실험

숙성기간에 따른 [¹⁴C]acrinathrin의 추출불가 토양속박잔류물 형성 정도를 시험하기 위하여 공시토양 각 20 g을 유리시험관(직경 2.6 cm×높이 20 cm)에 취하고 7.20 kBq의 [¹⁴C]acrinathrin에 비표지 acrinathrin을 첨가하여 토양에 대한 전체 농도가 0.12 ppm이 되도록 한 후 유기용매(acetone)를 완전히 휘발시키고 골고루 섞었다. 이 토양에 최대용수량의 40%에 상당하는 그 토양의 현탁액을 가하고 24±1°C의 암소에서 soda lime으로 CO₂를 제거한 공기를 공급하면서 호기적으로 각각 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150일간 숙성하였으며, 이 기간중 토양으로부터 발생하는 ¹⁴CO₂는 1N NaOH에 흡수시켜 그 방사능을 계측하였다.

4. 방사능 계측

음건하여 균일하게 마쇄한 약 0.3 g의 토양을 Biological oxidizer(R. J. Harvey Instrument Corporation, U.S.A.)로 燃燒시켜 발생한 ¹⁴CO₂를 15 ml의 ¹⁴C-cocktail(For Harvey Biological Oxidizer, R. J. Harvey Instrument Corporation, U.S.A.)에 흡수시켜 liquid scintillation counter(LSC, PW 47 00, Philips)로 토양중 방사능을 계측하였다. 연소시 산소와 질소의 유속은 각각 300 ml/min이었고 catalyst zone과 combustion zone의 온도는 각각 700 °C와 900°C이었으며, 연소시간은 4분이었다. 유기용매에 녹아있는 시료의 방사능은 유기용매를 완전히 휘발시킨 후 toluene cocktail(PPO 4 g과 POPOP 0.5 g을 toluene에 녹여 1 L로 함)을, 1N

NaOH에 흡수된 ¹⁴CO₂와 0.1N H₂SO₄에 포집된 휘발물질의 방사능 계측에는 Aquasol(Du Pont, NEN Research Products)을 사용하였다. Aquasol을 cocktail로 사용한 시료는 4°C의 암소에서 24시간 안정시킨 후 방사능을 계측하였다.

5. 시료의 조제 및 분석

① 비표지 화합물을 처리한 토양

실내시험의 경우는 처리토양의 전량(30 g, 건조 토양 기준)을 그리고 포장시험의 경우는 음건하여 2 mm 체를 통과시킨 토양 30 g(건조토양 기준)을 300 ml 용량의 원심분리병에 넣고 70 ml의 acetone을 가한 후 10분간 초음파로 추출하고 27,000 g에서 10분간 원심분리하여 상정액을 모으는 방법으로 3회 추출하였다. 모두 합한 추출액을 35°C에서 감압농축하고 잔사를 10 ml의 n-hexane으로 용해하여 silica gel column에서 정제한 후 용출액을 질소기류중에서 증발시키고 5 ml의 acetonitrile에 용해하여 electron capture detector(ECD)가 장착된 gas chromatograph로 분석하였으며, 미리 작성한 검량선으로 부터 chromatogram상의 peak height를

기준으로 토양중 acrinathrin의 잔류량을 정량하였다. 상기 silica gel column을 이용한 clean-up에서는 120°C에서 3시간 동안 활성화시킨 1 g의 silica gel을 乾式充塡하고 그 상부에 소량의 무수 Na₂SO₄를 채운 유리 column(직경 1.5 cm×길이 9 cm)을 5 ml의 n-hexane-diethyl ether(75:25, v/v) 혼합액과 10 ml의 n-hexane을 감압상태에서 연속적으로 흡인하여 conditioning한 다음 10 ml의 n-hexane에 용해된 상기의 시료를 column 상부에 가하여 용출시켜 버리고 다시 6 ml의 n-hexane-diethyl ether(75:25, v/v) 혼합액으로 acrinathrin을 용출하였다. 또한 회수를 실험은 토양 30 g에 acrinathrin을 0.12 ppm되게 처리한 후 상기 시료조제방법과 동일하게 행하였다. 한편 포장시료중 acrinathrin의 잔류분석에 사용된 gas chromatography 조건은 다음 표 1에서 보는 바와 같다.

② 표지 화합물을 처리한 토양

속성온도별 토양중 분해 실험과 속성기간별 토양 속박잔류물 형성 실험의 경우는 실험 토양 전량(20 g, 건조토양 기준)을 취하여 원심분리병에 넣고 50 ml의 acetone을 가하여 진탕기위에서 3시간 진탕한

Table 1. GLC conditions for the analysis of acrinathrin in soil.

Instrument	HP5890 A Series II Gas Chromatograph, Hewlett Packard, U.S.A.
Column	Glass capillary column, Ultra 1(Cross-linked methyl silicone gum), 25 m L. × 0.32 mm I.D. × 0.17 μm film thickness
Detector	⁶³ Ni Electron Capture Detector
Temperature	Column: Initial temp. 130°C for 2 min, 5°C/min to 270°C maintained for 5 min Injector: 260°C Detector: 350°C
Flow rate	Carrier(N ₂) : 3 ml/min Make-up(N ₂) : 60 ml/min Split vent : 57 ml/min Septum purge : 1.5 ml/min
Injection volume	1 μl

후 27,000 g에서 10분간 원심분리하여 상정액을 모으는 방법으로 추출액의 방사능이 자연방사능 수준이 될 때까지 추출하였다. 모두 합한 토양추출액의 ¹⁴C 방사능을 계측하고 35°C에서 감압농축한 후 잔사를 소량의 acetone으로 용해하여 소형 Florisil column을 통과시키고 용출액을 질소기류하에서 증발시켜 thin-layer chromatography(TLC)와 autoradiography를 행하였으며, 숙성기간별 토양중 분해 실험의 경우는 음건 토양 50 g을 취하여 원심분리 병에 넣고 100 ml의 acetone을 가한 후 상기의 방법과 동일하게 시료를 조제하였다. 한편 추출이 끝난 토양은 Biological oxidizer로 연소시킨 후 LSC로 방사능을 계측하여 추출불가 토양속박잔류물을 정량하였다.

6. Acrinathrin의 토양중 분해산물 확인 실험

숙성기간에 따른 [¹⁴C]acrinathrin의 추출불가 토양속박잔류물 형성 정도를 시험하기 위하여 공시토양 각 20 g에 [¹⁴C]acrinathrin과 비표지 acrinathrin을 처리한 후 각각 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150 일간 숙성한 토양의 acetone 추출액을 autoradiography하여 검출한 수종의 분해산물은 이 등⁸⁾의 방법에 따라 구명하였다.

7. Thin-layer chromatography(TLC)와 autoradiography

[¹⁴C]acrinathrin의 방사화학적 순도와 그 분해산물을 확인하기 위한 autoradiography에는 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) 및 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, 전개용매로는 n-hexane-ethyl acetate(90 : 10, v/v) 혼합액을 사용하였다.

결과 및 고찰

1. Acrinathrin의 토양잔류성

포장시험으로 부터 구한 토양중 acrinathrin의 반감기는 표 2, 그림 1, 그림 2 및 그림 3에서 보는 바와 같이 토양 A의 경우 1회와 2회 처리구에서 각각 18일과 22일이었으며, 토양 B의 경우는 각각 13일과 15일로서 토양 A가 토양 B보다 잔류성이 약간 더 컸다. 또한 실내시험의 경우는 토양 A와 토양 B에서 각각 36일과 18일로서 포장시험에서와 마찬가지로 토양 A에서 잔류성이 컸으나 포장시험보다 약간 더 큰 토양잔류성을 나타내었다. 토양에 살포된 농약은 주로 지표면에서의 광분해에 의해 상당량이 분해¹⁾되고 acrinathrin이 천연 pyrethroid계 살충제의 광에 대한 불안정성을 개선한 합성 pyrethroid계 살충제라 할지라도 환경중에서 다른 계통의 약제에 비해 쉽게 분해되는 특성⁹⁾을 감안하면 광분해에 의한 소실을 간과할 수 없다. 본 실험에서도 광에 노출된 포장 조건하에서 토양 A와 토양 B의 1회 처리구에서 반감기가 각각 18일과 13일임

Table 2. Half life of acrinathrin in soil in the field and laboratory.

Test	Soil	Spray frequency	Half life (day)	Equation
Field	A	Once	18	$Y=0.222e^{-0.038X}$ ($r=-0.9115$)
		Twice	22	$Y=0.424e^{-0.033X}$ ($r=-0.9795$)
	B	Once	13	$Y=0.202e^{-0.054X}$ ($r=-0.8209$)
		Twice	15	$Y=0.321e^{-0.045X}$ ($r=-0.9095$)
Laboratory	A	Once	36	$Y=0.094e^{-0.019X}$ ($r=-0.9281$)
	B	Once	18	$Y=0.108e^{-0.039X}$ ($r=-0.9147$)

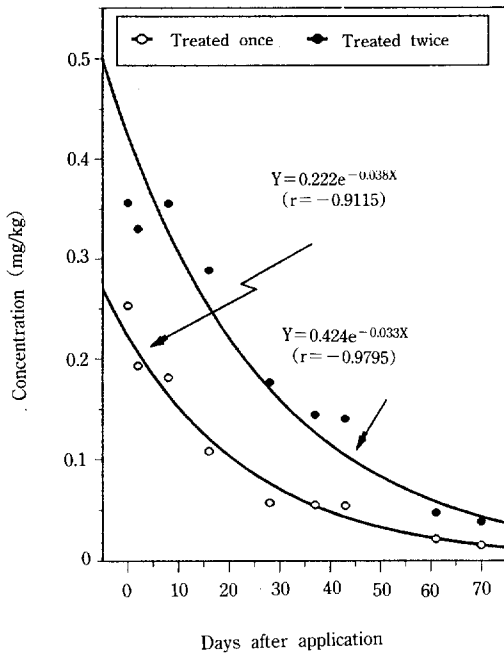


Fig. 1. Degradation of acrinathrin in Soil A treated once (0.015 kg a.i./10a) and twice (0.03 kg a.i./10a) under the field conditions.

에 비해 광이 없는 조건인 실내실험에서는 각각 36 일과 18일로서 포장조건에 비해 반감기가 1.4~2배 더 길고 처리 후 3일 까지의 토양 잔류 농도가 그 이후보다 급격히 감소하는 것을 보면 토양 표면에 살포된 직후의 acrinathrin은 태양 광선에 의해 분해될 수 있음을 시사하였다. 그러나 acrinathrin의 토양중 분해에는 토양미생물이 크게 관여한다는 이동¹⁰⁾의 보고를 감안하면 분해에 미치는 토양 미생물의 영향을 배제할 수는 없으나 토양 미생물에 의한 분해는 처리 후 일정 기간의 유도기(lag period)를 거치므로 처리 직후의 분해에 미치는 영향은 태양광선보다는 현저히 적을 것으로 보인다. 또한 그림 1과 2 및 3에서 보는 바와 같이 토양중 acrinathrin은 처리 후 초기에는 급격히 감소하였으나 시간이 경과함에 따라 완만한 분해 양상을 보였으며, 이에 대해 金澤¹¹⁾은 농약이 포장에 살포된 직후에는

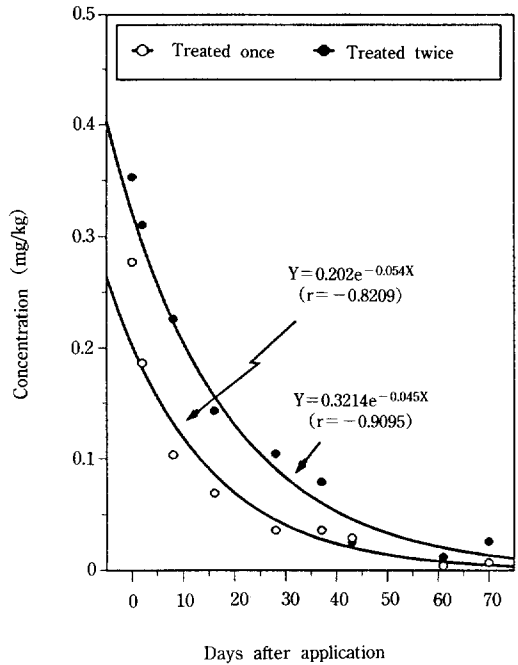


Fig. 2. Degradation of acrinathrin in Soil B treated once (0.015 kg a.i./10a) and twice (0.03 kg a.i./10a) under the field conditions.

주로 유출, 비산, 증발, 태양광선에 의한 분해 등과 같은 물리적 작용에 의해 급격히 감소하나 그 이후는 토양중에서의 침투, 확산, 흡착 등에 의해 평형 상태에 달한 후 화학적 분해와 토양 미생물에 의하여 초기보다 분해 정도가 완만하다고 하였다.

한편 GLC를 이용한 포장시료중 acrinathrin의 잔류 분석시 회수율은 토양 A와 B에서 각각 93.5±1.1과 99.4±1.3%이었으며, 최소검출량과 최저검출한계는 각각 0.01 ng과 0.002 ppm이었다.

2. 숙성기간에 따른 [¹⁴C]acrinathrin의 토양중 분해

토양중 acrinathrin의 경시적 분해를 구명하기 위하여 이를 토양에 처리한 후 24주의 숙성기간 동안 [¹⁴C]acrinathrin과 그 분해산물로부터 무기화

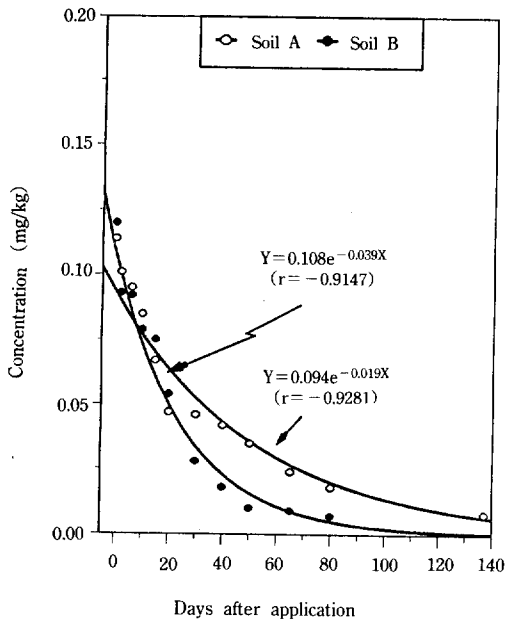


Fig. 3. Degradation of acrinathrin in Soil A and Soil B treated with 0.12 mg a.i./kg under the laboratory conditions.

(mineralization)되어 방출된 $^{14}\text{CO}_2$ 의 양은 표 3과 그림 4에서 보는 바와 같이 토양 A와 토양 B에서 각각 총처리 방사능의 약 81과 62%로써 총처리 ^{14}C 방사능을 기준으로 하여 acrinathrin equivalents로 구한 이 화합물의 주당 평균분해율은 각각 약 3.4와 2.6%이었으며, 토양 B보다 유기물 함량이 더 높은 토양 A에서 acrinathrin 잔류물의 분해가 더 빨라 비표지 화합물을 이용한 포장 및 실내 실험의 결과와 상반되었다. 이는 비표지 화합물을 이용한 포장

Table 3. Behaviour of [^{14}C]acrinathrin treated to the Soil A and Soil B during the aging period of 24 weeks.

Soil	$^{14}\text{CO}_2$ evolved (%)	^{14}C remaining in soil (%)	Recovery (%)
A	81.03	23.63	104.66
B	61.62	37.58	99.20

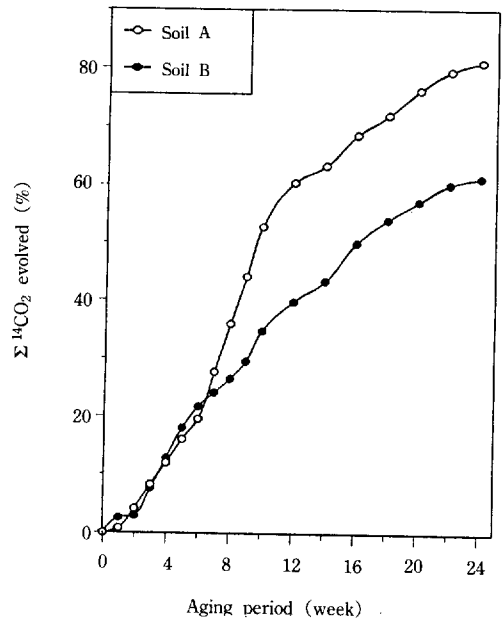


Fig. 4. Degradation of acrinathrin in soils as a function of the aging period.

Table 4. Extraction of the [^{14}C]acrinathrin-treated soils with acetone after the aging for 24 weeks.

Soil	^{14}C activity (%)		Recovery (%)
	Extractable	Non-extractable	
A	23.19	71.92	95.11
B	24.61	71.53	96.14

실험에서의 acrinathrin의 분해는 acetone 토양 추출액을 GLC로 분석하여 chromatogram상의 acrinathrin peak만을 정량하므로 유기화합물의 최종 분해 산물인 CO_2 의 방출과 관계없이 모화합물의 구조중 작용기가 한 개라도 제거되는 일차 대사과정만 거쳐도 분해된 것으로 정량되는 반면 [^{14}C]acrinathrin을 이용한 실험에서는 중간 대사과정에서 생성된 분해산물이 아닌 최종 대사과정을 거쳐 방출된 $^{14}\text{CO}_2$ 만을 분해량으로 정량하고 $^{14}\text{CO}_2$ 의 방출은 표지 위치에 따라 차이를 보이기 때문^{1,12)}인 것으로

보이며, 다양한 토양 미생물이 토양중 농약 활성성분의 분해에 특히 중요한 역할을 한다는 보고¹³⁻¹⁵⁾를 감안하면 두 토양중 acrinathrin의 분해 양상에 차이가 있을 것으로 시사되는 것은 두 토양중 미생물 분포의 차이에 의한 것으로 보인다. 또한 이 등^{8, 10, 16)}은 토양중 [¹⁴C]acrinathrin으로 부터 ¹⁴CO₂가 방출되는 경로는 acrinathrin의 구조중 cyano group이 결합된 탄소(¹⁴C)에 인접한 ester 결합이 가수분해에 의하여 결렬되어 생성된 m/z 225의 3-phenoxybenzaldehyde cyanohydrin이 탈HCN에 의하여 3-phenoxybenzaldehyde를 생성하고 다시 산화작용에 의하여 3-phenoxybenzoic acid로 된 후 ¹⁴C로 표지된 carboxyl group이 decarboxylation되면서 ¹⁴CO₂가 방출된다고 하였다. 한편 24주간의 숙성이 끝난 후 토양 A와 B에 잔류하는 ¹⁴C 방사능은 표 3에서 보는 바와 같이 각각 총처리 ¹⁴C 방사능의 약 24와 38%로써 ¹⁴CO₂의 방출량이 적었던 토양 B에서 더 많았으며, 이 토양을 acetone으로 추출한 결과는 표 4에서 보는 바와 같이 acetone으로 추출이 불가능한 ¹⁴C의 양이 토양 A와 토양 B에서 모두 토양중 총 ¹⁴C 방사능의 약 72%로써 추출불가 acrinathrin 토양 잔류물의 양은 두 토양에서 비슷하였다.

3. 숙성기간별 추출불가 [¹⁴C]acrinathrin 토양속박 잔류물의 변화

Acrinathrin을 토양에 처리한 후 각각의 숙성기간 동안 형성된 추출불가 토양속박 잔류물의 변화를 구명하기 위하여 각 기간별로 숙성한 토양을 추출한 결과는 그림 5에서 보는 바와 같이 처리 후 90일 까지 acetone에 의하여 추출된 ¹⁴C 방사능은 숙성기간의 증가에 따라 지속적으로 감소하는 경향이었으나 처리 120일 후 부터는 두 토양 모두 급격히 감소하는 경향이었으며, 처리 후 120일 까지는 대체로 토양에 따른 차이가 없는 경향이었으나 처리 120일 후 부터는 토양에 따라 큰 차이를 보여 토양 B에서 현저히 감소하였다. 또한 acetone에 의한 추출불가

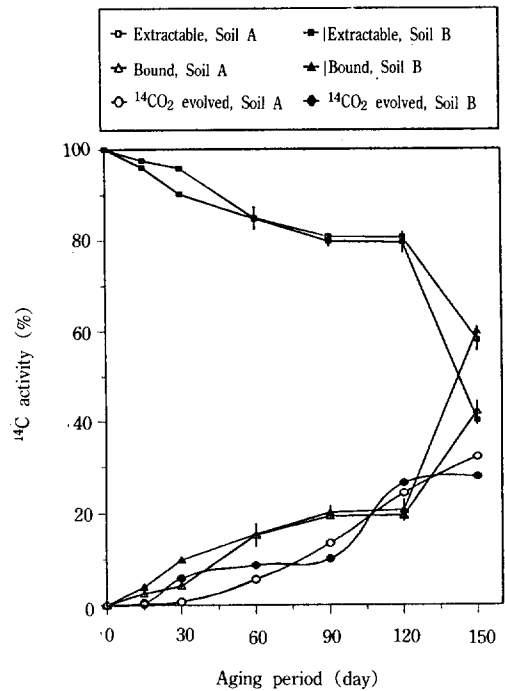


Fig. 5. Extraction of the [¹⁴C]acrinathrin-treated soils with acetone after the aging for 24 weeks and ¹⁴CO₂ evolution from the [¹⁴C]acrinathrin-treated soils during the aging period of 24 weeks.
% Extractable ¹⁴C + % Non-extractable ¹⁴C = 100%.

토양속박 잔류물의 양도 처리 후 90일 까지는 지속적으로 증가하는 경향이었으나 처리 120일 후 부터는 두 토양 모두 급격히 증가하였을 뿐만 아니라 토양별 차이도 현저하였다. 또한 이 기간중 발생한 ¹⁴CO₂의 양은 그림 5에서 보는 바와 같이 토양 B의 경우는 처리 후 90일 까지는 대체로 완만한 증가를 보였으나 처리 90일 후 부터 120일 까지 급격히 증가하였으며, 토양 A의 경우는 처리 후 30일 까지는 분해율이 매우 낮았으나 그 이후 부터는 지속적으로 증가하는 경향이였다. 한편 각 토양의 acetone 추출액을 autoradiography한 결과는 그림 6에서 보는 바와 같이 4종의 acrinathrin 분해산물이 검출되

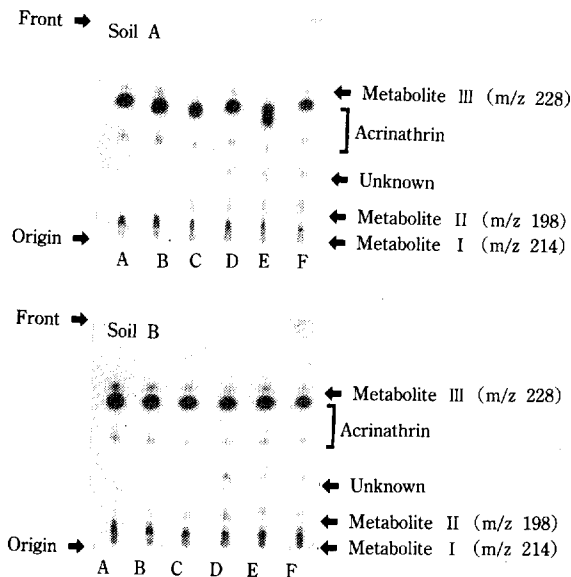


Fig. 6. Autoradiograms of the acetone extracts of soils treated with $[^{14}\text{C}]$ acrinathrin and aged for 15 (A), 30 (B), 60 (C), 90 (D), 120 (E), and 150 (F) days, respectively.

었다. 이 등¹⁶⁾은 태양광선에 의한 acrinathrin 분해를 구명하기 위하여 자연광에 2일간 노출시킨 acrinathrin 용액(5 mg/5 ml methanol)을 thin-layer chromatography하고 자외선 조사에 의하여 발색된 이 TLC판상의 각 부위를 acetone과 methanol로 추출한 후 GC-MS로 분석한 결과 m/z 214(3-phenoxybenzoic acid), m/z 198(3-phenoxybenzaldehyde), m/z 228(methyl 3-phenoxybenzoate)인 3종의 광분해산물과 8종으로 예상되는 acrinathrin의 입체이성체중 5종이 확인되었다고 하였으며, 이 등⁸⁾은 acrinathrin을 1,000 ppm되게 처리한 후 광을 조사한 methanol 용액과 상기 $[^{14}\text{C}]$ acrinathrin을 처리한 토양의 acetone 추출액을 cochromatography하여 얻은 autoradiogram과 TLC chromatogram상의 각 spot들이 거의 비슷한 Rf값을 가지는 것으로 보아 acrinathrin의 토양중 분해산물은 광분해산물과 같은 화학구조를 갖는 것으로 확인되었다고 하였다. 분해

양상은 두 토양에서 유사하였으나 60일 이상 숙성한 토양으로부터 그 이전의 토양에서는 없었던 Rf 0.3의 새로운 미확인 분해산물이 검출되었다. 또한 autoradiography에 사용된 토양 추출액의 방사능은 토양 잔류 방사능중 acetone에 의해 추출이 가능한 23~25%에 불과할 뿐만 아니라(표 4 참조) 약 72%인 추출불가 토양속박 잔류물의 정체가 주로 acrinathrin과 그 분해산물이고 토양중 평균 분해율이 주당 약 3%인 점을 고려하면(표 3과 그림 4 참조) acrinathrin은 토양중에서 여러 분해산물을 생성하면서 쉽게 분해되는 것으로 판단되었다.

4. $[^{14}\text{C}]$ acrinathrin의 토양중 분해에 미치는 숙성 온도의 영향

토양에 acrinathrin을 처리한 후 각각 다른 온도

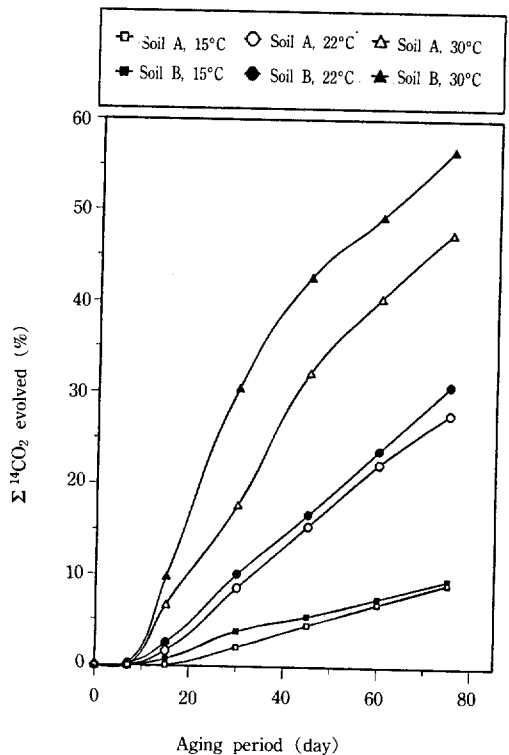


Fig. 7. Degradation of acrinathrin in soils at different aging temperatures.

에서 75일간 숙성하였을 때의 분해 특성은 그림 7에서 보는 바와 같이 숙성온도에 따라 현저한 차이를 보여 15~30°C의 범위에서는 숙성온도가 높을수록 분해율이 높았다. 일반적으로 토양중에서 농약은 주로 토양미생물에 의해 분해^{13~15)} 되고 이 미생물의 증식과 활성화에 토양 유기물과 온도가 중요한 역할을 하며¹⁷⁾, 토양중 농약의 분해에 토양온도가 큰 영향을 미친다는 보고^{18~20)}를 감안하면 15~30°C의 범위에서 토양 온도가 높을수록 토양중 acrinathrin의 분해율이 높은 것은 아마도 acrinathrin의 토양 분해율이 높은 온도에서 증식과 활성화가 촉진되었기 때문인 것으로 보인다.

요 약

Pyrethroid계 살비살충제인 acrinathrin의 물리화학적 특성이 상이한 두 토양중에서의 분해특성을 구명하기 위하여 비표지 화합물을 이용한 포장 및 실내조건에서의 잔류성과 표지화합물을 이용하여 유기용매에 의한 추출율과 추출불가 속박잔류물 형성 및 숙성온도와 숙성기간에 따른 분해성을 검토하였다. 포장실험에서 acrinathrin의 반감기는 약제를 1회와 2회 처리시 토양 A에서는 각각 18과 22일, 토양 B에서는 각각 13과 15일, 실내실험에서는 토양 A와 B에서 각각 36과 18일로서 acrinathrin은 환경중에서 분해가 용이함을 시사하였다. 24주의 숙성기간중 [¹⁴C]acrinathrin이 무기화되어 방출된 ¹⁴CO₂의 양은 토양 A와 B에서 각각 총처리 방사능의 81과 62%이었으며, 유기용매에 의한 추출불가 토양속박 잔류물의 양은 두 토양 모두 약 70%이었고 숙성기간이 증가함에 따라 점진적으로 증가하는 경향이였다. 토양중 acrinathrin의 분해에 미치는 온도(15~30°C)의 영향은 숙성 온도가 높을수록 컸다. [¹⁴C]acrinathrin을 토양에 처리한 후 15, 30, 60, 90, 120, 150일간 숙성한 토양의 acetone 추출액을 autoradiography하여 m/z 198(3-phenoxybenzaldehyde)과 m/z 214(3-phenoxybenzoic acid) 및 m/z 228(methyl 3-phenoxybenzoic acid)의 분해산물과 1종의

미확인 분해산물을 검출하였으며, 분해 양상은 두 토양에서 유사하였다. Acrinathrin은 토양중에서 cyano group이 결합된 탄소(¹⁴C)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 ¹⁴CO₂가 방출되는 것으로 판단되었다.

謝辭 : 본 연구는 1993년도 한국학술진흥재단 자유공모과제(지방대학육성과제) 지원 연구비에 의하여 수행되었으며, 연구비를 지원해 준 동 재단과 [¹⁴C]acrinathrin을 분양해 준 Roussel Uclaf社(Romainville, France) 및 그것을 알선해 준 (주)경농에 사의를 표합니다.

인용문헌

1. Führ, F. (1982). Agrochemicals: Fate in food and the environment, Fate of herbicide chemicals in the agricultural environment with particular emphasis on the application of nuclear techniques, International Atomic Energy Agency, Vienna, 99~111.
2. Lichtenstein, E. P., J. Katan, and B. N. Andereg (1977). Binding of "persistent" and "nonpersistent" ¹⁴C-labeled insecticides in an agricultural soil, J. Agric. Food Chem., **25**(1), 43~51.
3. Khan, S. U. (1982). Bound pesticide residues in soil and plant, Residue Reviews, Vol 84 Springer-Verlag, New York, Inc., 1~25.
4. 이재구, 천삼영, 경기성 (1988). 토양중 제초제 bentazon 잔류물의 콩과 무우에 의한 흡수, 한국환경농학회지, **7**(1), 1~7.
5. Fuhremann, W. and E. P. Lichtenstein (1978). Release of soil-bound methyl-¹⁴C parathion residues and their uptake by earthworms and

- oat plants, *J. Agric. Food Chem.*, **26**(3), 605~610.
6. Helling, C. S. and A. E. Krivonak (1978). Biological characteristics of bound dinitroaniline herbicides in soils, *J. Agric. Food Chem.*, **26**(5), 1164~1172.
 7. Führ, F. and W. Mittelstaedt (1980). Plant experiments on the bioavailability of unextracted (carboxyl-¹⁴C) methabenzthiazuron residues from soil, *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 122~125.
 8. 이재구, 경기성, 권정욱, 안기창, 정인상 (1995). 살비살충제 acrinathrin 토양잔류물의 행적 구명. I. 농작물(옥수수) 재배시의 행적, *한국환경농학회지*, **14**(2) : 186~201.
 9. Leahey, J. P. (1985). *The Pyrethroid Insecticides*, Taylor & Francis, London, p. 263~342.
 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 ¹⁴C radiotracer. Gordon Research Conference, Applied and Environmental Microbiology, New Hampton, New Hampshire, July 2~7, 1995, U.S.A.
 11. 金澤純 (1993). *農藥の環境科學*, 合岡出版, p. 94.
 12. Cheng, H. H., F. Führ, H. J., Jarczyk, W. Mittelstaedt (1978). Degradation of methabenzthiazuron in the soil, *J. Agric. Food Chem.*, **26**(3), 595~599.
 13. 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.
 14. Archer, T. E., J. D. Stockes, and R. S. Bringham (1977). Fate of carbofuran and its metabolites on strawberries in the environment, *J. Agric. Food Chem.*, **25**(3), 536~541.
 15. Williams, I. H., H. S. Pepin, and M. T. Brown (1976). Degradation of carbofuran by soil microorganisms. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **15**, 244~249.
 16. 이재구, 경기성, 안기창, 권정욱 (1995). 살비살충제 Acrinathrin의 광분해, 미발표 자료.
 17. Hill, I. R. and S. J. L. Wright (1978). *Pesticide Microbiology*, Academic Press, London, p. 844.
 18. Zimdal, R. L. and S. K. Clark (1982). Degradation of three acetanilide herbicides in soil, *Weed Sci.*, **30**, 545~548.
 19. Obrigawitch, T., R. G. Wilson, A. R. Martin, and F. W. Roeth (1982). The influence of temperature, moisture, and prior EPTC application on the degradation of EPTC in soil, *Weed Sci.*, **30**, 175~181.
 20. Walker, A (1978). Simulation of the persistence of eight soil-applied herbicides, *Weed Res.*, **18**, 305~313.