

제초제 Quizalofop-Ethyl의 토양중 행방

김희권* · 윤봉기* · 박인진* · 서용택**

Fate of the Herbicide Quizalofop-Ethyl in Soil.

Hee-Kwon Kim*, Bong-Ki Yun*, In-Jin Park* and Yong-Tack Shu**

Abstract

This study was conducted to find out the residual aspect and the effect of quizalofop-ethyl on microorganisms used to control broad-leaf weeds at Yeongok soil series, the experiment field, Chonnam R.D.A. and Namwon soil series, the experiment field, Jeju R.D.A.

More than 60 percent of quizalofop-ethyl treated in soil was degraded within 7 days. The degradation of quizalofop-ethyl in soil increased rapidly with incubation temperature. The half-life of quizalofop-ethyl in soil was 15 days(Yeongok series) and 16 days(Namwon series). The number of microorganisms in soil treated with quizalofop-ethyl decreased prominently with incubation time. But the number of *Fusarium* did not reduce in comparison with that of other soil microorganisms. Therefore, it was thought that the decomposition of quizalofop-ethyl in soil was affected by *Fusarium*².

緒 論

오늘날 제초제의 개발 보급은 농업에 있어서 잡초방제 기술을 고도로 발전시켰으며 농업 생산의 안정적인 지속과 향상에 공헌하고 있다. 따라서 현재의 작물재배 관리 체계에 있어서 농약은 비료와 함께 농업 생산의 필수자재로써 그 수요는 매년 계

속적으로 증가하는 추세에 있는데, 이는 토양 및 식물체중의 농약잔류량은 증가시키는 원인이 되고 있다.^{1,6,7,15,16)} 토양 또는 식물체중에 잔류된 농약은 자연생태계에서 생물 농축을 거듭하여 인축에 섭취 되었을 때 만성독성을 야기시킨다.^{8,9,20,11,12)} 이와같이 토양이나 식물체 등의 자연생태계에 잔류된 여러가지 농약에 대하여 생물적 또는 미생물적 분해가^{2~5)} 가능하다면 바람직한 현상이 아닐 수 없다. 따라서

* 전남농촌진흥원 식물환경과(Plant Environment Department, Chonnam Provincial Rural Development Administration)

** 전남대학교 농화학과(Dept. of Agric. Chemistry, College of Agriculture, Chonnam University)

제조제 또는 살충제의 생물적 또는 미생물적 연구의 중요성이 매우 커지고 있다. 이에 본 연구에서는 제조제 quizalofop-ethyl의 토양중 잔류 소장과 토양 미생물상의 변화 및 분해 양상을 구명하여 그 결과를 보고하는 바이다.

材料 및 方法

1. Quizalofop-ethyl의 토양중 분해

가. Quizalofop-ethyl의 토양처리 및 배양

토성이 다른 공시토양을 100g씩 평량하여 300ml의 삼각 flask에 넣고 quizalofop-ethyl의 농도를 0.6 µg/g으로 처리하여 용매를 증발시킨 다음 잘 혼합하여 포장용수량의 60%에 해당하는 증류수 15ml를 가하여 25°C에서 0, 1, 2, 4, 8주 동안 배양하였다.

나. Gas chromatography에 의한 quizalofop-ethyl의 분석

1) 추출

토양시료 50g을 칭량하여 acetone 100ml와 증류수 50ml를 가하여 150rpm으로 1시간동안 진탕시킨 후 Büchner funnel에 Toyo No. 2 여지와 celite를 5mm의 두께로 깔고 감압 여과하였다. 여액중의 acetone을 감압 농축기를 사용하여 증발시킨 다음 1l의 분액깔대기에 옮겨 증류수 200ml와 포화식염수 20ml를 가한 후 n-hexane 100ml를 첨가하여 quizalofop-ethyl을 n-hexane층으로 이동시켰다. 물층을 버리고 n-hexane층을 무수 Na₂SO₄로 탈수시켜 10ml가 되도록 농축하였다.

2) 정제(clean up)

농축된 시료를 내경 2cm의 glass column에 10g의 florisil을 n-hexane 70ml로 slurry packing시켜 hexane을 florisil 표면에서 2mm정도 남도록 용출시킨 후 그 위에 무수 Na₂SO₄ 1g을 넣고 시료를 loading하였다. Preelution 용매(1% acetone in n-hexane) 100ml를 통과시켜 버린 후 elution 용매(3% acetone in hexane) 100ml를 다시 통과시켜 200ml

의 둥근플라스크에 받아 농축시킨 후 5ml의 n-hexane으로 재 용해하여 GLC 분석시료로 하였으며 GLC 분석 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Analytical condition of quizalofop-ethyl by GLC.

Instrument : Hewlett Packard 5890 series II gas chromatograph	Column : 270°C
Detector : ⁶³ Ni-ECD(electron capture detector)	Injector : 290°C
Column : Hewlett Packard HP608(0.53µm×30m)	Detector : 290°C
Temperature	Carrier gas(N ₂) flow rate : 25ml/min
	Injection volume : 1µl

2. Quizalofop-ethyl이 토양 미생물상에 미치는 영향

가. 토양 미생물에 미치는 영향

1) Quizalofop-ethyl 처리

Quizalofop-ethyl(98%) 10.2mg을 정량하여 100ml의 volumetric flask에 100ppm이 되도록 acetone에 용해시켜 최종 농도가 10µg/g이 되도록 토양 100g에 처리하여 acetone을 증발시키고 토양을 잘 혼합시켜 300ml의 삼각flask에 넣은 다음 포장용수량의 60%에 해당하는 증류수 15ml를 가하여 aluminium foil로 막아서 27±1°C의 항온 조건에서 56일간 배양하면서 시험을 수행하였다.

2) 미생물 배양 및 계수

미생물 배지의 조성은 Bacteria와 Actinomyces는 egg albumin agar배지¹³⁾에서 28°C로 항온배양하여 접종후 14일이 경과한 후 계수하였고, Fungi는 rose bengal agar배지¹³⁾에서 *Fusarium*은 agar배지¹³⁾ 그리고 *Pseudomonas*는 hunter의 무기염류 배지¹³⁾에서 28°C로 항온배양하여 접종후 3일이 경과한 후 계수하였다. 미생물의 계수는 희석 평판법에 의하였으며 미생물 희석액은 토양 30g을 멸균수에 10분간 진탕시킨 것을 희석액으로 하였다.

나. 기내에서 quizalofop-ethyl의 소실

1) 미생물의 액체 배양

기내에서 quizalofop-ethyl의 소실은 Saxena등¹⁵⁾의 방법을 수정하여 *Fusarium*을 agar를 넣지 않는 액체 상태의 배지에 접종하여 28°C에서 항온진탕 배양하면서 매일 10ml씩 분취하여 잔존 quizalofop-ethyl을 분석하였다. 실험에 사용된 *Fusarium* 균주는 agar 배지를 사용하여 토양에서 선발된것을 사용하였다.

2) Quizalofop-ethyl의 분석

분취된 배지에서 quizalofop-ethyl의 분석은 Saxena등¹⁵⁾의 방법에 준하였다. 즉 배지에서 미생물의 균사를 제거하기 위하여 5,000×g로 10분동안 원심 분리하였으며 5ml의 상등액을 15ml의 screw cap test tube에 옮기고 5ml의 n-hexane으로 추출하여 n-hexane층을 GLC로 분석하였다.

結果 및 考察

1. Quizalofop-ethyl의 토양 잔류

제조제 quizalofop-ethyl의 토양 잔류 소장은 Fig. 1, 2에 나타낸 바와 같이 멸균된 토양에 처리된 quizalofop-ethyl은 거의 분해가 잘 되지않아 아주 완만하게 잔류량이 감소되었으며 멸균되지 않은 토

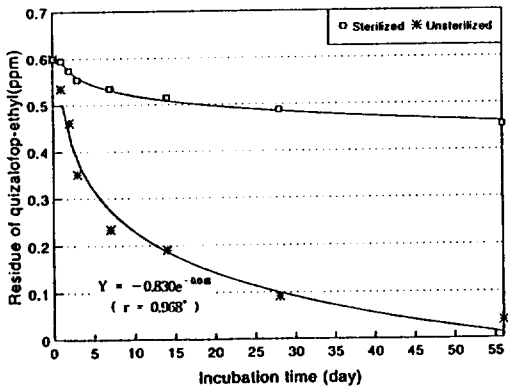


Fig. 1. Disappearance of quizalofop-ethyl in Yeongok series.

양에 처리된 quizalofop-ethyl은 분해가 급격히 진전되었다. 토양중에서 quizalofop-ethyl의 반감기는 연곡통은 15일, 남원통은 16일로 계산되었다. 멸균된 토양과 멸균되지 않은 토양에서의 quizalofop-ethyl의 빠른 분해속도는 quizalofop-ethyl이 토양중의 미생물에 의해 분해될 가능성을 시사해 주었다.

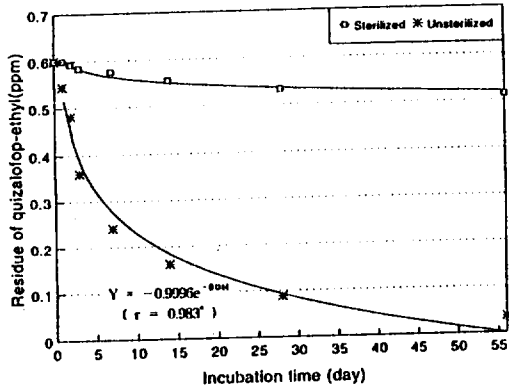


Fig. 2. Disappearance of quizalofop-ethyl in Yeongok series.

토양중에서 quizalofop-ethyl의 분해에 대한 온도의 영향은 Fig. 3, 4와 같다. Quizalofop-ethyl의 분해율은 온도가 17°C에서 20, 23, 25, 27°C로 상승함에 따라 증가하였는데 이것은 일반적으로 토양미생물이 저온에서보다 고온에서 빨리 증식되기 때문인 것으로 사료되었다. 또 23°C에서 27°C까지의 온도 범위에서는 처리 25일후에는 quizalofop-ethyl의 잔류량이 극소량으로 흔적을 나타냈을 뿐이었다. 이와

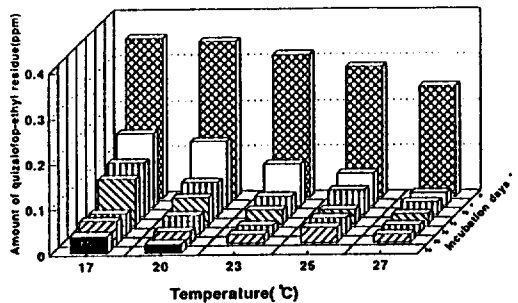


Fig. 3. Effect of temperature on degradation of quizalofop-ethyl in Yeongok series.

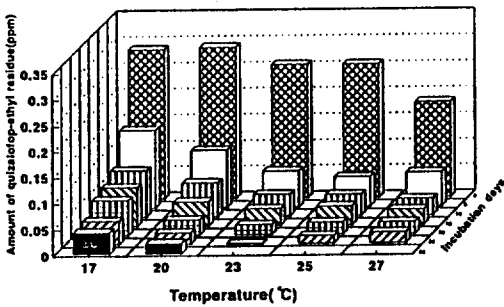


Fig. 4. Effect of temperature on degradation of quizalofop-ethyl in Yeongok series.

같은 결과로 볼 때 quizalofop-ethyl의 토양중에서의 잔류기간은 토양온도에 따라 상이할 것으로 생각되었다.

2. Quizalofop-ethyl이 토양 미생물상에 미치는 영향

Quizalofop-ethyl이 토양미생물상에 미치는 영향은 Table 2, 3에서와 같이 Bacteria는 quizalofop-ethyl 처리후 2일경에 그 수가 급격히 감소하여 2일간 일정한 수준을 유지하다가 14일경부터 증가하기 시작하여 28일경 이후에는 처리전과 동일한 상태로 되돌아 갔다. Actinomycetes는 quizalofop-ethyl 처리후 1일경에 급격히 감소하고 3일경에는

Table 2. Effect of quizalofop-ethyl on the number on microorganism in soil.
unit : colonies*(10⁵/g)

Microorganism Treatment	Quizalofop-ethyl(10µg/g)								
	Incubation time(days)								
	0	1	2	3	7	14	28	56	
Bacteria	control	70	65	64	67	70	68	71	74
	treatment	67	46	2	3	12	39	60	71
Actinomycetes	control	16	16	16	17	17	17	18	18
	treatment	17	4	1	1	1	1	4	15
Fungi	control	63	59	58	60	60	58	62	65
	treatment	67	56	31	22	25	41	56	61

*Average of quintuplicate

Table 3. Effect of quizalofop-ethyl on the number of *Fusarium* and *Pseudomonas* in soil.

Microorganism Treatment	unit : colonies*(10 ⁵ /g)								
	Quizalofop-ethyl(10µg/g)								
	Incubation time(days)								
		0	1	2	3	7	14	28	56
<i>Pseudomonas</i>	control	16	16	16	16	17	17	17	17
	treatment	16	11	11	3	2	7	16	16
<i>Fusarium</i>	control	34	34	35	35	35	34	36	37
	treatment	34	26	27	28	28	35	35	35

*Average of quintuplicate

더욱 감소하여 14일경까지 일정한 수준을 유지하다가 28일 이후부터 다시 회복되기 시작하였으며 본 실험에서 Actinomycetes quizalofop-ethyl에 대해 내성이 가장 약하다는 것을 알 수 있었다. *Pseudomonas*는 Actinomycetes와 같은 경향이며 처리 7일째에 그 수가 가장 적었다.

Fungi는 quizalofop-ethyl 처리후 Bacteria, Actinomycetes 및 *Pseudomonas*보다 완만하게 그 수가 감소하였으며 처리후 3일경에는 그 수가 22×10⁴로 quizalofop-ethyl 처리후 1일경에 그 수가 26×10⁴으로 정도 감소하였지만 배양기간 도중 26×10⁴ 이상의 수를 유지한 것으로 보아 *Fusarium*이 quizalofop-ethyl에 대해 내성이 아주 강하거나 토양에서 quizalofop-ethyl의 분해를 주도할 것으로 추정되었다. 또 상기의 실험 결과를 토대로 quizalofop-ethyl이 *Fusarium*에 의해 분해되는 가를 알아보기 위해 액체배지를 이용하여 수행한 실험에서 *Fusarium*을 접종하지 않은 멸균된 배지에서는 quizalofop-ethyl이 거의 분해되지 않은 상태로 남아 있었으나 *Fusarium*이 접종된 배지의 quizalofop-ethyl은 배양 후 현저하게 감소되는 것을 볼 수 있었다. 배양 2일 후에는 매우 급격하게 감소되었는데 이것은 배양시 *Fusarium*의 증식과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다(Fig. 5). 또한 미생물이 왕성하게 증식하고 그 수가 최대에 도달하여 배지의 영양이 고갈되기

시작할 때 쪼인 배양 5일 이후에는 매우 완만하게 quizalofop-ethyl이 감소되었다.

이상의 결과로 미루어 볼 때 quizalofop-ethyl이 토양 중에서 *Fusarium*에 의해 분해되는 것은 확실시 되지만 quizalofop-ethyl의 metabolite를 분리하지 못하였다. 따라서 이 부분에 대한 연구가 더 이루어져야 할 것으로 사료된다.

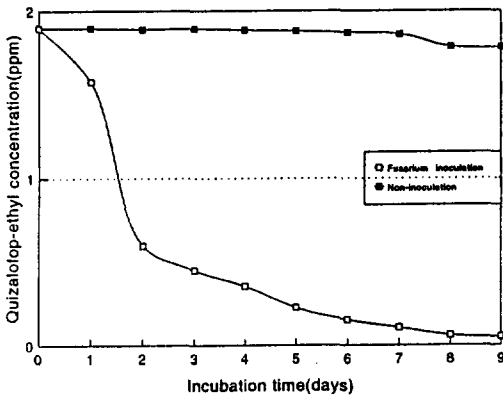


Fig. 5. Degradation of quizalofop-ethyl by *Fusarium* in liquid medium.

摘 要

화분과 잡초를 방제하기 위하여 사용되고 있는 제초제 quizalofop-ethyl의 토양중에서 잔류소장과 토양미생물상에 미치는 영향을 구명하기 위하여 전남농촌진흥원 시험포장 토양인 연곡식양토와 제주도 화산회 토양인 남원통에서 시험을 수행한 결과 토양중에서 제초제 quizalofop-ethyl의 반감기는 연곡토 15일, 남원통 16일이었으며, Bacteria, Actinomycetes, fungi, *Pseudomonas*는 quizalofop-ethyl에 의해 영향을 받아, 그 수가 현저하게 감소되었으나 *Fusarium*의 수는 큰 변화가 없었으며, 액체 배양에서 *Fusarium*을 접종한 배지에서는 quizalofop-ethyl의 양이 감소가 없는 것으로 보아 토양중에서 quizalofop-ethyl의 분해는 *Fusarium*에 의한 것으로 여겨졌다.

參考文獻

1. Akey, W. C. and Morrison, I. N. (1983). Effect of moisture stress on wild oat (*Avena fatua*) response to diclofop. *Weed Sci.*, **31** : 247~253.
2. Audus, L. J. (1952). The decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid in the soil. *J. Sci. Food. Agri.*, **3** : 268~274.
3. Banijamali, A. R., Stunk, R. J., Nag, J. K., Putterman, G. J. and Gay, M. H. (1993). Identification of [¹⁴C] Quizalofop-p-tefuryl Metabolite in Goat urine by Nuclear Magnetic Resonance and Mass spectrometry., *J. Agri. Food Chem.*, **41** : 112~1128.
4. Bouchard, D. C., Lavy, T. L. and Marx, D. B. (1982). Fate of Metribuzin, Metolachlor and Fluometuron in soil. *Weed Sci.*, **30** : 629~632.
5. Braverman, M. P., Lavy T. L. and Barnes, C. J. (1986). The Degradation and Bioactivity of Metolachlor in the soil. *Weed Sci.*, **34** : 479~484.
6. Dastgheib, F. M., Andrews Field, R. S. and Foreman, M. H. (1990). Effect of different levels of mannitol-induced water stress on the tolerance of cultivated oat (*Avena fatua L.*) to diclofop-methyl. *Weed Res.* **30** : 171~179.
7. Dortenzio, W. A. and Norris, R. F. (1980). The influence of soil moisture on the foliar activity of diclofop. *Weed Sci.*, **28** : 534~539.
8. Edwards, C. A., 1964. Factors affecting the persistence of insecticides in soil. *Soils and Fertilizers.*, **17** : 451~454.
9. Edwards, C. A., 1996. Insecticide residues in soils. *Residue Review*, **13** : 83~132.
10. FAO/WHO. 1991. Evaluation of some pesticides in food.

11. Finlayson, D. G., Williams, I. H., Brown, J. J. and Campell, C. ., 1976. Distribution of insecticide residues in carrots at harvest, *Agri. Food Chem.*, **24** : 606~608.
12. Gannon, N. and Bigger, J. H. (1958). The conversion of aldrin and heptachlor to their epoxides in soil. *Journal of the Economic. Entomol.*, **51** : 1~7.
13. 농촌진흥청 농업기술 연구소 (1998). 토양화학분석법, pp. 243~417.
14. Saxena, A. R. Zhang, and Bollag J. M. (1987). Microorganisms capable of Metabolizing the Herbicide Metolachlor. *Applied and Environm. Microbiol.*, **55**(2) : 390~396.
15. Stevenson, F. J. (1976). Organic matter reaction involving pesticides in soil. In Bowd and conjugated pesticide residues. ACS symposium series Monograph, pp. 29.
16. Suzuki, M. and Yamato, Y. 1973. Multiple organochlorine pesticide residues in Japan. *Bull. of Environmental Contamination & Toxicology.*, **10** : 145~150.