

## Micro-ecosystem(pot)중 제초제 quinclorac 토양잔류물의 행적

안기창·경기성<sup>1</sup>·이재구\*

충북대학교 농과대학 농화학과, <sup>1</sup>농업과학기술원 작물보호부 농약개발과

**요약** : Micro-ecosystem (pot)중 quinclorac 토양잔류물의 행적을 구명하기 위하여 이화학적 특성이 상이하고 quinclorac의 신생 및 숙성 잔류물을 함유한 2종의 논토양에 42일간 벼를 재배하였다. 벼의 재배 유무와 무관하게 quinclorac 신생잔류물과 숙성 잔류물을 함유한 토양으로부터 방출된 <sup>14</sup>C의 양은 두 토양 모두에서 총처리 방사능의 2.2% 미만으로서 토양 미생물에 의한 분해가 용이하지 않았음을 시사하였다. 서로 다른 quinclorac 토양잔류물을 함유한 두 토양에서 벼에 흡수 이행된 <sup>14</sup>C의 양은 토양 A보다 유기물 함량과 점토의 함량이 적은 토양 B에서 더 많았고, quinclorac 잔류물의 흡수이행은 신생잔류물을 처리한 토양에서 보다 숙성 잔류물을 함유한 토양에서 적었다. 벼 수확 후 신생잔류물과 숙성잔류물을 함유한 토양 A에 잔류하는 <sup>14</sup>C는 각각 총처리 방사능의 84.5와 86.3%로 비슷하였으며, 토양 B에서는 각각 61.8과 67.7%였다. 반면 벼를 재배하지 않은 토양중에서는 98.3% 이상이 잔류하여 quinclorac이 화학적으로나 미생물적으로 비교적 안정한 화합물임을 입증하였다. Quinclorac의 추출불가 토양속박 잔류물은 토양 유기물에 강력하게 흡착 또는 결합되어 있고 대부분이 fulvic acid에 혼입되어 있었다.(1998년 9월 11일 접수, 1998년 12월 1일 수리)

Key words: [<sup>14</sup>C]quinclorac, fresh and aged residues, bioavailability, micro-ecosystem, mineralization, soil-bound residues.

### 서론

대부분의 농약들은 시간적인 간격은 다르나 연속적으로 식물체와 토양에 살포된 후 최종적으로 토양에 집적되어 여러 요인에 의하여 분해되지만 일부는 분해되지 않은 채 토양 속박잔류물(bound residues)의 형태로 존재하고 있다. 이런 속박 농약잔류물의 환경중 행적에 대해서는 많은 의문점이 있어 환경오염(Khan, 1982; Capriel 등, 1985; Davis 등, 1998)과 독성학적 의의(Mathew 등, 1998; Kacew 등, 1998)에 관하여 적지 않은 연구가 진행되어 왔다.

현재 잔류농약의 안전성 논의는 현행 잔류농약 분석법에 따라 용매로 추출된 유리잔류량을 기준으로 하고 있으며, 토양 및 작물 중에 강하게 결합되어 있는 추출불가 결합농약잔류물은 그 대상에 포함시키지 않고 있다. 그러나 토양 부식질 및 식물체의 섬유질 등에 강하게 결합되어 일반 유기용매로는 잘 추출되지 않는 속박 잔류물이 관행적인 분석방법으로는 검출되지 않을 지라

도 복합적인 여러 기작에 의하여 모화합물이나 그 분해산물이 장기간에 걸쳐 서서히 방출될 수 있으므로 토양중 잔류성, 이동성 및 토양서식생물과 인축에 대한 노출 가능성에 관하여 세심한 관심을 가지고 연구해야 할 것이다.

추출불가 속박잔류물의 함량은 농약에 따라 약 7~90%에 달하며 모화합물 또는 분해산물의 형태로 토양 유기물 등에 강력하게 흡착 또는 결합되어 있는 것으로 알려져 있다(Helling 등, 1978; Viswanathan 등, 1978). 이 때문에 많은 연구자들이 속박 농약잔류물의 작물(Kloskowski 등, 1986; Lee 등, 1991; Dec 등, 1997)에 의한 흡수 가능성, 토양서식생물(Hayer 등, 1977; Kelsey 등, 1997) 및 척추동물(Marshall 등, 1977; Khan 등, 1987; Mathew 등, 1998)에 의한 이용 가능성, 그리고 식품연쇄로의 유입 가능성(Kacew 등, 1998)을 보고하는 등 관심 연구분야로 인정되어 왔다.

Quinolinecarboxylic acid계 제초제인 quinclorac(3,7-dichloroquinoline-8-carboxylic acid)은 주로 직파답과 이앙답의 화본과 잡초인 피(*Echinochloa* spp.)를 발생 전부터 발생 후 분얼중기까지 방제할 수 있는 선택성 제초제로

\*연락저자

널리 사용되었음에도 불구하고 전이 잔류물 (carryover residues)의 토마토, 감자, 담배, 가지, 상추 등과 같은 후작물에 대한 약해로 인하여 국내에서는 사용이 중지되었다.

본 연구에서는 이러한 문제 구명의 일환으로 <sup>14</sup>C로 표지된 quinclorac을 이용하여 micro-ecosystem (pot)중에서 벼의 재배 유무, 토양의 물리화학적 성질의 차이, 그리고 농약의 토양중 숙성 (aging)이 quinclorac의 토양흡착, 토양중 속박잔류물의 분포, 벼에 의한 quinclorac 잔류물의 흡수 등에 미치는 영향을 구명함으로써 토양환경중 이 화합물의 행적을 정확히 파악하고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 시험 토양과 약제

충북 농업기술원 시험포장과 청원군 지역 일반 농가 포장의 논토양을 표층으로부터 20 cm 깊이까지 채취하여 음건한 후 2 mm 체를 통과시켜 시험토양으로 사용하였으며, 토양의 물리 화학적 특성은 표 1 에서 보는 바와 같다.

시험에 사용된 [<sup>14</sup>C]quinclorac (3-탄소 표지, 비방사능 1.50 MBq/mg, 박층크로마토그래피 (TLC)로 확인한 방사화학적 순도 97.6% 이상, 그림 1)과 비표지 quinclorac (순도 99.8% 이상)은 독일의 BASF사로부터 분양 받았다.

#### 토양 숙성 잔류물 (soil-aged residues)의 형성

예비 실험에서 얻은 quinclorac의 분해율에 의거하여 숙성 후의 농도가 0.25 mg/kg, 방사능은 123.35 kBq/kg 토양이 되도록 표지화합물과 비표지 화합물을 acetone에 녹여 시험토양에 처리하고 acetone을 완전히 휘발시킨 후 골고루 섞었다. 여기에 최대용수량의 60%에 상당하는 증류수를 가한 다음 22±1°C의 암소에서 soda lime으로 CO<sub>2</sub>를 제거한 공기를 진공 pump로 약 20~25 ml/min

씩 공급하면서 호기적으로 60일간 숙성시켰으며, 이 기간 동안 손실되는 수분은 매주 보충하였다. 숙성기간중 발생하는 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>와 <sup>14</sup>C-휘발물질은 각각 1 N NaOH와 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 포집, 1주일 간격으로 수집하고 각각 5 ml씩 취하여 Aquasol cocktail (DuPont, NEN Research Products, U.S.A.)과 균일하게 섞고 4°C의 냉장고에서 24시간 안정시킨 후 liquid scintillation counter (LSC, Philips, PW 4700)로 방사능을 계측하였다.

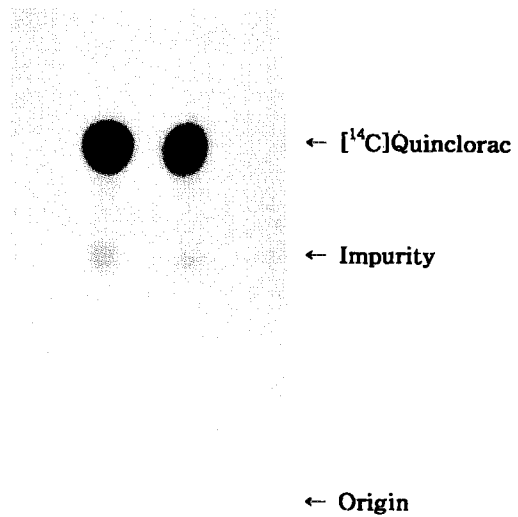


Fig. 1. Autoradiogram of [<sup>14</sup>C]quinclorac (purity: >97%). TLC developing solvent: ethyl acetate-methanol-acetic acid (70:30:5, v/v/v).

#### 벼 재배

일정 기간의 숙성이 끝난 토양은 음건하여 잔류 방사능을 측정된 후 벼 재배용 토양으로 사용하였다. 벼 재배직전 토양에 상기 방법으로 시험약제를 처리한 신생 (fresh) 잔류물과 60일간 숙성 (aged)된 토양 잔류물을 함유한 이들 토양 1.5 kg (건물중 기준)씩을 특별히 고안된 stainless steel pot (내경 17 cm × 높이 10 cm, Lee 등, 1991)에 옮겨고 N-P-K를 각각 15-9-11 kg/10a의 비율로

Table 1. Physicochemical properties of the soils used

Soil	pH (H <sub>2</sub> O, 1:5)	Organic matter (%)	C.E.C. (mmol(+)/kg soil)	Particle size distribution (%)			Texture
				Sand	Silt	Clay	
A	5.9	3.3	106	26.0	52.6	21.4	Silt loam
B	5.3	1.3	71	50.2	37.1	12.7	Loam

시비한 후 50일 자란 유묘(*Oryza sativa* L.) 2주씩을 4지점에 이식하였다. 최대용수량의 60%에 상당하는 수분을 가하고 통풍이 양호한 비닐하우스 내에서 soda lime으로 CO<sub>2</sub>를 제거한 공기를 진공 pump로 공급하면서 42일간 벼를 재배하였으며, 시험 기간중 토양으로부터 발생하는 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>와 <sup>14</sup>C-휘발물질을 전술한 바와 동일한 방법으로 측정하였다. 재배시험은 3반복으로 하였으며, 대비용으로 벼를 심지 않은 상태에서 quinclorac 신생잔류물과 숙성 잔류물을 함유한 두 종류의 토양에 동일한 방법으로 실험을 수행하였다. 벼 재배기간 중 증산작용에 의하여 손실되는 수분은 최대용수량의 약 60%가 유지되도록 매일 보충하였다. 본 시험의 약제처리 내역은 표 2에서 보는 바와 같다. 시험종료 후 벼를 지상부와 뿌리 부위로 나누어 수확하고 뿌리 부위에 부착된 토양을 수돗물로 세척, 제거한 후 동결 건조시켜 건물중을 측정하고 분석용으로 사용하였다.

**토양 및 작물의 방사능 측정**

음건하여 마쇄한 토양 약 0.3 g을 biological oxidizer (R. J. Harvey Instrument Corporation, New Jersey, U.S.A.)로 연소하여 토양중의 방사능을 측정하였다. 이 때 biological oxidizer의 조건은 산소와 질소의 기류가 각각 300 ml/min., catalyst zone과 combustion zone의 온도를 각각

700℃와 900℃로 고정하고 연소시간은 4분으로 하였다. 이 때 연소에 따른 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> 회수율은 3반복 평균 98% 이상이었다.

[<sup>14</sup>C]Quinclorac 잔류물의 벼에 의한 흡수이행율을 측정하기 위하여 지상부와 뿌리 부위를 각각 마쇄한 후 각 부위별로 약 0.2 g을 정확히 달아서 biological oxidizer로 연소하여 방사능을 측정하였다. 이 때 biological oxidizer의 조건은 토양중 방사능측정과 동일하였다.

**토양의 추출 및 추출액의 autoradiography**

작물재배 6주후 토양중 [<sup>14</sup>C]quinclorac 잔류물의 용매에 의한 추출율과 속박잔류물의 양을 알아보기 위하여 음건 토양 50 g에 acetone 100 ml를 가하고 3시간 진탕한 후 13,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 추출하였으며, 추출액의 방사능이 자연방사능 수준이 될 때까지 계속하였다. 토양중 [<sup>14</sup>C]quinclorac 및 분해산물의 확인을 위하여 상기 acetone 추출액을 감압농축하고 acetone에 재용해하여 질소기류 하에서 최종 0.5 ml로 농축한 후 박층 silica gel 60 F<sub>254</sub> (20 × 20 cm, 0.2 mm, E. Merck, Germany) 판에 약 0.5 cm의 띠모양으로 점적하여 ethyl acetate-methanol-acetic acid (70:30:5, v/v/v) 혼합액으로 전개시킨 다음 TLC autoradiograph scanner (Trace master 20, USA)로 확인하였다.

**Table 2. Treatments of [<sup>14</sup>C]quinclorac soil residues in relation to the growing of rice plants**

Pot No.	Soil	Residue treatment	Rice plant	Quinclorac treated per pot	
				<sup>14</sup> C-Radioactivity (kBq/1.5 kg soil)	Total amount <sup>a)</sup> (mg/1.5 kg soil)
1	A	Fresh	No	178.94	0.38
2			Yes	"	"
3			"	"	"
4			"	"	"
5	A	60-day-aged	No	185.28	0.38
6			Yes	"	"
7			"	"	"
8			"	"	"
9	B	Fresh	No	192.71	0.39
10			Yes	"	"
11			"	"	"
12			"	"	"
13	B	60-day-aged	No	198.85	0.39
14			Yes	"	"
15			"	"	"
16			"	"	"

<sup>a)</sup>Total of non-labeled and labeled quinclorac

**토양 추출방사능의 수상과 유기상간 분배**

토양에 처리한 quinclorac이 극성 분해산물로 변한 정도를 알아보기 위하여 acetone 토양 추출액 100 ml를 취하여 감압 농축하고 소량의 acetone에 다시 녹여 15 ml 마개달린 시험관에 옮긴 후 질소 기류 중에서 유기용매를 휘발시켰다. 여기에 증류수 5 ml를 가하고 6 N HCl로 pH 2이하가 되도록 조절한 후 dichloromethane 5 ml를 넣은 다음 격렬히 진탕, 정지한 후 dichloromethane층과 물층에서 각각 2 ml씩을 취하고 각각 toluene cocktail과 Aquasol을 넣고 흔들어 잘 섞고 안정시킨 후 방사능을 계측하였다.

**토양속박 <sup>14</sup>C의 분석**

유기용매 추출액의 방사능이 자연방사능 수준이 될 때까지 추출된 토양 5 g에 10 ml의 0.1 M sodium pyrophosphate (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)를 넣고 30분간 초음파로 추출한 후 13,000 rpm에서 10분간 원심 분리하여 불용성 humin을 분리하고 상정액을 모두 합하였으며, 이 조작을 추출액의 방사능이 자연방사능 수준이 될 때까지 계속하였다. 합한 상정액은 더 이상의 침전이 없을 때까지 진한 염산을 가하고 13,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 fulvic acid(상정액)와 humic acid(침전물)을 분리한 후 이 침전물을 0.1 N NaOH로 용해하였다. Fulvic acid와 humic acid에 혼입된 <sup>14</sup>C 방사능은 Aquasol을 cocktail로 사용하여 계측하였으며, 추출된 토양은 biological oxidizer로 연소하여 humin중의 <sup>14</sup>C 방사능을 계측하였다.

**결과 및 고찰**

**숙성기간 및 벼 재배기간중 quinclorac의 무기화(mineralization)**

Quinclorac의 토양 숙성잔류물(soil-aged residues)을 형성하기 위하여 22±1℃의 암소에서 60일간 숙성하는 동안 [<sup>14</sup>C]quinclorac으로부터 최종적으로 분해되어 방출된 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>의 양(그림 2)은 두 토양에서 큰 차이없이 총처리 방사능의 0.5~1.3%이었으며 유기물 함량, CEC 및 점토 함량이 적은 토양 B에서 상대적인 흡착력이 낮고 유리 잔류물이 많아 무기화의 가능성이 약간 높았던 것으로 생각된다. 암소의 호기적 조건인 soil/water system (25℃)에서 quinclorac은 분해가 매우 느려 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>로의 무기화가

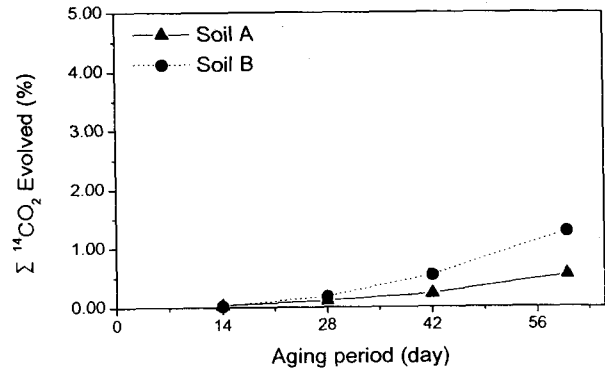


Fig. 2. Amounts of <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> evolved from soils during the aging period for the formation of soil-bound residues of [<sup>14</sup>C]quinclorac in the dark at 22±1℃.

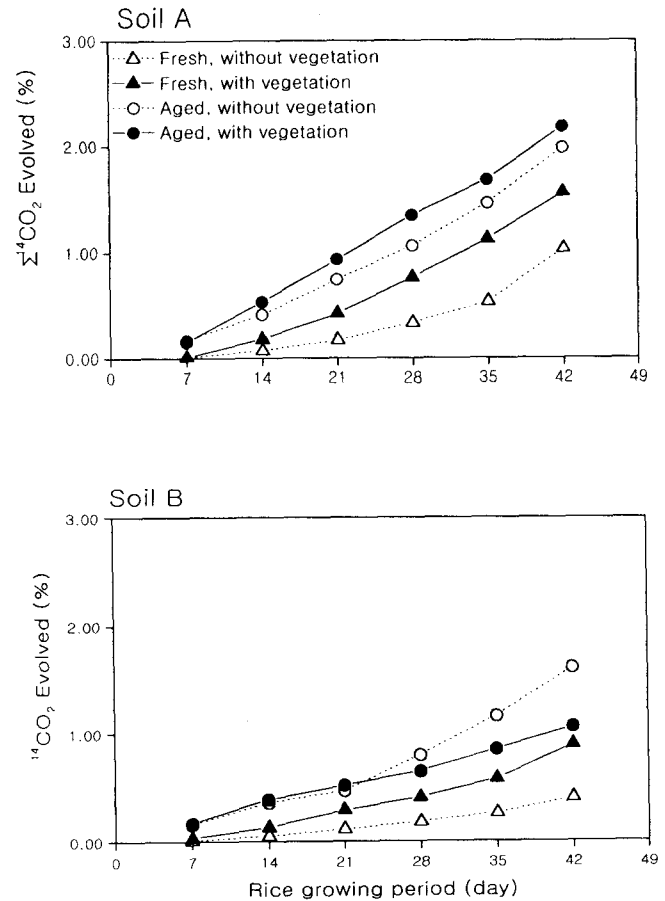


Fig. 3. Mineralization of [<sup>14</sup>C]quinclorac residues to <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> in soil A and B during the 42-day rice plant(*Oryza sativa* L.) growing period.

Table 3. Absorption and translocation of  $^{14}\text{C}$  into rice plants from the [ $^{14}\text{C}$ ]quinclorac-treated soils for 42 days

Pot No.	Soil	Residue treatment	Uptake (% of $^{14}\text{C}$ )		
			Root	Shoot	Total
2	A	Fresh	3.66	6.73	10.39
3			1.90	4.79	6.69
4			2.44	5.80	8.24
6	A	60-day-aged	1.49	3.48	4.97
7			1.51	2.38	3.89
8			1.63	2.82	4.45
10	B	Fresh	9.64	11.61	21.25
11			7.03	18.74	25.77
12			7.81	17.80	25.61
14	B	60-day-aged	4.59	10.65	15.24
15			4.24	12.39	16.63
16			4.91	16.34	21.25

1% 미만이었으며 대부분 모화합물로 잔류해 있다는 BASF사의 보고(1992)와 토양에 처리된 화합물이 화학적 분해와 미생물적 분해에 의하여 최종적으로  $^{14}\text{CO}_2$ 로 분해된다는 여러 연구자들의 보고(Caro 등, 1973; Williams 등, 1976; Archer 등, 1977; Lee 등, 1995)를 살펴 볼 때 낮은  $\text{CO}_2$  방출은 3-탄소에 표지된 quinclorac이 토양중에서 화학적으로나 미생물적으로 안정한 화합물임을 알 수 있었다. 작물 재배기간중 두 토양에서 방출된  $^{14}\text{CO}_2$ 의 양(그림 3)은 모든 처리구에서 총처리 방사능의 2.2%이하였으며, 벼의 재배유무에 관계없이 신생 잔류물(fresh residues)을 함유한 토양에서 보다 미리 숙성시킨 토양에서 약간 높았다. 또한 벼 재배기간중 두 토양으로부터 방출된  $^{14}\text{CO}_2$ 의 양은 대조구인 무재배구 보다 다소 높았다. 이는 60일의 숙성기간 동안 토양 미생물의 활성으로 말미암아  $^{14}\text{CO}_2$ 로 무기화되기 쉬운 형태의 분해산물로

이미 어느 정도 변환되어 있었기 때문에 신생잔류물에서의 무기화율보다 높은 것으로 보이며, 벼의 재배구에서는 근권부의 영향을 받았을 것으로 추측된다. 60일의 숙성기간과 벼 재배기간중 두 토양으로부터 방출된 [ $^{14}\text{C}$ ]quinclorac 및 휘발성 분해산물은 자연방사능의 수준이었다.

#### 벼에 의한 [ $^{14}\text{C}$ ]quinclorac 토양 잔류물의 흡수

벼 재배기간중 뿌리로부터 흡수되어 지상부로 이행된 quinclorac과 그 분해산물의  $^{14}\text{C}$  방사능은 표 3에서와 같다. 모든 처리구에서 뿌리보다 지상부에서 2.0~2.6배 높게 나타났는데 이는 토양에 처리된 quinclorac이 벼의 뿌리를 통하여 흡수된 후 신속히 경엽부로의 이행됨을 시사한다. 한편 quinclorac 숙성잔류물은 신생잔류물보다 벼에 의한 흡수량이 약 0.6~0.7배 감소하였는데 이는 숙

Table 4. Fate of [ $^{14}\text{C}$ ]quinclorac residues in the soil of the micro-ecosystem

Soil	Residue treatment	Rice plant	$^{14}\text{CO}_2$ evolved	$^{14}\text{C}$		Recovery
				Rice plant	Soil	
%						
A	Fresh	No	1.03	-	100.71	101.74
		Yes	1.56	8.44	84.46	94.46
	60-day-aged	No	1.98	-	100.51	102.49
		Yes	2.18	5.48	86.26	93.92
B	Fresh	No	0.40	-	99.89	100.29
		Yes	0.89	24.21	61.79	86.89
	60-day-aged	No	1.61	-	98.31	99.92
		Yes	1.06	17.71	67.67	86.44

성잔류물이 토양구성성분에 보다 강력하게 결합되어 있기 때문이라 생각된다.

신생잔류물을 함유하고 있는 토양 A와 B에서 벼에 의해 흡수이행된  $^{14}\text{C}$ 의 양은 최초 처리량의 각각 8.4%와 24.2%였으며, 숙성잔류물에서는 각각 4.4%와 17.7%였다. Quinclorac의 토양중 숙성정도가 상이한 두 토양에서 벼에 흡수 이행된  $^{14}\text{C}$ 의 양은 토양 A보다 유기물 함량과 점토의 함량이 적은 토양 B에서 토양성분과의 흡착 또는 결합력이 상대적으로 약하여 작물에 의한 이용도가 더 증가한 것으로 보이고, quinclorac과 그 분해산물의 흡수이행율은 신생 잔류물을 함유한 토양에서 많았다. 그러므로 토양에 살포된 quinclorac의 생물이용도(bioavailability)는 우선적으로 토양의 물리화학적 성질에 좌우되며, quinclorac 토양 속박 잔류물은 신생잔류물보다 양은 적지만 여전히 벼에 의해 흡수이행됨을 알 수 있었다. 신생 quinclorac을 함유한 토양과 숙성 quinclorac 토양중

$[^{14}\text{C}]$ quinclorac equivalent 양은 거의 같으나 그 흡수비는 토양 A와 토양 B에서 각각 1.54:1과 1.34:1 이었다.

이는 토양중 농약 잔류량이 거의 동일할 지라도 그 농약이 토양에 강력하게 흡착내지 결합된 상태에 따라 작물에 의한 흡수 정도의 차이가 있을 수 있으며, 숙성기간이 길어질수록 작물에 의한 흡수는 용이하지 않음을 시사한다.

**벼 재배기간중  $[^{14}\text{C}]$ quinclorac의 행적**

시험기간중 quinclorac의 신생 및 숙성잔류물을 함유한 토양에 벼를 재배한 경우와 재배하지 않은 경우 토양중 행적은 표 4에서 보는 바와 같이  $^{14}\text{CO}_2$ 로 무기화되어 토양으로부터 방출된 양은 모든 시험구에서 총처리 방사능의 2.2% 이하였다. 이는 광이 차단된 암소에서 60일의 숙성기간중  $[^{14}\text{C}]$ quinclorac으로부터 무기화되어 방출된  $^{14}\text{CO}_2$ 의 양이 1.3% 이하였던 점을 감안할 때, 직접적인

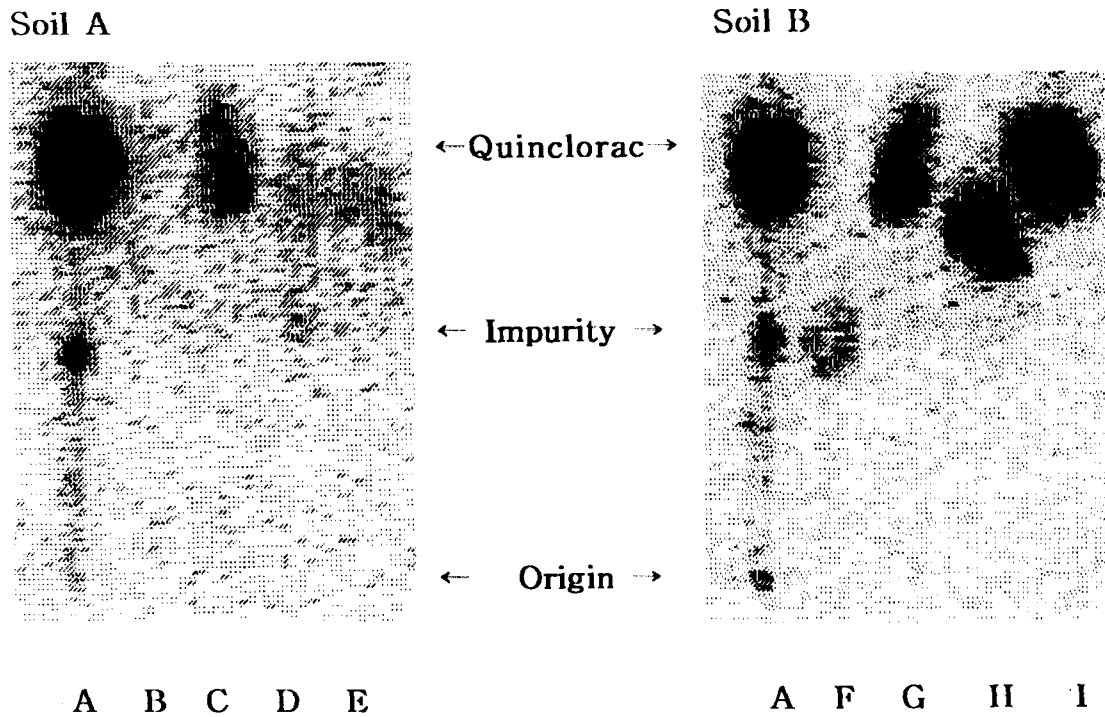


Fig. 4. Autoradiograms of the acetone extracts of soils treated with fresh and 60-day-aged quinclorac at the completion of the experiment.

- A: Authentic  $[^{14}\text{C}]$ quinclorac
- B: Freshly treated soil A without vegetation
- C: Freshly treated soil A with vegetation
- D: 60-day-aged soil A without vegetation
- E: 60-day-aged soil A with vegetation
- F: Freshly treated soil B without vegetation
- G: Freshly treated soil B with vegetation
- H: 60-day-aged soil B without vegetation
- I: 60-day-aged soil A with vegetation

Table 5. Ratios of extractable and non-extractable  $^{14}\text{C}$  in soil after harvest

Soil	Residue treatment	Rice plant	% of $^{14}\text{C}$		
			Acetone-extractable	Non-extractable	Recovery <sup>a)</sup>
A	Fresh	No	0.68	97.78	98.46
		Yes	6.08	93.00	99.08
	60-day-aged	No	2.01	96.38	98.39
		Yes	6.50	93.37	99.87
B	Fresh	No	1.13	98.90	100.03
		Yes	11.49	83.90	95.39
	60-day-aged	No	10.64	87.16	97.80
		Yes	34.55	65.71	100.26

<sup>a)</sup>Total of acetone-extractable and non-extractable  $^{14}\text{C}$

Table 6. Distribution of the non-extractable bound residues of [ $^{14}\text{C}$ ]quinclorac in the humic substances of the soils extracted exhaustively with acetone after harvest

Soil	Residue treatment	Rice plant	Non-extractable	%		
				Fulvic acid	Humic acid	Humin
A	Fresh	No	97.78	81.56	0.01	18.43
		Yes	93.00	78.25	0.06	21.69
	60-day-aged	No	96.38	70.03	0.01	29.96
		Yes	93.37	58.61	0.08	41.31
B	Fresh	No	98.90	86.02	1.23	12.75
		Yes	83.90	83.77	0.62	15.61
	60-day-aged	No	87.16	83.29	0.46	16.25
		Yes	65.71	67.07	0.03	32.90

<sup>a)</sup>Fulvic acid + Humic acid + Humin = 100%

Table 7. Partition of the extractable  $^{14}\text{C}$  between aqueous and organic phase. Aqueous phase+Organic phase = 100%

Soil	Residue treatment	Rice plant	Acetone- extractable <sup>a)</sup> (%)	Partition ratio <sup>b)</sup> (%)	
				Aqueous phase	Organic phase
A	Fresh	No	0.68	1.82	98.18
		Yes	6.08	0.28	99.72
	60-day-aged	No	2.01	1.07	98.93
		Yes	6.50	0.51	99.49
B	Fresh	No	1.13	0.52	99.48
		Yes	11.49	0.30	99.70
	60-day-aged	No	10.64	0.35	99.65
		Yes	34.55	0.02	99.98

<sup>a)</sup>% the  $^{14}\text{C}$ -radioactivity of the pre-extraction soil at the completion of the experiment.

<sup>b)</sup>The aliquots of acetone extracts were evaporated, added with distilled water, and acidified down to pH 2 with 6 N HCl.

광을 차단한 pot 조건에서 벼를 재배하고 있는 토양중에서도 quinclorac은 안정한 화합물임을 알 수 있었다. 그러므로 실내에서 보다 실제 포장에서 quinclorac분해의 주된 요인은 주로 광에 의한 것임을 확인할 수 있었다. 벼에 의해 흡수이행된 양은 토양 A보다 유기물과 점토함량이 적은 토양 B에서 훨씬 많았고, 신생잔류물을 함유한 두 토양 모두에서 벼에 의한 흡수이행은 숙성잔류물을 함유한 토양에서 보다 많았다. 또한 벼를 재배하고 있는 경우 신생잔류물과 숙성잔류물을 함유하고 있는 토양 A에 잔류하고 있는  $^{14}\text{C}$ 는 각각 총처리 방사능의 평균 84.5%와 86.3%이었으며, 토양 B에서는 각각 61.8%와 67.7%이었다. 이는 토양중 quinclorac 잔류물이 주로 작물체에 의해서만 흡수이행되었음을 시사한다. 또한 벼를 재배하지 않은 모든 처리구의 토양 잔류  $^{14}\text{C}$ 는 98.3% 이상으로서 quinclorac은 광이 차단된 토양중에서 화학적 분해와 미생물에 의한 분해에 대하여 비교적 안정함을 말한다.

한편 quinclorac의 mass balance를 살펴보면 벼를 재배하지 않은 처리구에서는 99.9%이상으로 양호하였으나, 벼를 재배한 모든 처리구에서는 quinclorac의 토양잔류물 형태에 관계없이 토양 A에서는 93.9~94.5% 이었고, 토양 B에서는 86.4~86.9% 이었다. 이와 같은 결과는 벼 재배 기간중 soil column에서의 quinclorac 용탈시험(안, 1996)에서 얻은 결과와 유사하며, 이는 작물의 증산작용 등 여러 작용에 의하여 [ $^{14}\text{C}$ ]quinclorac 또는 그 분해산물이 대기중으로 휘발 또는 방출되어진 것으로 사료된다.

#### 토양의 추출 및 autoradiography

각각 처리 배경이 다른 quinclorac 잔류물을 함유한 토양의 acetone 추출율(표 5)은 유기물 함량과 점토의 함량이 적은 토양 B에서 훨씬 높았다. 특히 작물을 재배하고 숙성잔류물을 함유한 토양 B에서 acetone에 의한 추출율이 현저히 높았고 속박 잔류물의 양은 상대적으로 적었다. 이는 quinclorac 잔류물의 토양 흡착력이 상대적으로 약하여 벼의 근권효과(rhizosphere effect)로 벼 뿌리로부터 여러 유기물질들(Kimura 등, 1977; Krafczyk 등, 1984; Curl 등, 1986)이 분비되어 미생물의 활성(Nicholas 등, 1965; Anderson 등, 1994; Frankenberger 등, 1995)을 증가시켜 토양에 처리된 quinclorac을 acetone으로 추출이 용이한 형태로 토양용액중으로 유리시켰을 것으로 생각

되었다.

Acetone에 의한 토양 추출 방사능의 분해산물은 모든 시료에서 확인할 수 없었고 대부분 quinclorac으로 확인되었다(그림 4). 그러나 토양의 물리화학적 성질과 무관하게 벼를 재배하지 않고 신생잔류물을 처리한 토양 시료 B와 F에서는 모화합물이 토양 구성성분과 강하게 결합되어 시험기간 후에도 acetone으로 추출되지 않았거나 아주 서서히 미량 방출되어 autoradiogram 상에서 확인할 수 없었던 것으로 보인다. 토양중 유리된 quinclorac이 분해되어 2-hydroxyquinclorac과 같은 보다 극성의 분해산물(Bethem 등, 1996)로 잔류할 수 있으나 토양 구성성분에 흡착 또는 결합되어 acetone으로의 추출이 불가능하였거나 작물에 의하여 이미 흡수이행되었다면 acetone 추출액중 분해산물의 확인은 어려울 것이다. 또한 Kyung 등(1997)의 연구에서도 처리 후 약 90일 동안 벼를 재배한 식양토인 lysimeter 각 토층을 methanol로 추출한 결과 [ $^{14}\text{C}$ ]quinclorac 이외에 다른 분해산물을 확인할 수 없었다고 보고하였다.

#### 토양속박 잔류물의 분포

[ $^{14}\text{C}$ ]Quinclorac의 토양속박 잔류물의 분포는 표 6에서 보는 바와 같이 fulvic acid > humin > humic acid 순 이었다. 속박 잔류물의 형태로 잔류해 있는 농약은 처리 초기에는 토양 유기물중 주로 fulvic acid에 상당량이 분포하고 있다가 시간이 경과함에 따라 분자량이 크고 유기물의 생성과정을 더 오래 받은 humic acid와 humin으로 혼입된 양이 증가하였다는 보고(경, 1994; 이 등, 1995; Lee 등, 1997)를 근거로 할 때 quinclorac 역시 토양 환경에서 경시적으로 humic acid와 humin으로의 분포가 증가하는 경향(이 등, 1997) 이었다. Quinclorac 속박잔류물은 주로 토양 유기물중 fulvic acid 분획에 약 60%이상 분포했으며 이러한 결과는 BASF사(1987)의 quinclorac 흡착보고와 마찬가지로 토양의 점토입자 보다는 토양 유기물에 대부분 흡착 또는 결합함을 입증하였다. 이 등(1997)은 벼 재배기간 동안 식양토인 lysimeter 토양으로부터 용탈된 quinclorac equivalent 양은 3년 동안 총처리량의 0.1%로 심층으로의 이동성이 상당히 느리며, 여전히 표층으로부터 20 cm 깊이 이내의 경작토층에 상당량의 quinclorac 잔류물이 토양속박잔류물의 형태로 잔류하고 있음 보고하였으며, 이 또한 토양 유기물에 quinclorac



이 강하게 혼입됨을 시사한다.

#### 토양추출액 방사능의 수상과 유기상으로의 분배

토양에 처리한 quinclorac이 분해되어 극성 분해산물로 변환 정도를 알아보기 위하여 각각 처리 배경이 다른 quinclorac 잔류물을 함유한 토양 추출액 방사능을 수상과 유기상으로 분배한 시험 결과는 표 7에서 보는 바와 같다. 모든 처리구에서 총방사능의 1.2% 미만이 수상으로 분포하였으며, 대부분의 방사능은 quinclorac이 분포되어 있는 유기상에 남아 있었다. 이는 토양중 숙성과 벼 재배 전기간을 통하여 토양으로부터 방출된  $^{14}\text{CO}_2$ 가 총 처리 방사능의 2.2%이하인 점을 고려해 볼 때 극성 분해산물의 변화가 비교적 적은 것으로 생각된다. 토양 추출액 방사능의 수상과 유기상으로의 분배는 모든 시료에서 큰 차이는 없었다. 벼를 재배한 토양에서  $^{14}\text{C}$ 의 추출율이 높아 수상으로의 분배가 벼를 재배하지 않은 토양에서보다 클 것으로 예상하였으나 오히려 작았다. 이는 수상으로 분배될 수 있는 극성분해산물이 벼에 의하여 흡수되었거나 토양에 단단히 흡착 또는 결합되어 용매로 추출되지 않았을 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구에 사용된 [ $^{14}\text{C}$ ]quinclorac을 분양해 준 독일의 BASF사에 사의를 표합니다.

#### 인용문헌

- Anderson, T. A., E. L. Kruger, and J. R. Coats (1994) Biological degradation of pesticide wastes in the root zone of soils collected at an agrochemical dealership. pp.199~209. *In* Bioremediation through Rhizosphere Technology(ed. T. A. Anderson and J. R. Coats), ACS Symposium Series 563, American Chemical Society, Washington, DC.
- Archer, T. E., J. D. Stokes, and R. S. Bringhurst (1977) Fate of carbofuran and its metabolites on strawberries in the environment. *J. Agric. Food Chem.* 25(3):536~541.
- BASF (1987) Herbicide FACET<sup>®</sup>, Technical data sheet BASF Aktiengesellschaft Station.
- Bethem, R. A., J. Jordan and S. McGowan (1996) Quantitative analysis of quinclorac and degradates by ion spray LC-MS/MS, The 44th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, May 12~16.
- Capriel, P., A., Haisch and S. U. Khan (1985) Distribution and nature of bound (non-extractable) residues of atrazine in a mineral soil nine years after the herbicide application. *J. Agric. Food Chem.* 33:567~569.
- Caro, J. H., H. P. Freeman, D. E. Glofelty, B. C. Turner, and W. M. Edwards (1973) Dissipation of soil-incorporated carbofuran in the fields. *J. Agric. Food Chem.* 21(6):1010~1015.
- Curl, E. A. and B. Truelove (1986) The Rhizosphere. *In* Advanced Series in Agricultural Sciences (ed. Yaron, B. and Bet-Dangan), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 15, 55~77.
- Davies, I. M., P. A. Gillibrand, J. G. McHenry, and G. H. Rae (1998) Environmental risk of ivermectin to sediment dwelling organisms. *Aquaculture* 163:29~46.
- Dec, J., K. Haider, V. Rangaswamy, A. Schäffer, E. Fernandes, and J. -M. Bollag (1997) Formation of soil-bound residues of cyprodinil and their plant uptake. *J. Agric. Food Chem.* 45:514~520.
- Frankenberger, Jr., W. T., and Muhammad Arshad (1995) Phytohormones in soil : Microbial production and function. Marcel Dekker, Inc. 1~9.
- Hayer, S., C. Munier-Lamy, T. Chone and M. Schiavon (1997) Physico-chemical versus microbial release of  $^{14}\text{C}$ -atrazine bound residues from a loamy clay soil incubated in laboratory microcosms. *Chemosphere.* 34(12):2683~2697.
- Helling, C. S. and A. E. Krivonak (1978) Biological characteristics of bound dinitroaniline herbicides in soils. *J. Agric. Food Chem.* 26:1156~1163.
- Kacew, S., M. H. Akhtar and S. U. Khan (1998) Bioavailability of bound pesticide residues and potential toxicologic consequences-An Update. Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine, 211(1):62~68.
- Kelsey, J. W., B. D. Kottler and M. Alexander (1997)

- Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 31:214~217.
- Khan, S. U. (1982) Bound pesticide residues in soil and plants. *Residue Rev.* 84:1~25.
- Khan, S. U., S. Kacew, S. Dupont, G. D. Stratton, and W. B. Wheeler (1987) Bioavailability in rats of bound residues from radishes treated with either radiolabelled dieldrin or carbofuran. *J. Agric. Food Chem.* 35:89~93.
- 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.
- Kloskowski, R., F. Führ and W. Mittelstaedt (1986) The uptake of non-extractable soil-bound residues by roots-standardized experiments with four pesticides. pp.405~410, *In Pesticide Science and Biotechnology* (ed. R. Greenhalgh and T. R. Roberts), Brackwell Scientific Publication, Oxford, U.K.
- Kracczyk, 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.
- Kyung, K. S., Y. T. Suh, and J. K. Lee (1997) Behaviour of the herbicide quinclorac in a rice plant-grown lysimeter. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 68(2):187~198.
- Lee, J. K., F. Führ, K. S. Kyung, K. C. Ahn, and J. W. Kwon (1997) Fate of the herbicide cinosulfuron in rice plant-grown lysimeters over two consecutive years. pp.52~64, *In The Lysimeter Concept-Environmental Behavior of Pesticides* (ed. F. Führ, R. J. Hance, J. R. Plimmer, and J. O. Nelson), ACS Symposium Series 699, ACS, Washington, DC, U.S.A
- Lee, J. K., K. S. Kyung and W. B. Wheeler (1991) Rice plant uptake of fresh and aged residues of carbofuran from soil. *J. Agric. Food Chem.* 39:588~593.
- 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.
- Lee, J. K., K. S. Kyung, K. C. Ahn, and J. W. Kwon (1997) Behavior of the herbicide quinclorac in a rice plant-grown lysimeter over two consecutive years. p.65, 제 25차 학술발표회, 한국환경농학회.
- Marshall, T. C. and H. W. Doroug (1977) Bioavailability in rats of bound and conjugated plant carbamate insecticide residues. *J. Agric. Food Chem.* 25:1003~1009.
- Mathew, R., S. Kacew and S. U. Khan (1998) Bioavailability in rats of bound pesticide residues from tolerant or susceptible varieties of soybean and canola treated with metribuzin or atrazine. *Chemosphere* 36(3): 589~596.
- Nicholas, D. J. D. (1965) Influence of the rhizosphere on the mineral nutrition of the plant. pp.210~217, *In Ecology of soil-borne plant pathogens* (ed. K. F. Baker, and W. C. Snyder), Univ. Calif. Press, Berkeley, U.S.A.
- Viswanathan R., I. Scheunert, J. Kohli, W. Klein and F. Korte (1978) Long-term studies on the fate of 3,4-dichloroaniline-<sup>14</sup>C in a plant-soil-system under outdoor conditions. *J. Environ. Sci. Health, B* 13:243~259.
- Williams, I. H., H. S. Pepin, and M. T. Brown (1976) Degradation of carbofuran by soil microorganisms. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 15:244~249.
- 경기성 (1994) <sup>14</sup>C 방사성 추적자법에 의한 몇가지 독성 물질의 환경중 행적 구명. 충북대학교 박사학위논문.
- 안기창 (1996) 제초제 quinclorac의 환경중 행적구명. 충북대학교 석사학위논문.
- 이영득, 박창규 (1995) 토양중 [<sup>14</sup>C]Carbofuran의 분해 및 비추출성 잔류분의 특성. *한국농화학회지* 38(3):263~268.

---

**Behaviour of the soil residues of the herbicide quinclorac in the micro-ecosystem(pot)**

Ki-Chang Ahn, Kee-Sung Kyung<sup>1</sup>, and Jae-Koo Lee\* (*Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea, and <sup>1</sup>National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, 441-707, Korea*)

**Abstract :** Rice plants were grown for 42 days in the specially made micro-ecosystem(pot) containing two different soils treated with fresh and 60-day-aged residues of [<sup>14</sup>C]quinclorac, respectively, to elucidate the behaviour of the herbicide quinclorac residues in the soils. Amounts of <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> evolved from two soils treated with different residues with and without vegetation were all less than 2.2% of the total <sup>14</sup>C, indicating that there was little microbial degradation of quinclorac in soil. <sup>14</sup>C-Radioactivity absorbed and translocated into rice plants from soil A and B containing fresh quinclorac residues was 8.4 and 24.2%, respectively, of the originally applied <sup>14</sup>C, while 5.5 and 17.7%, in aged residue soils. These results indicate that larger amounts of <sup>14</sup>C were absorbed by rice plants from soil B with less organic matter and clay than soil A, and the uptake of [<sup>14</sup>C]quinclorac and its degradation products decreased with aging in soil. After 42 days of rice growing, 84.5 and 61.8% of the <sup>14</sup>C applied freshly to soil A and B, respectively, remained in soil, whereas, in the case of aged soils, 86.3 and 67.7% of the <sup>14</sup>C applied did. Meanwhile, without vegetation, more than 98.3% of the <sup>14</sup>C applied, in both fresh and aged residues, remained in soil, suggesting that quinclorac was relatively persistent chemically and microbiologically. Most of the non-extractable soil-bound residues of [<sup>14</sup>C]quinclorac were incorporated into the organic matter and largely distributed in the fulvic acid portion.

---

\*Corresponding author (Fax : +82-431-271-5921, E-mail : jklee@cbucc.chungbuk.ac.kr)