

## 살균제 $^{14}\text{C}$ -propiconazole의 토심별 분해

안득현 · 김인선 · 서용택\*

전남대학교 농과대학 농화학과

**요 약** : 살균제  $^{14}\text{C}$ -propiconazole의 토심별 분해를 멸균 및 비멸균 조건의 토양에서 조사하였다. Propiconazole을 토양에 7.55 mg/kg의 수준으로 처리한 후 배양기간 동안 발생된  $^{14}\text{CO}_2$  양, 유기용매 추출 및 추출불가 잔류량, 그리고 분해산물을 등을 조사하였다. 배양기간 20주 동안 방출된 약제의  $^{14}\text{CO}_2$ 는 멸균 토양의 경우 토심에 따라 0.7~1.3% 수준이었으며 비멸균 토양의 경우 4.8~7.6%이었다. 토양중 유기용매 추출불가 방사능은 멸균 토양의 경우 토심에 따라 11.2~22.12% 수준이었으며 비멸균 토양의 경우 22.1~41.9%로서 비멸균 토양에서 더 높았다. 토양중 추출불가 잔류량은 주로 humin에 분포하였으며 배양시간에 따라 증가하였다. 토양중 propiconazole의 주요 분해산물은 수산화 치환된 형태 및 ketone성 화합물이었으며 멸균 토양에서는 모화합물만이 검출되었다. Propiconazole의 토양중 휘발성 물질 및  $\text{CO}_2$  생성량과 잔류 및 분해특성은 이 화합물이 화학적 및 생물학적 분해에 안정함을 시사하였다. (1999년 4월 6일 접수, 1999년 7월 22일 수리)

Key words : propiconazole, degradaion, soil depth, sterilization.

### 서 론

토양중 살포된 농약은 흡착, 탈착, 용탈, 무기화, 생물학적 및 광분해 등으로 소실되거나 추출불가 잔류 형태로 남아있게 된다(Cheng, 1990). 토양에 흡착되기 보다 용탈되는 경향이 높은 농약은 지하수 오염을 유발할 가능성이 있다(Boesten, 1991; Moreau 등, 1997; Seybold 등, 1996). 반면에, 흡착 특성이 강한 약제는 살포 후 토양 표층에 대부분 존재하게 되나 토양유실 등에 의하여 표면 이동을 할 경우가 있어 환경오염의 범위가 확대될 가능성이 있다(Upchurch 등, 1961; Brown, 1990; Hadfield 등, 1993; Gonzalez 등, 1996).

이러한 특성에 따른 농약의 잔류량 조사와 관련하여 실시되는 안전성 평가는 대부분 표토에서 이루어지고 있는데 살포된 농약이 심토로 이동할 경우 지하수 오염의 가능성이 있어(Felding, 1996) 심토에서도 수행되어야 할 필요가 있다.

농약의 분해는 심토일수록 약제의 생물학적인 분해에 관여하는 미생물 활성이 감소하기 때문에 표토에 비해 매우 느리다(Dobbins 등, 1987; Moorman과 Harper, 1989). 따라서 심토에서 농약의 잔류 반감기는 표토보다 길어져 농약으로 인한 토양오염이 지속될 수 있다(Martin 등, 1991). 그러므로 농약의 안전

성 평가를 위해 수행되는 약제의 토양중 행방에 대한 연구는 표토뿐만 아니라 심토에서도 필요하다고 할 수 있다.

공시약제 propiconazole은 azole계 침투성 살균제로서 구조적으로 안정하며 낮은 농도에서도 살균력이 우수하다(Basarab 등, 1984; Loeffler 등, 1991; Sancholle 등, 1992). Propiconazole은 포유동물에 대한 독성은 낮지만 수생생물에 대한 독성이 2급으로서 비교적 강한 것으로 알려져 있어(Tomlin, 1994) 용탈 및 표면이동이 가능할 경우 그로 인한 환경적인 영향은 무시할 수 없을 것이다.

더구나 약효 등을 감안할 때 그 사용량은 점점 증가될 전망이다에서 안전성 평가를 위한 기초적인 자료가 요구되고 있다. 또한, propiconazole은 사양토에서 지하수로 용탈이 된다고 보고(Kim과 Suh, 1998)되고 있어 표토에서 뿐만 아니라 심토에서 잔류 특성에 대한 연구는 더욱 필요하다.

이에 본 연구에서는 propiconazole의 멸균 및 비멸균 조건을 지닌 상이한 토심의 토양중 분해를 조사하고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 약제

$^{14}\text{C}$ -Propiconazole(specific activity : 808.48 MBq/mmol)은 International Isotopes München(Germany)

\*연락저자

에서 구입하였고, thin-layer chromatography(TLC) 후 Bio-imaging Analyzer(Fuji, BAS 1500, Japan)로 분석한 결과 유효성분인 2개의 diastereomer로 분리되었으며, 방사능을 조사하였을 때 그 순도는 98% 이상이었다(그림 1). 한편, 비표지 propiconazole은 Ciba-Geigy (Switzerland)에서 분양 받은 99% 이상의 표준품이었다. 방사능 계측을 위한 liquid scintillation counter (LSC, Wallac 1409)용 cocktail은 Ultima Gold<sup>®</sup>(Packard, USA)를 사용하였으며, 유기 용매는 HPLC용(J. T. Baker, USA)을, 그리고 그 밖에

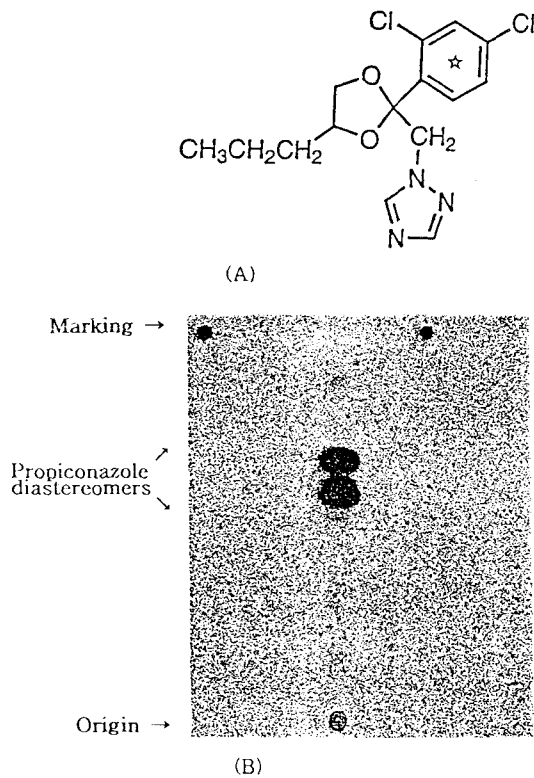


Fig. 1. The chemical structure(A) and autoradiogram (B) of the propiconazole standard. The asterisk in (A) represents the <sup>14</sup>C-labeled position of propiconazole. The TLC plate of (B) was developed by n - hexane / acetone / benzene(5/4/3, v/v/v).

필요한 시약은 Junsei(Japan) 특급을 사용하였다.

#### 시험토양

토양은 공시약제가 처리된 적이 없는 전남 장성군 삼계면 지역의 토양을 선정하여 토심 0~20, 20~40, 40~60 cm 깊이의 토양을 채취하였다. 채취된 토양은 풍건 후 2 mm 체로 통과시켜 사용하였으며, 이의 물리화학적 특성은 표 1과 같았다.

#### 약제처리

풍건 토양 50 g을 250 mL 삼각플라스크에 정확히 칭량한 다음 acetone에 용해된 propiconazole 표준품과 <sup>14</sup>C-propiconazole(115.63 kBq/kg)을 7.55 mg/kg 수준으로 혼합하여 처리하였다. 약제처리 후 토양은 용매가 완전히 제거될 때까지 실온에 방치한 다음 골고루 잘 섞은 후 포장 용수량의 60%에 해당하는 증류수를 가하였다.

토양중 수분은 일정 기간마다 보충하여 실험이 끝날 때까지 이 수준을 유지하였다. 멸균용 토양의 경우 121°C 조건의 멸균기에서 30 분씩 연속해서 5 회씩 3 일간 연속하여 실시한 후 실험에 사용하였다. 약제가 처리된 토양은 실험개시전 12 동안 배양하고 25°C의 암 조건에서 항온처리하였다.

#### 휘발성 물질과 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>의 포집

약제의 휘발성 물질 및 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> 개스 포집은 Kim과 Suh(1998)의 방법에 준하여 외부에서 10 mL/min의 유속으로 공기를 가하면서 수행하였다. 공기가 유입되는 입구에는 공기 중에 함유된 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위해 soda lime trap을 설치하였으며, glass wool이 함유된 trap을 연결하여 외부로부터 미생물의 유입을 배제하였다. 배양용 플라스크 출구에 각각 100 mL의 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 trap과 2 N NaOH 용액 trap을 차례로 연결하여 토양에서 발생하는 약제의 휘발성 물질과 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>가 포집되도록 하였으며, 1 주일 마다 용액 일부를 LSC cocktail과 혼합, LSC 계측하여 정량하였다.

Table 1. Physicochemical characteristics of the soil used

Depth (cm)	Texture	Sand	Silt (%)	Clay	pH (1:5, H <sub>2</sub> O)	OM (%)	CEC (cmol(+)/kg)
0-20	Silt loam	28	64	8	5.9	3.4	10.6
20-40	Silt loam	20	66	14	6.3	1.3	15.8
40-60	Silt loam	32	52	16	6.5	0.8	20.2

### 토양중 $^{14}\text{C}$ 방사능의 계측

유기용매 추출성 방사능의 경우 토양을 일정 기간마다 취하여 풍건시킨 후 2 mm체로 통과시킨 다음 일정량을 삼각플라스크에 정확히 칭량하였다. 여기에 2배량의 hexane, dichloromethane, 그리고 acetonitrile을 가하여 연속적으로 30분 동안 진탕 추출하였다. 각 용매별 추출조작은 추출액 중의 방사능이 자연 방사능 수준에 도달할 때까지 반복하였으며, 추출액은 별도로 모아 40°C에서 농축하였다. 농축된 시료는 5 mL의 methanol로 정용한 다음 일부분을 LSC cocktail과 혼합, LSC로 방사능을 계측하였다.

한편, 유기용매 추출불가 방사능의 측정에는 Khan과 Ivarson(1981)의 방법에 준하여 총방사능을 미리 계측한 풍건 토양을 삼각플라스크에 정확히 칭량한 다음 2배량의 acetonitrile을 가해 추출액중 방사능이 자연상태에 도달할 때까지 진탕 추출하였다. 추출된 시료는 풍건 후 용매를 제거한 다음 2배량에 해당되는 0.2 M sodium pyrophosphate 수용액을 가해 상기 방법 처럼 진탕 추출하였다. 시료는 원심분리하여 상정액과 침전물(humin)로 분리하고 상정액은 모두 합한 후 6 N HCl 수용액을 가한 후 침전물이 더 이상 생기지 않을 때까지 방치한 다음 다시 원심분리하여 상정액(fulvic acid)을 얻었다. 원심분리 후 침전물(humic acid)은 0.1 N NaOH 수용액을 가해 재 용해하였다. 이들 fulvic acid와 humic acid에 함유된 방사능은 이 용액 취하여 LSC 계측하였으며, humin중 방사능은 토양시료를 풍건시킨 후 일부(200 mg)를 sample oxidizer(Model 307, Packard)에서 연소시켜 발생된  $^{14}\text{CO}_2$ 를 10 mL의 Carbosorb E(Packard)와 6 mL의 Perma Floure E<sup>+</sup>(Packard)에 포집시켜 LSC 계측하였다.

### 분해산물의 추출

풍건된 시료를 250 mL용 삼각플라스크에 옮긴 후 여기에 2배량에 해당되는 80% (v/v) methanol 수용액을 가한 다음 앞서의 과정에서 처럼 진탕 추출하였다. 추출액은 농축 후 농축물과 동 부피의 증류수를 가한 다음 dichloromethane을 이용하여 분배 추출하였다. 분배된 유기용매층은 무수 황산나트륨에서 탈수시킨 후 40°C에서 농축하였다. 수용액층은 방사능이 남아 있을 경우 6 N HCl을 가하여 pH 2로 조절한 다음 앞서 과정에서 처럼 분배 추출한 후 농축하였다.

### Thin-layer chromatography (TLC)

앞서의 농축된 시료를 소량의 acetone에 재 용해한 다음 TLC plate(silica gel 60 F<sub>254</sub>, 0.5 mm thick, 20

×20 cm, Merck)에 점적한 후 hexane/acetone/bezene(5/4/3, v/v/v)의 용매계로 전개하였으며, 전개에는 모화합물을 추출한 시료와 함께 Co-chromatography하여 시료중 함유된 모화합물의 해당 Rf 값이 순수한 모화합물의 그것과 일치하는지를 확인하였다. 만약, 일치하지 않을 때는 시료를 0.1 N HCl 수용액을 가하여 60°C에서 가수분해한 다음 이들의 Rf 값이 일치할 때까지 앞서의 과정을 반복하였다. 전개가 완료된 TLC plate는 암조건에서 imaging plate(Fuji)에 하룻밤을 노출시킨 후 Bio-imaging Analyzer에서 분석하였다.

### Gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)

상기의 TLC에서 확인된 각 spot별 분해산물을 충분한 양이 될 때까지 반복하여 긁어 모은 후 methanol을 가해 초음파 추출하였다. 추출액은 농축 후 C-18이 충전된 cartridge filter(Supelco)에서 여과한 다음 40°C에서 질소기류하에 50  $\mu\text{L}$ 까지 농축하였다. 농축물은 다시 methanol로 희석한 다음 GC/MS 분석을 하였다. GC/MS의 이온화 방식은 electron impact(EI)법과 chemical ionization(CI)법이었으며, 분석온도는 주입구 230°C, interface 230°C이었고, 분석용 column은 Rtx-1(0.25  $\mu\text{m}$  thickness, 0.2 mm i.d. × 30 m lengths, Alltech)로서 온도는 60°C에서 분당 10°C씩 240°C까지 승온하였다. 또한, 이동상 He의 유속은 1.2 mL/min으로서 split ratio는 40:1이었다.

## 결과 및 고찰

### 토양중 $^{14}\text{CO}_2$ 의 방출

시험기간 동안 토양에서 방출된  $^{14}\text{CO}_2$  양은 그림 2에서 보는 바와 같았다. 평균 토양의 경우 발생된  $^{14}\text{CO}_2$  양은 토심 0~20 cm에서 처리량의 0.7%, 토심 20~40 cm에서 1.3%, 그리고 토심 40~60 cm에서 1.2%였다. 또한, 비평균 토양의 경우 토심 0~20 cm에서 7.6%, 토심 20~40 cm에서 5.4%, 그리고 토심 40~60 cm에서 4.8%로서 토심별로 볼 때 평균토양에 비해 4~10배 높았다. 이러한 결과는 propiconazole의 분해에 관여할 수 있는 생물학적인 활성의 차이에서 기인한 것으로 판단되었다(Veeh 등, 1996; Kruger 등, 1997; Miller 등, 1997). 배양 초기의 결과를 제외하고 두 토양 모두에서 토심간의 차이는 매우 미비하였으며 시간이 경과하면서 발생된  $^{14}\text{CO}_2$  양이 일정하였다. 이는 propiconazole이 생물학적인 분해과

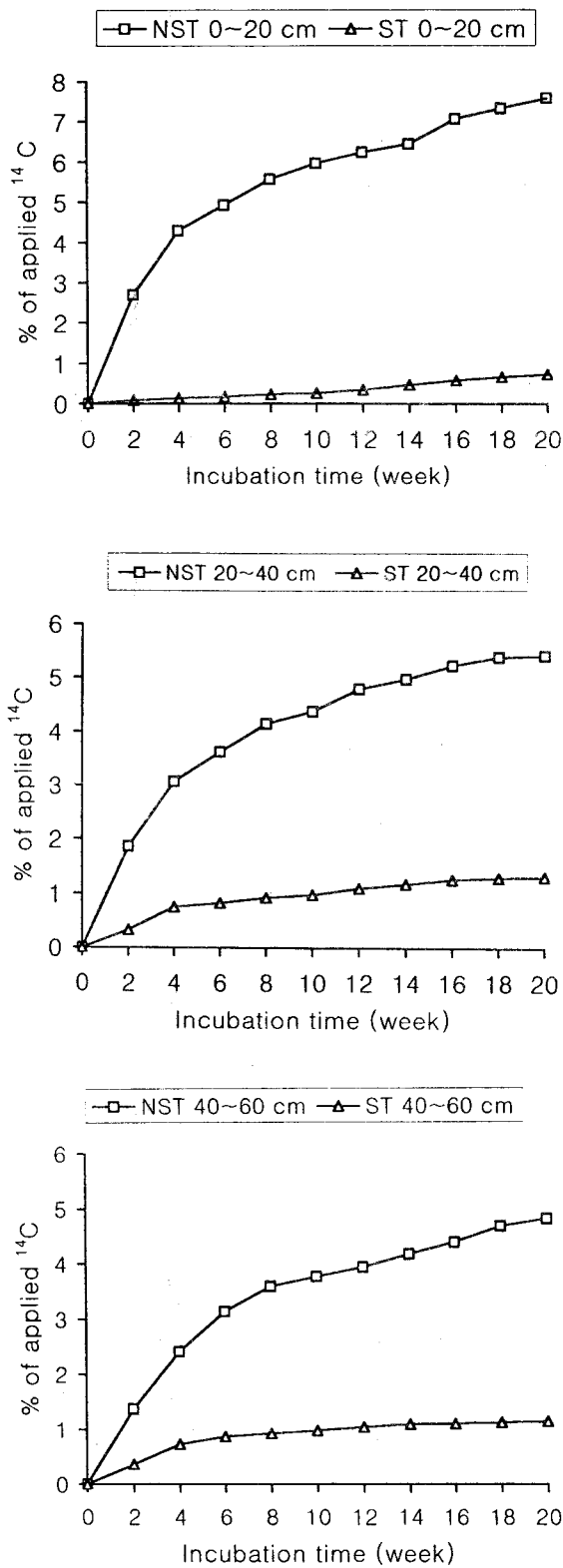


Fig. 2. Cumulative percent of  $^{14}\text{CO}_2$  released from the sterile(ST) and nonsterile(NST) soils.

정을 갖기는 하나 경시적으로 토양에 고정되는 양이 많아짐에 따라 그 분해율이 감소하는데서 기인된 결과로 판단되었다(Ekler, 1988; Baker 등, 1996). 즉, propiconazole은 처리 후 비교적 빠르게 토양에 흡착 및 고정이 되므로 시간이 경과함에 따라 생물학적인 분해가 용이하지 않게 된다는 것을 의미하였다(Khan과 Ivarson, 1981). 발생된  $^{14}\text{CO}_2$ 의 양을 기준으로 볼 때 주로 표층에서 propiconazole의 분해가 수월하다는 것을 알 수 있었으며, 이는 미생물의 활성이 높은 토양에서는 propiconazole에 대한 생물학적인 분해도 더불어 높아질 수 있음을 의미하였다. 그러나 표토에서도 시간이 경과함에 따라 발생하는  $^{14}\text{CO}_2$  양이 일정한 결과를 보여 경시적으로 약제가 토양에 고정됨에 따라 생물학적인 분해가 잘 되지 않을 것이라는 앞서의 추측을 지지하였다. 한편, 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trap에 포아진 약제의 휘발성 물질의 생성율은 모든 토양에서 자연 방사능 수준으로 매우 낮아 propiconazole이 화학적으로 안정함을 의미하였다.

**토양중 추출성 및 비추출성 방사능의 분포**

토양중 유기용매 추출성 방사능의 용매별 추출율은 표 2에서 처럼 평균조건의 경우 토심 0~20 cm 토양에서 배양 초기에는 hexane과  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에 의한 추출율이 72.4%이던 결과가 시험 말기에는 45.7%로서 초기에 비해 약 37% 감소하였다. 이러한 결과는 나머지 두 토심에서도 유사하였으며, acetonitrile에 의한 추출율을 포함한 총추출율은 73~84% 수준이었다. 배양시간의 경과에 따른 유기용매로 추출성 방사능의 감소율은 별로 뚜렷하지 않아 약제가 처리된 후 단시간에 토양에 강하게 흡착되어 있는 형태로 잔류되어 있을 가능성을 시사하였다.

한편, 비평균 조건의 경우 토심 0~20 cm의 토양에서 초기에 hexane과 dichloromethane에 의한 추출율이 64.3%였으며 배양시간이 경과함에 따라 이들 용매에 의한 추출율은 24.3%로서 초기에 비해 62% 이상 감소하였다. 또한, 극성용매인 acetonitrile에 의한 추출성 방사능의 양은 비극성용매에 의한 추출성 방사능의 감소와 더불어 점점 증가하였다. 이렇듯 배양시간에 따른 추출성 방사능의 증가율은 평균 조건의 토양과는 달리 현저하게 감소함을 보이므로서 비평균 조건을 지닌 토양의 경우 용매에 추출되지 않은 생물학적인 분해산물들이 추출불가 잔류량에 관계하고 있음을 짐작케 하였다(Mervosh 등, 1995). 이러한 추측은 토심 0~20 cm의 토양의 경우 비극성용매/극성용매의 추출율이 배양 초기에 8배였으나 배양 14

Table 2. Extractable  $^{14}\text{C}$  from the sterile (ST) and nonsterile (NST) soils

Soil	Time (week)	% of Applied $^{14}\text{C}$								
		0~20 cm			20~40 cm			40~60 cm		
		Hexane + $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Total	Hexane + $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Total	Hexane + $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	Total
ST	2	72.4	10.4	82.8	62.4	22.4	84.8	69.5	14.2	83.7
	4	65.7	14.6	80.3	48.3	32.4	80.7	50.7	28.4	79.1
	8	54.5	20.4	74.9	36.2	42.9	79.1	44.2	33.1	77.3
	14	60.5	12.6	73.1	45.4	31.3	76.7	45.6	32.5	78.1
	20	45.7	28.5	74.2	36.5	40.1	76.6	43.8	31.7	75.5
NST	2	64.3	8.0	72.3	75.1	5.1	80.2	75.5	6.3	81.8
	4	58.6	12.7	71.3	60.5	14.4	74.9	68.8	9.3	78.1
	8	45.8	17.9	63.7	45.2	24.8	70.0	53.8	21.3	75.1
	14	33.5	20.1	53.6	37.8	28.6	66.4	42.2	30.5	72.7
	20	24.3	24.4	48.7	28.9	36.2	65.1	32.9	39.4	72.3

주부터는 거의 같아지는 결과를 통해서도 가능했다.

Propiconazole은 무기화에 의한 소실율이 8% 이내로 낮아 살포된 대부분이 토양에 잔류하게 될 수 있다는 결과(그림 2)와 더불어 배양 20주까지 용매로 추출되는 방사능이 전체 50%에도 못미치는 결과(표 2) 등을 고려할 때, 이 약제의 토양중 잔류는 매우 길 것으로 판단되었다.

한편, 토양중 유기용매 추출불가 방사능에 대한 결과는 표 3과 4에 나타내었다. 평균 토양의 경우 시험 기간 동안 형성된 유기용매 추출불가 방사능은 표 3에서 처럼 토심 0~20 cm 토양에서 처리 방사능의 21.3%, 토심 20~40 cm에서 19.4%, 그리고 토심 40~

60 cm에서 11.2%로서 토심 및 배양 시간에 따른 차이는 실험상 뚜렷하지 않았다. 이들 방사능은 토양이 멸균된 조건이므로 생물학적인 분해산물에서 비롯될 수 있을 가능성은 희박하였으며, 토양에 비교적 강하게 고정된 모화합물에서 기인한 것으로 판단되었다(Miller 등, 1997). 이러한 유기용매 추출불가 방사능은 토양의 성분인 humin, fulvic acid, 그리고 humic acid중 주로 humin에 분포하였다.

한편, 비멸균 토양의 경우 유기용매 추출불가 방사능은 표 4에서 보는 바와 같이 토심 0~20 cm의 토양에서 41.9%, 토심 20~40 cm에서 29.2%, 그리고 토심 40~60 cm에서 21.1%로서 다른 토심에 비해 토심

Table 3. Distribution of non-extractable  $^{14}\text{C}$  in the sterile soil from different depths

Soil depth (cm)	Time (week)	% of Applied			
		Fulvic acid	Humic acid	Humin	Total
0~20	2	5.5	2.1	8.9	16.5
	4	6.6	2.4	8.9	17.9
	8	8.2	2.9	9.3	20.4
	14	8.4	3.1	9.2	20.7
	20	8.2	3.6	9.5	21.3
20~40	2	3.8	1.5	9.5	14.8
	4	4.9	1.8	10.2	16.9
	8	6.1	2.2	9.2	17.5
	14	6.1	2.5	9.9	18.5
	20	6.8	2.9	9.7	19.4
40~60	2	1.7	1.4	3.6	6.7
	4	3.1	1.6	3.8	8.5
	8	3.8	1.9	3.7	9.4
	14	4.1	2.1	4.3	10.5
	20	3.7	2.3	5.2	11.2

0~20 cm의 토양에서 약 2배 높았다. 또한, 비멸균 조건의 토양에서는 배양시간의 경과에 따라 유기용매 추출불가 방사능이 점점 증가하는 경향을 보여 멸균 토양에서와는 달리 생물학적 분해로 생성된 극성 분해산물들의 방사능이 이에 관여하고 있음을 시사하였다(Veeh 등, 1996; Kruger 등, 1997). 유기물 함량이 가장 높은 토심 0~20 cm에서 추출불가 방사능이 높게 검출되는 결과를 볼 때 propiconazole의 고정에 있어서 유기물과 생물학적인 요인이 중요한 역할을 할 것으로 판단되었다(Khan, 1982; Celi 등, 1997). 비멸균 토양에서도 이러한 유기용매 추출불가 방사능이 주로 humin에 분포하였다.

이상에서 propiconazole의 유기용매 추출불가 잔류량은 토양중 유기물이나 생물학적인 분해산물의 생성 정도가 주요 요인으로 관여할 것으로 판단되었다. 또한, fulvic acid가 일반적으로 수용성 유기산물로 구성되어 있으며 식물이 뿌리를 내리는 토양 표층의 물에서도 존재하기 때문에 작물에 쉽게 이용된다는 보고(Gonzalez 등, 1996)를 참고로 할 때, 본 실험에서 fulvic acid에 검출된 propiconazole의 이러한 방사능은 작물에 다시 흡수 및 이용될 가능성이 있다고 생각되었다.

**Propiconazole의 토양중 분해**

<sup>14</sup>C-Propiconazole을 처리한 멸균과 비멸균 토양에서 약제의 반감기는 유기용매에 추출된 방사능을 기준으로 조사하였다. 멸균 조건의 경우 propiconazole은 모든 토심의 토양에서 시험기간 동안 처리량의 50%가 분해되지 않아 반감기의 예측이 불가능하였으

며, 비멸균 토양의 경우에도 반감기가 약 20주인 토심 0~20 cm을 제외하고는 나머지 토심 모두에서 시험기간내에 반감기가 예측되지 않았다. 이러한 결과는 propiconazole이 생물학적 및 화학적인 분해에 안정하여 분해가 잘 되지 않고 토양에 오랫동안 잔류할 가능성이 있음을 의미하였다. 또한, 토양중 propiconazole은 분해되는 경향보다 흡착 및 고정되는 경향이 수월함을 시사하였다. 하지만, 본 실험은 광에 의한 분해가 배제된 조건에서 수행한 결과로서 실제 포장에서는 이와는 다른 결과가 보일 가능성은 배제할 수 없었다.

**토양중 propiconazole의 분해산물**

Propiconazole의 GC/MS 분석결과는 m/z가 341/343이었고, 대표적인 fragment로서 methylene triazine 구조가 제거된 m/z 259/261 → dioxoane ring 구조가 제거된 m/z 173/175(base peak) → C=O 구조가 제거된 m/z 145/147 등으로서 2 개의 염소분자 존재로 인한 M<sup>+2</sup>와 M<sup>+4</sup> 값이 각각 60%와 10%로 나타나 Karina 등(1995)의 보고와 일치하였다. 토양중 propiconazole의 분해산물 확인은 시료를 TLC plate에서 전개 후 나타난 각 spot별 분해산물을 취해 GC/MS(EI 및 CI)에서 얻은 결과를 토대로 구조를 추정하였다. 토양중 추출된 분해산물의 autoradiogram은 그림 3에 나타난 바와 같았으며 전체적인 분해산물의 생성정도는 32% 이하였다.

확인된 분해산물은 그림 4에 나타난 바와 같이 GC/MS(EI)에서 m/z 357/359, 275/277, 173/175 (base peak), 145/147이었다.

**Table 4. Distribution of non-extractable <sup>14</sup>C in the nonsterile soil from different depths**

Soil depth (cm)	Time (week)	% of Applied			
		Fulvic acid	Humic acid	Humin	Total
0~20	2	9.1	3.7	12.4	25.2
	4	9.2	4.6	15.3	29.1
	8	9.2	5.3	16.1	30.6
	14	10.6	7.1	18.3	36.0
	20	11.1	8.4	22.4	41.9
20~40	2	7.3	1.3	4.3	12.9
	4	8.5	2.9	7.0	18.4
	8	9.2	2.4	8.5	20.1
	14	9.4	3.1	9.6	22.1
	20	10.9	4.3	14.0	29.2
40~60	2	6.2	0.8	2.8	9.8
	4	8.5	1.3	4.8	14.6
	8	8.7	1.7	5.8	16.2
	14	9.6	2.3	7.7	19.6
	20	9.2	2.4	9.5	21.1

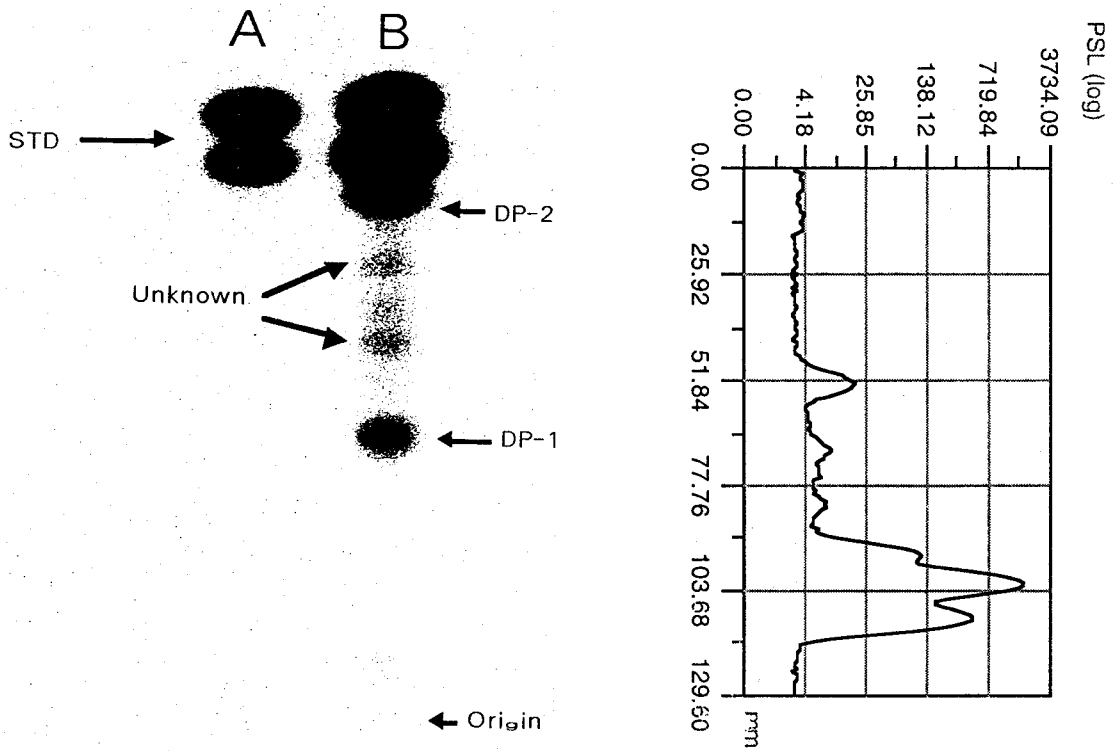


Fig. 3. Autoradiogram(left) and its image scan(right) of the extracts from the nonsterile soil.

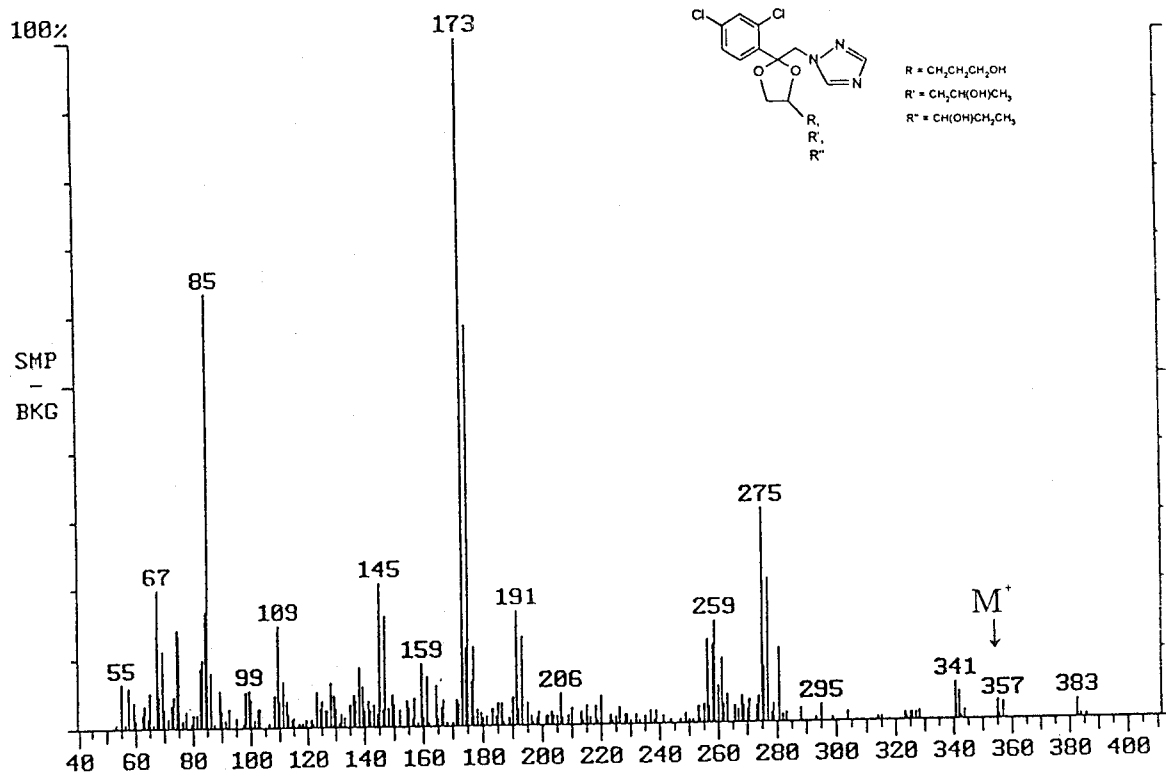


Fig. 4. GC/MS(EI) spectrum of degradation products(DP-1) of propiconazole.

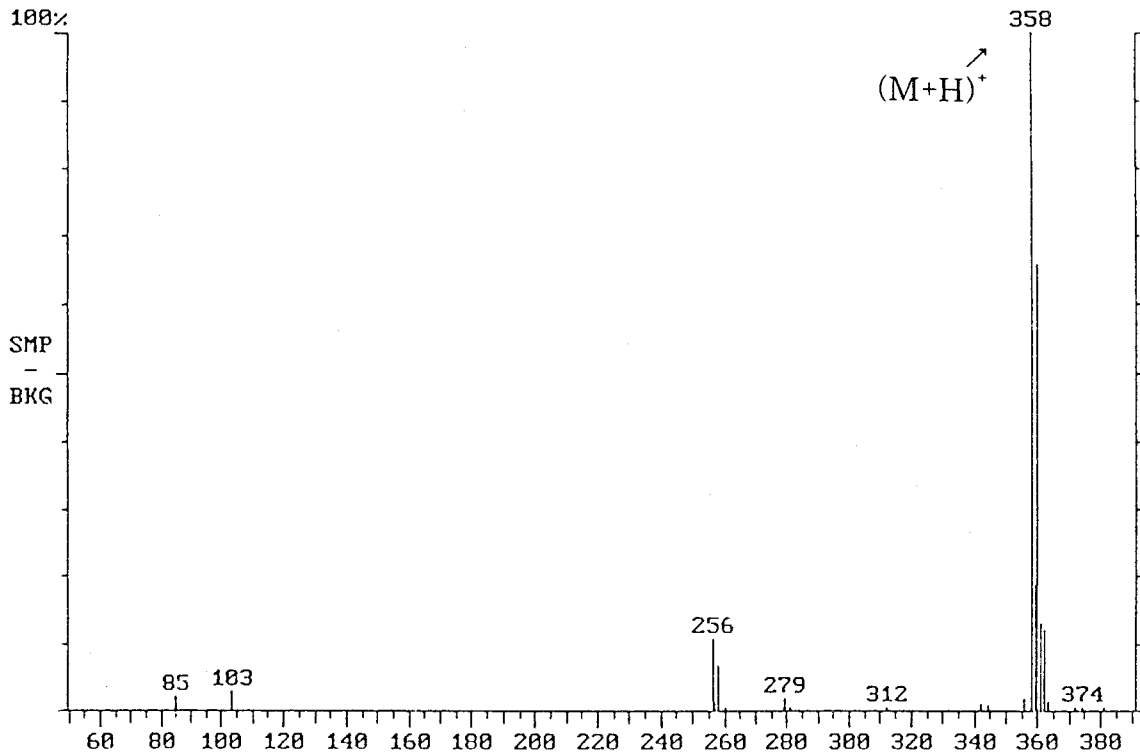


Fig. 5. GC/MS(CI) spectrum of degradation products(DP-1) of propiconazole.

GC/EI 분석에서 분해산물은 2 개의 염소분자의 존재로 M+2와 M+4 값의 강도가 각각 60%와 10%로 나타난 propiconazole의 전형적인 MS 결과와 일치하였으며, m/z 357에서 수산기가 제거된 m/z 341은 모화합물의 그것과 동일하였고, 모화합물의 MS 결과에서 관찰되지 않은 m/z 275는 수산화된 분해산물의 m/z 357의 methylene triazine 구조가 제거된 형태, m/z 259는 그 이후 수산화기가 제거된 형태, 그 이하의 MS 결과는 모화합물과 일치하였다. 또한, 이 분해산물은 그림 5에서 처럼 GC/MS(CI) 분석 결과 (M+H)<sup>+</sup> 값이 358로 나타났고 이러한 MS 분석 결과는 그림 3의 분해산물 DP-1이 모화합물의 구조중 propyl 결사슬 탄소중 하나에 수산화된 화합물임을 의미하였다(Bassig와 Muecke, 1988). 또한, 분해산물 DP-2는 정제 및 가수분해 조작을 통해 TLC plate 상에서 그의 Rf 값이 모화합물의 위치와 거의 일치하였으며, 이는 GC/MS(EI)에서 그림 6과 7에 나타난 바와 같이 m/z 173(base peak), 145, 109, 그리고 GC/MS(CI)에서 (M+H)<sup>+</sup> 값이 256으로서 모화합물의 고리구조가 분해된 후 생성된 화합물로서 Bassig와 Muecke의 보고(1988)를 참고로 할 때 ketone 화합물이었다. 토양중 추출된 분해산물중 미확인 분해산물(그림 3)도 존재하였으나 얻어진 양의 부족으로 구조

의 확인은 하지 못하였다. 분해산물의 계측된 방사능을 비교해 볼 때 수산화된 분해산물은 경시적인 생성율이 거의 일정한 반면, ketone 화합물은 미미한 증가를 보였다. 한편, 멸균토양의 경우 모화합물만이 검출되어 생물학적인 조건이 좋지 않은 토양에서 propiconazole의 잔류성은 더욱 길어짐을 시사하였다. 이상의 결과를 통해 토양중 propiconazole의 잔류특성은 이들 분해산물과 모화합물이 주로 좌우할 수 있을 것으로 판단되었다. 또한, 모화합물은 분해 및 소실되는 경향보다 토양에 흡착 및 고정되는 경향이 높아 토양에서 잔류는 비교적 길 것으로 판단되었다.

### 감사의 글

본 실험은 한국과학재단의 핵심전문 연구과제(과제번호 971-0602-014-2)의 연구비에 의해 수행된 것으로서, 이에 재단측에 감사함을 표합니다.

### 인용문헌

Baker, J. M., W. C. Koskinen and R. H. Dowdy(1996) Volatilization of EPTC: Simulation and measurement. J. Environ. Qual. 25:169~177.



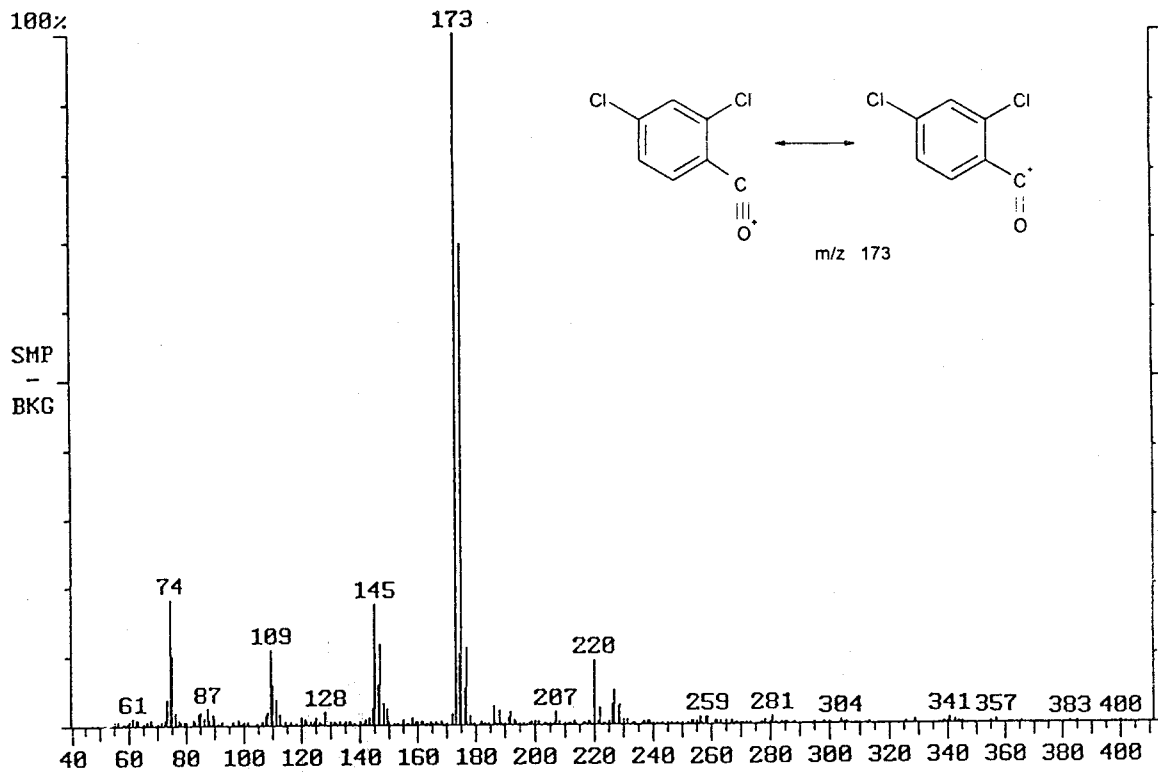


Fig. 6. GC/MS(CI) spectrum of degradation products(DP-2) of propiconazole.

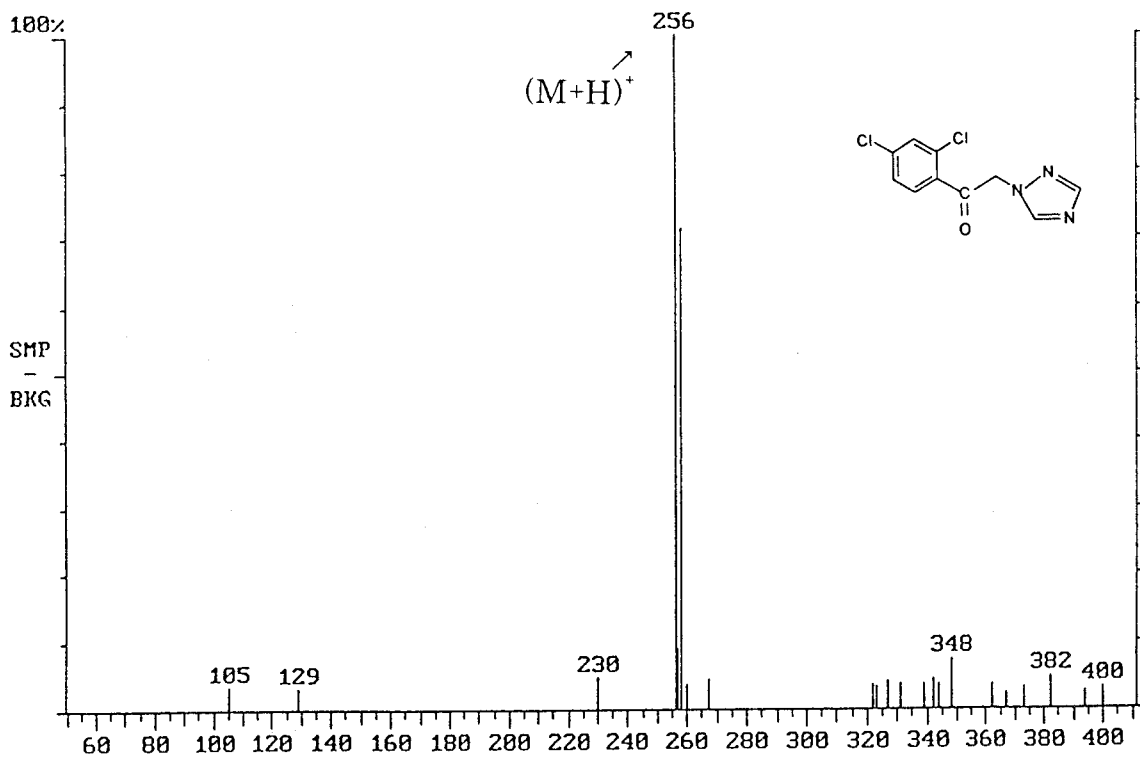


Fig. 7. GC/MS(CI) spectrum of degradation products(DP-2) of propiconazole.

- Basarab, G. S. and M. Pifferitti(1991) The chemistry and biological activity of a new class of azole fungicides: 1-amino-1,2,4-triazole. *Pestic. Sci.* 31:403~417.
- Bassig, R and W. Muecke(1988) Metabolic pathway of propiconazole in rats and mice. Brighton Crop Protection Conference-Pests and Diseases, 7C-4: 475~680.
- Boeston, J. J. T. O.(1991) Sensitivity analysis of a mathematical model for pesticide leaching to groundwater. *Pestic. Sci.* 31:375~388.
- Brown, H. M.(1990) Mode of action, crop selectivity, and soil relations of the sulfonylurea herbicide. *Pestic. Sci.* 29:263~281.
- Celi, L., M. Gennari, M. Schnitzer and S. U. Khan(1997) Extractable and non-extractable (bound) residue of acifluorefen in an organic soil. *J. Agric. Food Chem.* 45:3677~3680.
- Cheng, H. H.(1990) Pesticides in the soil environment: Process, Impacts, and Modeling. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Dobbins, D. C., J. R. Thornton-Manning, D. D. Jones and T. W. Federle(1987) Mineralization potential for phenol in subsurface soil. *J. Environ. Qual.* 16:54~58.
- Ekler, Z.(1988) Behaviour of thiocarbamate herbicides in soils: Adsorption and volatilization. *Pestic. Sci.* 22:145~157.
- Felding, G.(1992) Leaching of atrazine into ground water. *Pestic. Sci.* 35:39~43.
- Gonzalez, J. M. and L. Ukrainczyk(1996) Adsorption and desorption of nitrosulfuron in soils. *J. Environ. Qual.* 25:1186~1192.
- Hadfield, S. T., J. K. Sadler, E. Bolygo, S. Hill and I. R. Hill(1993) Pyrethroid residues in sediment and water samples from mesocosm and farm pond studies of simulated accidental aquatic exposure. *Pestic. Sci.* 38:283~294.
- Karina M. G., W. D. Noel and C. M. Robert(1995) Determination of propiconazole residue in boronica extract(Concrete). *J. Agric. Food. Chem.* 43:1230~1232.
- Khan, S. U.(1982) Distribution and characteristics of bound residues of prometryn in an organic soil. *J. Agric. Food Chem.* 30:175~179.
- Khan, S. U. and K. C. Ivarson(1981) Microbiological release of unextracted(bound) residues from an organic soil treated from prometryn. *J. Agric. Food Chem.* 29:1301~1303.
- Kim, I. S. and Y. T. Suh(1998) Behaviour of fungicide <sup>14</sup>C-propiconazole in a lysimeter of sandy loam. *Korean J. Agri. Chem. Biotech.* 41:253~257.
- Kruger, E. L., P. J. Rice, J. C. Anhalt, T. A. Anderson and J. R. Coats(1997) Comparative fates of atrazine and deethylatrazine in sterile and nonsterile soils. *J. Environ. Qual.* 26:95~101.
- Loeffler, R. S. T. and A. L. Hayes(1992) Effects of sterol biosynthesis inhibitor fungicides on growth and sterol composition of *Ustilago maydis*, *Botrytis cinerea* and *Pyrenophorateres*. *Pestic. Sci.* 36:7~17.
- Miller, J. L., A. G. Wollum and J. B. Weber(1997) Sterile and nonsterile degradation of carbon-14-primisulfuron in soil from four depths. *J. Environ. Qual.* 26:440~445.
- Moorman, T. B. and S. S. Harper(1989) Transformation and mineralization of metribuzin in surface and subsurface horizons of a Mississippi Delta soil. *J. Environ. Qual.* 18:302~306.
- Moreau, C. and C. Mouvet(1997) Sorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. *J. Environ. Qual.* 26:416~424.
- Sancholle, M., J. D. Weete and C. Montant(1984) Effects of triazoles on fungi: 1. Growth and cellular permeability. *Pestic. Biochem Physiol.* 21: 31~44.
- Seybold, C. A. and W. Mersie(1996) Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine, and metolachlor in two soils from Virginia. *J. Environ. Qual.* 25:1179~1185.
- Tomlin, C.(1994) The Pesticide Manual, 10th Ed., Crop Protection Public., UK.
- Upchurch, R. P. and D. D. Mason(1961) The influence of soil organic matter on the phytotoxicity of herbicides. *Weed.* 9:9~14.
- Veeh, R. H., W. P. Inskeep and A. K.

Camper(1996) Soil depth and temperature effects Qual. 25:5~12.  
on microbial degradation of 2,4-D. J. Environ.

---

**Degradation of  $^{14}\text{C}$ -propiconazole in soil from different depths**

Deug-Hyeon An, In-Seon Kim and Yong-Tack Suh\* (*Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*)

**Abstract** : The degradation of a fungicide,  $^{14}\text{C}$ -propiconazole, in sterile and nonsterile soil from different depths was investigated.  $^{14}\text{C}$ -propiconazole plus propiconazole standard was treated on the soil at the rate of 7.55 mg/kg and the soil was incubated at 25°C for 20 weeks. The amounts of  $^{14}\text{CO}_2$ , solvent extractable and non-extractable  $^{14}\text{C}$ , and degradation products of  $^{14}\text{C}$ -propiconazole were investigated during incubation time. The relative amounts of  $^{14}\text{CO}_2$  released in the sterile and nonsterile soils were ranging from 0.7 to 1.3% and from 4.8 to 7.6% of applied  $^{14}\text{C}$ , respectively. The amounts of solvent non-extractable residues in the sterile and nonsterile soils were ranging from 11.2 to 22.1% and from 22.2 to 41.9% of applied  $^{14}\text{C}$ , respectively. The amounts of solvent non-extractable residues were increased with incubation time and most of  $^{14}\text{C}$  were detected in the humin fraction. The hydroxylated and ketone compound were confirmed as a degradation products of propiconazole by GC/MS analysis, whereas parent compound was detected in sterile soil, which suggested that propiconazole was not degraded biologically under the sterile soil. From the results of volatilization, mineralization and degradation of propiconazole, propiconazole was stable chemically and biologically in soil.

---

\* Corresponding author(FAX : +82-62-530-2139, E-mail : ytsuh@chonnam.chonnam.ac.kr)