

국내 피 수집종에 대한 cyhalofop-butyl과 pyribenzoxim의 약제반응 및 흡수이행

이인용* · 박재읍 · 박태선 · 김길웅¹

농업과학기술원 작물보호부, ¹경북대학교 농과대학 농학과

요약 : 외부 형태가 다른 피속류 46종을 대상으로 피 방제용 경엽처리 제초제인 cyhalofop-butyl과 pyribenzoxim의 약제반응을 보고, 그 결과 약제반응이 상이한 피속류를 선발하여 ¹⁴C 화합물을 이용, 흡수이행 및 체내대사 등을 시험하였다. Cyhalofop-butyl에 감수성인 황간 돌피, 내성인 제주 강피 그리고 pyribenzoxim에 감수성인 남양주 물피, 내성인 아산 물피를 선발하였다. ¹⁴C-Cyhalofop-butyl과 ¹⁴C-pyribenzoxim의 피 체내에서의 흡수이행 특성은 내성 피보다는 감수성 피에서 더 빨리 이행되는 경향을 보였으며, 뿌리보다는 지상부의 다른 부위로 이행되는 경향이였다. 감수성 정도가 다른 피속류에 ¹⁴C 화합물을 처리한 결과, cyhalofop-butyl에서는 2종, pyribenzoxim에서는 1종의 미확인 대사산물이 검출되었으며, 대사산물의 분포비율을 보면 불활성 물질로 추정되는 대사산물의 양은 감수성 피보다 내성 피에서 높았다. ¹⁴C 화합물을 처리한 피속류에서 결합 잔류물 형태로 잔류한 양은 감수성 피보다 내성 피에서 더 많이 잔류하였다.(1999년 4월 21일 접수, 1999년 7월 22일 수리)

Key words : *Echinochloa* species, susceptible, tolerant, cyhalofop-butyl, pyribenzoxim, absorption, translocation.

서론

우리 나라 논에서 발생하는 주요 일년생 잡초로는 피, 물달개비, 가막사리, 사마귀풀, 여뀌 등이 있으며, 다년생 잡초로는 올방개, 올챙이고랭이, 물고랭이, 너도방동산이, 올미, 가래 등이 우점하고 있다. 이들 잡초들의 연대별 군락변화 패턴을 보면 피와 올방개의 발생이 급속도로 증가하였다(Kim 등, 1992). 이런 경향은 어린모 기계이앙, 직파재배법의 보급 등 재배방법의 변천에 기인하며, 한편으로 일발처리 제초제의 확대 보급과도 관련이 있다고 사료된다. 금후에도 노동력 부족에 따른 농작업의 생력화 및 생략화로 직파재배 면적이 확대될 것으로 미루워 피를 포함한 화본과 잡초가 방제의 주 목표가 될 것으로 사료된다.

피를 효과적으로 방제하기 위하여 제초제에 의한 화학적 방제법이 가장 많이 이용되고 있는 것이 현실이다. 피 방제용 제초제 중 기존에 개발된 propanil은 피를 선택적으로 방제할 수 있는 속간 선택성 제초제이지만 처리폭이 2~3엽기의 피만 효과적으로 방제할 수 있을 뿐 피 엽기가 증가될수록 방제에 어려움이 있다(김, 1998).

그러나 cyhalofop-butyl은 미국 Dow Elanco에서 페녹시프로피오네이트계의 기본구조에 CN기를 치환하여 개발한 약제로 4~5엽기 피까지 방제가 가능하며(김, 1998), LG화학에서 개발에 성공한 국내 1호 신물질 제초제인 pyribenzoxim은 피 뿐만 아니라 사마귀풀, 가막사리 등의 광엽잡초 방제에도 유효하며 특히 피 4엽기까지 방제가 가능한 방제폭이 넓은 제초제이다(김, 1998). Cyhalofop-butyl과 pyribenzoxim 등 4~5엽기의 피까지 방제할 수 있는 제초제를 사용하더라도 피의 일부가 완전방제가 되지 않는 경우가 있다. 이것은 후발생된 피이거나 피속류의 변종화 또는 제초제에 대한 내성차이 때문이 아닌가 추측된다.

피에 대한 제초제 반응 연구로는 김 등(1989), 임 등(1989), 전 등(1988)은 토양처리제인 butachlor 등, pyrazolate 등, thiobencarb 등을 이용하여 피의 종류별 감수성과 내성차이를, 上野 등(1996)은 mefenacet에 대한 피종류별 조직변화 등 보고하였다. 김과 박(1997)과 박(1993)은 피 방제용 경엽처리 제초제인 cyhalofop-butyl에 대한 벼와 피간의 흡수 및 이행량의 차이를, Ito 등(1998)은 포아풀류 31종을 대상으로 감수성과 내성 반응 차이를 연구하였다. 또한 Bae 등(1997)은 경엽처리제인 pyribenzoxim의 작용기작 및 벼와 피의 속간 약제반응 차이를 연구하였다. 그러나

*연락저자

속간 감수성 정도 차이의 원인을 구명한 연구보고는 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 지역적으로 외부 형태가 다른 피를 수집하여 피 방제용 경엽처리제인 cyhalofop-butyl 과 pyribenzoxim에 대한 약제반응 정도를 조사하고 약제반응이 상이한 피(감수성 피와 내성 피)를 대상으로 흡수이행 및 체내대사 등을 실시하여 피속류의 살초기 작 차이를 구명하였다.

재료 및 방법

피속류의 수집

피속류의 수집은 1997年 전국을 7개 지대(중북부내륙 일모작 보통답지대, 남부내륙 이모작 보통답지대, 중부산간 사질답지대, 동부 고냉지대, 남서해안 간척지대, 동해안지대 및 도서지방)로 나누고(ACRI, 1992), 그 지대별 임의의 41개 지점에서 수집한 148수집종(이하 종으로 표기) 중 수집 당시의 소수(이하 종자로 표기)의 특징, 까락 및 초형 등에 따라 46종을 선발하여 시험재료로 사용하였다 (표 1).

Cyhalofop-butyl 및 pyribenzoxim에 대한 피속류의 반응

선발된 46종을 1998년 4월 17일에 7×16×7 cm 크기의 플라스틱 pot에 종자를 파종하고 3~4엽기 때

공시약제를 경엽처리하였다. 공시약제는 피 방제용 경엽처리제인 cyhalofop-butyl [(R)-butyl-2-(4-(4-cyano-2-fluorophenoxy)phenoxy) propionate] 5% EC 와 pyribenzoxim [benzophenone O-[2,6-bis((4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)oxy)benzoyl]oxime] 1% EC 이고, ¹⁴C-cyhalofop-butyl과 ¹⁴C-pyribenzoxim은 다우 엘랑코사와 LG화학으로부터 각각 분양받아 사용하였으며, 그 화학구조는 그림 1, 2와 같다. 처리약량은 cyhalofop-butyl 5% EC는 7.5 g, 15 g a.i./10 a이고, pyribenzoxim 1% EC는 1.5 g, 3 g a.i./10 a을 살포하였다.

제초제에 대한 피의 반응 조사는 약제처리 5, 15일 후에 억제정도(0~9, 0:영향없음, 9:완전고사)를 달판으로 관찰하여 공시약제에 대한 감수성 정도를 결정하였다. 약제에 대한 감수성 정도의 결정은 cyhalofop-butyl은 15 g ai/10a, pyribenzoxim은 3 g

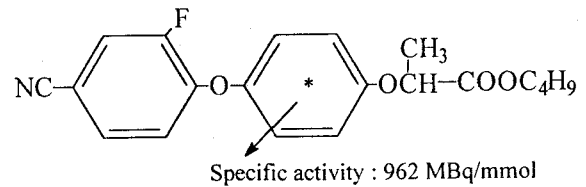


Fig. 1. Structural formula and labelled position(*) of cyhalofop-butyl.

Table 1. Collection sites of *Echinochloa* species used for the study

Code No.	Collection site	Code No.	Collection site
1	Suwon A	24	Hwanggan B
2	Suwon B	25	Hwanggan C
3	Suwon C	26	Kimjae A
4	Namyangju A	27	Kimjae B
5	Namyangju B	28	Iksan
6	Namyangju C	29	Sunchen A
7	Koseong	30	Sunchen B
8	Wonju A	31	Jangseong
9	Wonju B	32	Taegu A
10	Injae	33	Taegu B
11	Hwingseong A	34	Taegu C
12	Hwingseong B	35	Andong A
13	Chulwon A	36	Andong B
14	Chulwon B	37	Yechen A
15	Pyengchang	38	Yechen B
16	Taejon	39	Milyang A
17	Asan A	40	Milyang B
18	Asan B	41	Jinju
19	Jungpyeng A	42	Cheju A
20	Jungpyeng B	43	Cheju B
21	Jungpyeng C	44	Cheju C
22	Jinchen	45	Japan
23	Hwanggan A	46	Suwon-1(edible)

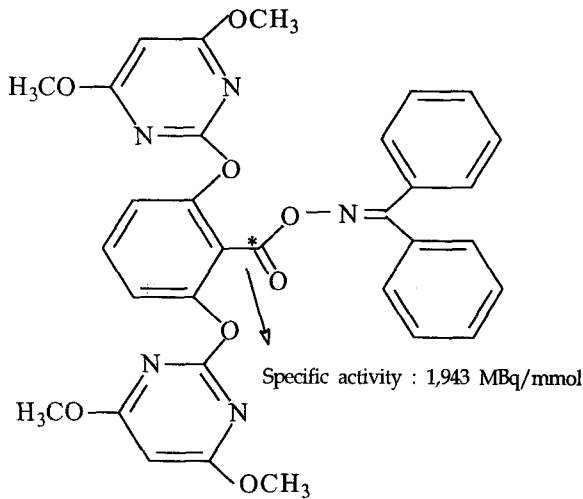


Fig. 2. Structural formula and labelled position(*) of pyribenzoxim.

a.i./10a을 처리하여 경시적으로 고사되어 가는 정도를 관찰하여 판단하였으며, 추천량의 1/2양 수준에서 나타나는 반응도 참고하였다. 즉 약제처리 5일 후 억제정도가 5이상이고 15일 후에는 9인 것을 감수성 정도가 민감하게 반응하는 것(이하 감수성 피로 표기)으로 판단하였고, 감수성 정도가 낮은 것(이하 내성 피로 표기)은 5일 후에는 억제정도가 3이하이며, 15일 후에도 7이하인 것으로 결정하였다.

방사능 계측

제조제 반응 차이 구명을 위한 공시재료는 cyhalofop-butyl에 감수성인 황간 돌피와 내성인 제주 강피 그리고 pyribenzoxim에 감수성이었던 남양주 물피와 내성인 아산 물피를 대상으로 시험을 실시하였다. 방사능 계측은 흡수이행 시험이 끝난 시료를 건조시켜 처리한 잎, 뿌리 및 처리하지 않은 잎과 줄기로 구분하여 세절하고 무게를 측정하였다. 이들 시료를 pellet 조제용 종이컵인 Combusto-Cone™ (Packard, USA)에 약 2 g의 microgranular cellulose powder (CC41, Whatman)와 함께 넣고 press(Parr Instrument Co. USA)를 이용하여 pellet을 만든 후 sample oxidizer(Model 306, Packard, USA)로 연소시켰으며, 연소시 발생한 ¹⁴CO₂는 5 mL의 Carbo-sorb® E (Packard, USA)에 흡수시키고 7 mL의 Permafluor® E (Packard, USA)를 첨가한 후 liquid scintillation analyzer (Model 1600TR, Packard, USA)로 방사능을 계측하였다. 이 때 sample oxidizer의 분석조건은 표 2와 같다.

Table 2. Analytical conditions of the sample oxidizer for counting radioactivity in different parts of *Echinochloa* species

Gas pressure	N ₂ : 34 psig O ₂ : 45 psig
Combustion time	1 min.
Cocktail volume	Carbo-sorb® E : 5 mL Permafluor® E : 7 mL

Thin-layer chromatography(TLC)와 autoradiography

Merck사의 피복두께 0.25 mm silica gel(60 F₂₅₄) TLC plate를 사용하였으며, 각 시료를 20 μL씩 spotting한 후 ¹⁴C-cyhalofop-butyl의 경우에는 benzene : ethyl acetate : methanol (6 : 3 : 3, v/v/v)의 혼합용매로, ¹⁴C-pyribenzoxim의 경우에는 n-hexane : ethyl acetate (1 : 3, v/v)의 혼합용매로 전개시켰다. 전개가 끝난 TLC plate는 RI Image analyzer(Fuji, BAS 2500, Japan)로 분석하여 대사산물의 생성여부를 확인하였다. 식물체내 흡수이행 시험 종료 후 채취하여 60°C에서 5일간 건조시킨 시료는 X-ray film (Biomax™ MS Scientific imaging film, 8×10 inch, Kodak)에 5일간 노출시킨 후 Fuji film processor (FPM 1200, Kodak)로 현상하여 얻은 autoradiogram으로 시험약제의 피 체내 이행분포를 확인하였다.

피 체내 흡수이행

Cyhalofop-butyl과 pyribenzoxim에 감수성 정도가 다르게 나타난 피의 흡수이행 특성을 알아보기 위하여 경엽처리한 경우와 공시약제를 처리한 수용액에 침지하여 피를 생육시킨 경우로 나누어 시험을 실시하였다.

경엽처리에서 ¹⁴C-cyhalofop-butyl과 ¹⁴C-pyribenzoxim을 acetone으로 희석하고 여기에 같은 양의 0.1% Tween 20을 첨가하여 방사능이 각각 26,000 dpm/μL와 50,000 dpm/μL가 되도록 희석한 후 희석액 5 μL를 3엽기의 피 1엽에 처리하고 경시적 흡수 이행을 부위별로 측정하였다. 약제처리 후 경과시간은 ¹⁴C-cyhalofop-butyl은 1, 3, 6, 12, 24시간이었으며, ¹⁴C-pyribenzoxim은 1, 3, 6, 12, 24, 36, 48시간이었다. 경시적으로 채취한 시료는 60°C에서 5일간 건조시켜 autoradiography 후 처리한 잎, 뿌리 및 처리 잎을 제외한 지상부분으로 나누어 함유된 방사능을 계측하였다.

침지처리에 의한 경시적 흡수이행 시험은 ¹⁴C-cyhalofop-butyl과 ¹⁴C-pyribenzoxim을 각각 260,000 dpm/0.5 mL와 500,000 dpm/0.5 mL로 처리한 후 직경 3 cm의 시험관에 감수성 정도를 달리하는 피의 뿌리를 담고 ¹⁴C-cyhalofop-butyl은 24시간, ¹⁴C-pyribenzoxim은 72시간 후에 채취하여 60°C에서 5일간 건조시킨 후 autoradiography를 실시하였다.

피 체내대사

감수성 정도를 달리하는 피의 체내에서 공시약제의 대사산물 생성여부를 구명하기 위하여 ¹⁴C-cyhalofop-butyl과 ¹⁴C-pyribenzoxim을 처리 후 각각 24시간과 72시간에 채취한 시료 각 2 g씩을 methanol 10 mL로 5회 추출하고, acetone 10 mL로 추출액 중 방사능이 자연 방사능이 될 때까지 5회 더 추출한 후 농축기로 유기용매를 완전히 제거하고 1 mL의 acetone으로 재용해하여 silica gel TLC plate에 20 μL씩 spotting하였다. 이를 cyhalofop-butyl의 경우에는 benzene:ethyl acetate:methanol (6:3:3, v/v/v)의 혼합용매로, pyribenzoxim의 경우에는 n-hexane:ethyl acetate (1:3, v/v)의 혼합용매로 전개시켰으며, 모화합물을 확인하기 위해 표준품을 동일한 조건에서 전개시켜 시료 추출액 중 대사산물의 생성여부를 확인하였다. 추출이 끝난 시료는 sample oxidizer로 연소하여 각 시료별 추출율과 추출불가 결합잔류물(non-extractable bound residue)의 양을 구하였다.

결과 및 고찰

Cyhalofop-butyl 및 pyribenzoxim에 대한 피속류의 반응

외부 형태적으로 다른 피들은 경엽처리제에 의한 반응도 상이할 것으로 사료되어 경엽처리 제초제로 널리 사용중인 cyhalofop-butyl과 pyribenzoxim을 3~4엽기의 피에 처리하여 수집종간 억제반응을 달관으로 조사한 결과는 표 3과 같다.

수집종간에 약간의 차이는 있었지만 약제처리 5, 15일 후의 달관조사와 20일 후의 생체중 조사 결과(자료 미제시), cyhalofop-butyl에 감수성인 피는 황간에서 수집한 돌피(이하 황간 돌피라고 표시), 익산에서 수집한 물피 및 김제에서 수집한 강피 순이었으며, 내성 피로는 제주에서 수집한 강피(이하 제주 강피라고 표시), 횡성에서 수집한 강피 및 철원에서 수집한 강피 순으로 나타났다.

그리고, pyribenzoxim에 감수성 피로는 남양주에서

수집한 물피(이하 남양주 물피라고 표시), 안동에서 수집한 돌피 및 대구에서 수집한 강피 순이었으며, 내성 피로는 아산에서 수집한 물피(이하 아산 물피라고 표시), 철원에서 수집한 강피 및 원주에서 수집한 강피 순이었다. 이와 같이 수집종에 cyhalofop-butyl과 pyribenzoxim을 처리한 결과 피속류간에 감수성 정도가 다르게 나타났으며, 감수성 정도가 낮은 즉 내성이라는 개념은 상대적인 것으로 단지 약효발현속도 측면에서 구분하였다.

이상의 결과에서 두 약제에 대하여 *Echinochloa* 속이나 변종간에는 반응을 통하여 같은 속, 같은 종내에서도 반응속도를 달리하는 것이 확인되었다.

피 체내 흡수이행

Cyhalofop-butyl에 감수성인 황간 돌피와 내성인 제주 강피 그리고 pyribenzoxim에 감수성이었던 남

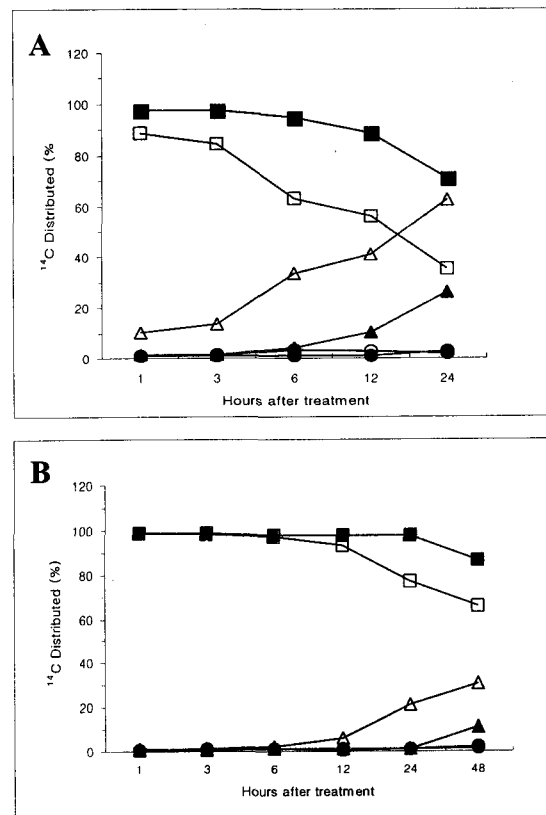


Fig. 3. Progressive change in ¹⁴C remaining in different parts of *Echinochloa* species treated on the leaf with ¹⁴C-cyhalofop-butyl(A) and ¹⁴C-pyribenzoxim(B). (-■-Treated leaf, tolerant, -□-Treated leaf, susceptible, -▲-Shoots excluding the treated leaf, tolerant, -△-Shoots excluding the treated leaf, susceptible, -●-Roots, tolerant, -○-Roots, susceptible)

Table 3. Response of *Echinochloa* species cyhalofop-butyl and pyribenzoxim^{a)}

Species ^{b)}	Code No.	Cyhalofop-butyl				R.p. ^{c)}	Pyribenzoxim				R.p.
		7.5g a.i./10a		15g a.i./10a			1.5g a.i./10a		3.0g a.i./10a		
		5 ^{d)}	15	5	15		5	15	5	15	
Eco	1	2	7	3	9	M	0	1	2	3	T
	4	1	8	3	9	T	1	2	2	5	M
	7	2	5	3	7	M	1	4	2	5	T
	8	3	6	4	7	M	0	3	1	4	T
	11	1	4	2	6	T	1	3	3	4	T
	12	1	5	3	7	T	1	3	3	4	T
	13	2	4	3	6	M	1	4	0	4	T
	16	1	7	2	8	T	1	5	2	6	M
	17	3	9	4	9	M	2	5	3	6	M
	23	3	8	4	8	M	2	6	2	7	M
	27	5	9	7	9	M	2	2	3	3	M
	32	3	7	4	8	M	4	9	4	9	S
	35	5	6	7	8	S	3	5	4	6	M
	41	3	7	4	8	M	3	5	4	6	M
	42	2	5	2	6	T	2	4	3	5	M
45	1	8	2	8	T	1	6	2	6	T	
Ecp	2	3	7	5	9	M	2	4	3	7	M
	5	3	9	4	9	M	1	6	2	8	M
	9	3	7	7	9	S	2	4	4	7	M
	10	5	9	6	9	S	2	4	5	7	S
	14	3	5	4	8	M	1	3	2	4	T
	15	1	6	2	7	T	1	4	1	5	T
	20	1	6	3	7	T	2	5	2	6	M
	21	3	6	4	9	M	3	8	4	8	M
	24	6	9	7	9	S	2	9	3	9	S
	26	1	8	3	8	T	2	7	3	6	M
	33	3	7	5	9	M	3	5	5	6	S
	36	3	9	7	9	S	3	9	6	9	S
	39	3	9	5	9	M	5	7	6	8	S
44	2	9	2	9	M	2	4	2	5	M	
Ecc	3	1	4	3	7	T	0	2	2	4	T
	6	2	9	2	9	M	4	9	6	9	S
	18	1	9	2	9	M	0	2	0	3	T
	19	3	9	6	9	S	2	8	3	8	M
	22	4	8	6	9	S	3	7	5	8	S
	25	3	7	4	8	M	2	6	3	7	S
	28	6	9	7	9	S	2	3	3	5	M
	29	4	9	5	8	M	3	7	4	9	S
	30	3	7	4	8	M	2	6	3	7	M
	31	2	7	3	8	M	1	5	2	6	M
	34	3	8	5	9	M	1	3	2	5	T
	37	3	8	4	8	M	3	6	4	6	M
	38	4	8	5	8	M	3	6	4	6	M
40	3	7	5	8	M	2	5	3	6	M	
43	2	9	3	9	M	2	7	3	8	M	
Ecu	46	5	9	6	9	S	2	8	3	8	M

^{a)}Degree of effect (0~9) 0 : no effect, 9 : completely killed.
^{b)}Eco : *E. oryzicola* (강피), Ecp : *E. crus-galli* var. *praticola* (돌피),
 Ecc : *E. crus-galli* var. *crus-galli* (물피), Ecu : *E. utilis* (식용피).
^{c)}Response - S : Susceptible, M : Morderate, T : Tolerant.
^{d)}Days after treatment.

양주 물피와 내성인 아산 물피의 1엽에 ¹⁴C 화합물을 처리한 후 경시적 흡수이행 특성을 조사한 결과는 그림 3, 4, 5에서 보는 바와 같다.

¹⁴C-Cyhalofop-butyl의 경시적 변화(그림 3A)를 보면 내성 피인 제주 강피에서는 처리 6시간 후까지는 완만히 감소되다가 처리 12시간 후에는 급속히 감소하였으며, 감수성이었던 황간 돌피에서는 처리 3시간 후부터 급속히 감소하는 경향을 나타내어 내성 피보다는 감수성 피에서 더 빨리 흡수되는 것으로 나타났다. 또 피 체내로 흡수된 cyhalofop-butyl은 뿌리보다는 처리한 잎 이외의 지상부로 이행되는 경향을 보였으며, 그 정도도 감수성 피에서 높게 나타났다. 즉 뿌

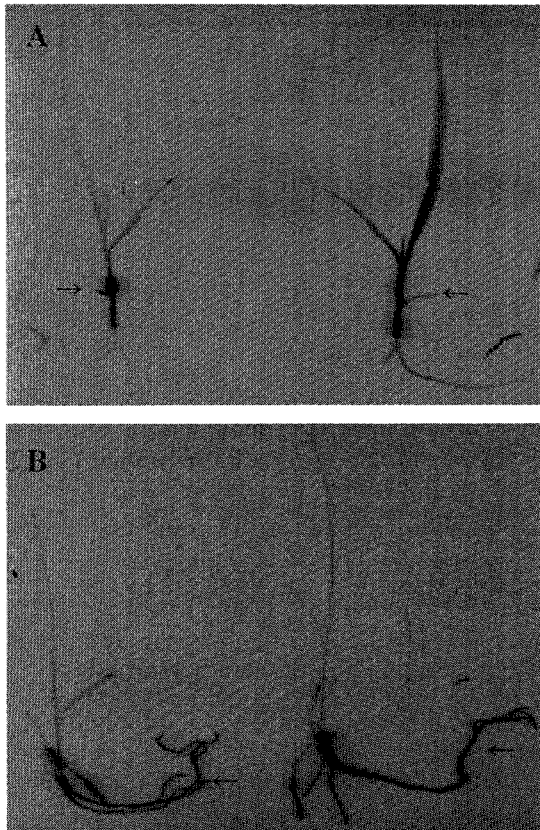


Fig. 4. Autoradiograms of *Echinochloa* species treated with ¹⁴C-cyhalofop-butyl.

A : Foliar application on the 1st leaf.
B : Dipping the roots into the ¹⁴C-cyhalofop-butyl-treated aqueous solution for 24h. The arrow indicates the ¹⁴C-treated part.

리로 이행된 방사능 양은 매우 적었을뿐만 아니라 경시적으로도 큰 차이를 나타내지 않았던 반면에 공시 화합물을 처리한 잎 이외의 지상부 중 방사능 양은 감수성 피와 내성 피에서 각각 3시간과 12시간 후부

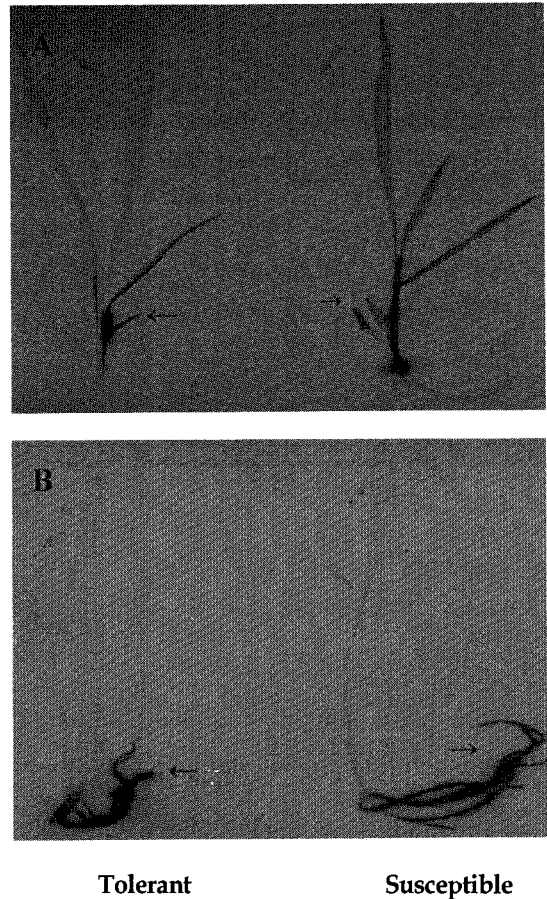


Fig. 5. Autoradiograms of *Echinochloa* species treated with ¹⁴C-cyhalofop-butyl.

A : Foliar application on the 1st leaf.
B : Dipping the roots into the ¹⁴C-pyribenzoxim-treated aqueous solution for 72h. The arrow indicates the ¹⁴C-treated part.

터 증가하였다.

¹⁴C-Pyribenzoxim의 경우(그림 3B) 내성 피인 아산 물피에서는 처리 24시간 후까지는 별다른 감소 경향을 보이지 않다가 그 이후부터 상당히 감소하기 시작하였으나, 감수성 피인 남양주 물피에서는 처리 12시간 후부터 급격히 감소하는 경향을 나타내어 내성 피보다 감수성 피에서 다른 부위로의 흡수가 더 빠른 것으로 나타났다. 이 약제 역시 뿌리보다는 주로 처리된 잎 이외의 지상부로 이행되었다.

다른 부위로의 이행량과 이행속도는 pyribenzoxim보다 cyhalofop-butyl이 더 많고 빠른 경향을 보여주고 있으며, 전체적인 이행량과 이행속도를 볼 때 cyhalofop-butyl은 피 체내에서 이행성이 큰 약제로

판단되었다.

이상의 결과에서 감수성 정도를 달리하는 피의 1엽에 처리한 ¹⁴C-cyhalofop-butyl과 ¹⁴C-pyribenzoxim이 체내에서 다른 부위로의 이행량과 속도가 내성 피보다 감수성 피에서 더 많고 빠르게 나타났다. 이런 결과는 cyhalofop-butyl의 벼와 피간 흡수이행 시험에서 벼는 피의 1/2정도만 흡수이행하여 선택성을 나타낸다는 김과 박(1997) 그리고 박(1993)의 보고와 동일한 결과를 보여 주었다. 그러므로 제초성분에 대해 감수성 정도를 달리하는 것은 1차적으로는 제초활성 성분의 흡수량과 이행속도 차이로 인해 유발되는 것으로 사료된다.

또한 ¹⁴C 화합물을 처리한 수용액에 뿌리를 담근 후 ¹⁴C-cyhalofop-butyl에는 24시간, ¹⁴C-pyribenzoxim에는 72시간동안 경과시킨 경우는 그림 4B와 5B에서 보는 바와 같이 주로 뿌리에 잔류하고 지상부로의 이

행량이 적어 이 약제들은 뿌리 체내로 흡수되어 근부 및 지제부의 성장점을 쉽게 저해할 것으로 사료된다.

피 체내대사

Cyhalofop-butyl에 감수성인 황간 돌피, 내성인 제주 강피와 pyribenzoxim에 감수성인 남양주 물피, 내성인 아산 물피의 1엽에 ¹⁴C-cyhalofop-butyl과 ¹⁴C-pyribenzoxim을 처리하고 각각 24시간, 72시간 생육시킨 다음 acetone과 methanol로 추출하여 autoradiography한 결과, 그림 6에서 보는 바와 같이 cyhalofop-butyl의 경우에는 2종, pyribenzoxim의 경우에는 1종의 미확인 대사산물이 검출되었다.

대사산물의 양을 보면 ¹⁴C-cyhalofop-butyl의 경우 추출액 중 ¹⁴C 방사능의 약 70%가 대사산물이었으며, 잔여하는 모화합물의 비율은 30% 이하였다. 그러나 metabolite 1의 분포비는 내성인 제주 강피에서 높았

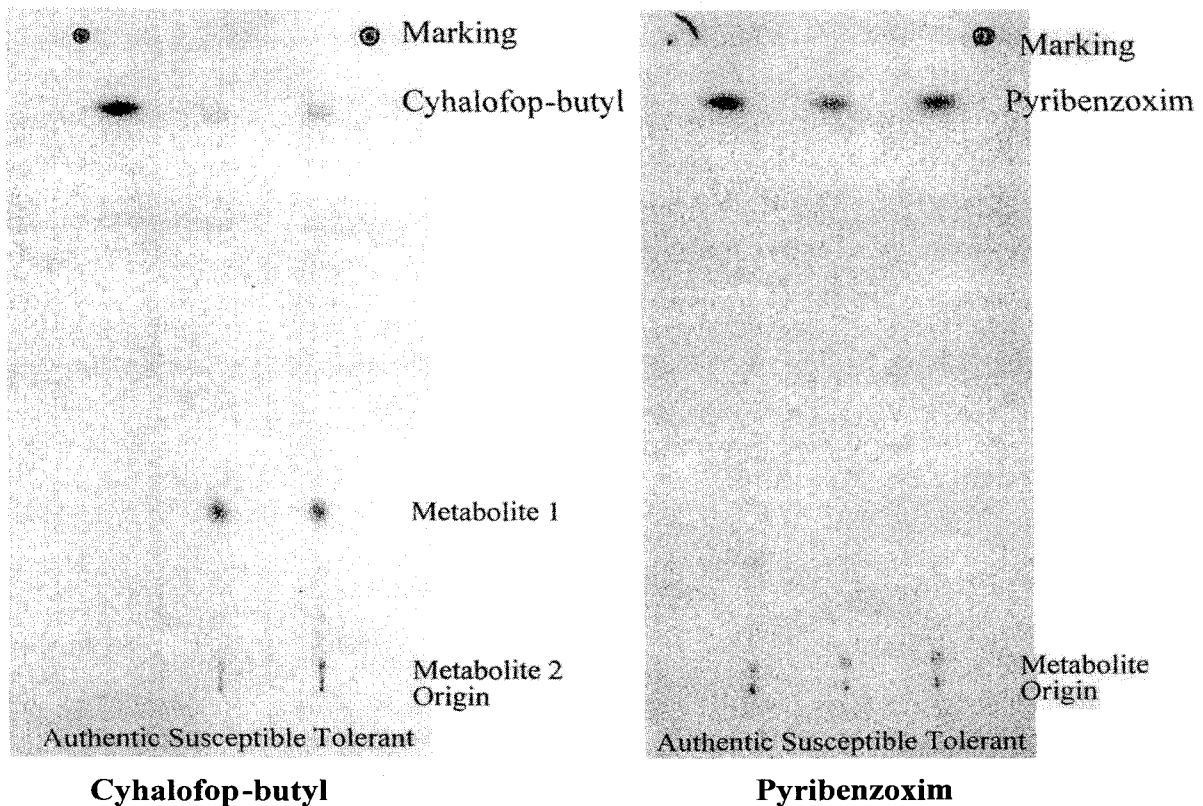


Fig. 6. Autoradiograms of the extracts of Echinochloa species treated with ¹⁴C-cyhalofop-butyl and ¹⁴C-pyribenzoxim.

으며, metabolite 2의 양은 감수성인 황간 들피에서 높았다(그림 7A). 이들 대사산물 중 활성 반응을 보이는 대사산물은 metabolite 2로 김과 박(1997) 그리고 박(1993)의 보고에서 확인되었다. 감수성 정도가 달랐던 피에서 metabolite 1과 2의 생성량에 차이가 있는 것은 체내에 흡수된 cyhalofop-butyl은 1차 대사과정에서 metabolite 2를 생성하고, 다시 2차 대사과정을 통하여 metabolite 1을 생성하는 것으로 추정할 수 있다. 즉 내성 피는 활성반응을 일으키는 metabolite 2를 2차 대사과정에서 적극적으로 불활성 물질로 추정되는 metabolite 1로 변화시키지만, 감수성 피에서는 그 작용이 미미하여 생성량에 차이가 있는 것으로 사료된다.

그리고 ¹⁴C-pyribenzoxim의 경우는(그림 7B) 추출액 방사능의 80%정도가 모화합물로 잔류하였고, 대사산물의 분포비는 20% 미만이지만 내성 피인 아산 물피에서 높았다. 이 대사산물은 불활성물질로 추측되며 아산 물피에서 그 양이 많은 것은 대사능력이 감

수성 피인 남양주 물피보다 크기 때문인 것으로 사료된다.

이와 같이 감수성 피보다 내성 피에서 대사가 활발하였던 것은 감수성 피는 이행된 약제에 대한 대사능력 즉 무독화(detoxification) 시키는 능력이 약하여 저하되지만, 내성 피는 약제를 무독화시키는 능력이 감수성 피보다 크기 때문인 것으로 추정되며, 이것이 감수성 정도의 차이를 유발시킬 수 있는 두 번째 요인으로 사료된다.

¹⁴C-Cyhalofop-butyl과 ¹⁴C-pyribenzoxim 처리 후 각각 24시간과 72시간 감수성 정도가 다른 피 4종의 체내에 흡수이행된 잔류량 중 acetone과 methanol에 추출된 방사능은 그림 8에서 보는 바와 같이 ¹⁴C-cyhalofop-butyl의 경우 약 66% 정도로써 약 34%가 추출되지 않고 결합잔류물 형태로 잔류하였으며, 그 양은 감수성 피보다 내성 피에서 약간 많았는데(그림 8A) 이는 내성 피에서 더 많은 극성 대사산물로 분해된 후 이들이 식물체 구성성분에 결합(bind)

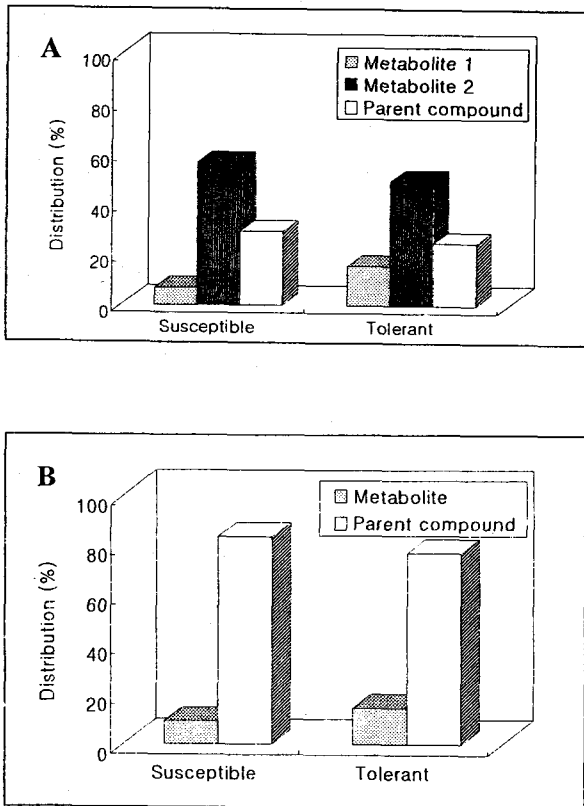


Fig. 7. Distribution of the metabolites of ¹⁴C-cyhalofop-butyl(A) and ¹⁴C-pyribenzoxim(B) treated on the leaf of *Echinochloa* species.

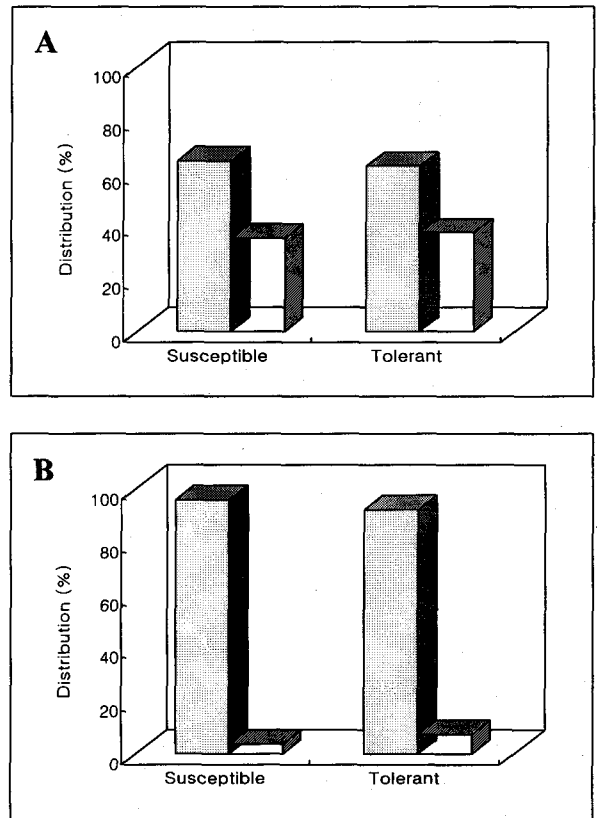


Fig. 8. Extraction of ¹⁴C-cyhalofop-butyl(A) and ¹⁴C-pyribenzoxim(B) from the leaves of *Echinochloa* species. (□: ¹⁴C extracted, ▨: ¹⁴C bound)

하였기 때문인 것으로 보인다.

¹⁴C-Pyribenzoxim의 경우는 피 체내 흡수 이행량의 대부분이 추출되었으나 추출이 불가능한 결합잔류물의 양은 내성 피에서 높아(그림 8B) ¹⁴C-cyhalofop-butyl과 비슷한 경향을 보여 주었다. 즉 체내에 흡수된 제초성분이 분해된 후 식물체 구성성분과의 결합 능력 차이가 감수성과 내성을 구별할 수 있는 세 번째 요인으로 사료된다.

이상의 결과를 요약하면 감수성 정도가 다른 피의 약제반응 차이를 보이는 원인은 cyhalofop-butyl의 경우 감수성인 황간 돌피는 체내로의 약제 흡수량이 많고 또한 이행속도도 빨랐으며, 흡수된 약제는 2종의 대사산물을 생성하였다. 대사산물 중 활성물질로 추정되는 metabolite 2의 생성비율이 감수성인 황간 돌피에서 높아 활성반응이 높게 나왔으며, 내성인 제주 강피는 체내에서 불활성화되어 극성 대사산물의 체내결합 비율이 높아 약제에 대해 내성을 보인 것으로 사료된다.

한편 pyribenzoxim은 cyhalofop-butyl보다 체내로의 흡수량이 적었으며 이행되는 속도도 느렸다. 피 체내로 흡수된 약제는 1종의 대사산물을 생성하였으며, 내성인 아산 물피에서 대사산물의 생성비율이 높은 경향을 보이는 것은 무독화되는 속도가 빠르며 초기에 쉽게 화합물과 결합되는 경향을 보이므로 활성 차이를 나타낸 것으로 사료된다.

감사의 글

본 실험에 사용된 ¹⁴C 표지화합물을 분양하여 준 Dow Elanco와 LG화학에 사의를 표하며, 열과 성을 다해서 시험을 도와주신 농업과학기술원의 이시우 박사님과 임건재 박사님께 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

- Bae, Y. T., J. H. Lee and S. J. Koo (1997) *In vitro* acetolactate synthase inhibition of LGC-40863 in rice and barnyardgrass. Kor. J. Weed Sci. 17(1):66~70.
- Chinawong, S. (1992) Effect of water level on the efficacy of several herbicides to barnyardgrass. Weed Res. Japan 37(3):248~250.
- Ito, M., H. Kawahara and M. Asai (1998) Selectivity of cyhalofop-butyl in Poaceae species. J. Weed Sci. Tech.(Japan). 43(2):122~128.
- Kim, S. C., Y. J. Oh and Y. W. Kwon (1992) Weed flora of agricultural area in Korea. Kor. J. Weed Sci. 12(4):317~334.
- 上野知恵子, 森澤朋子, 伊藤整志, 安井一臣 (1996) タイヌビエ, イヌビエ, ヒメタイヌビエのメフェナセットに対する感受性-形態からのアプローチ. 雑草研究 41(別1):156~157.
- 국용인, 구자옥, 천상욱 (1997) 수집 잡초성벼(*Oryza sativa* L.)의 분류, 생장 및 제초제 내성차이. 한국잡초학회지 17(1):31~43.
- 국용인, 구자옥, 이도진, 김영주 (1988) Oxyfluorfen에 대한 내성 및 감수성 수도품종의 전기영동 표현형 차이. 한국잡초학회지 8(2):199~207.
- 국용인, 구자옥, 김영주, 이도진 (1988) Bensulfuron에 대한 내성 및 감수성 수도품종의 전기영동 표현형 차이. 한국잡초학회지 8(3):250~257.
- 김길웅 (1998) 최신 잡초방제학원론. pp.154~446. 경북대학교출판부, 대구.
- 김길웅, 김진협, 이인중 (1989) 종자의 형태적 특성에 의한 피의 분류와 제초제 반응. 한국잡초학회지 9(2):141~148.
- 김길웅, 박재읍 (1997) 제초제 Cyhalofop-butyl ester의 벼와 피간의 선택성 기작. III. 흡수, 전이 및 대사. 한국잡초학회지 17(2):185~191.
- 농약연구소(1992) 제초제 시험기준과 방법. pp.65~66. 수원.
- 박재읍 (1993) 제초제 cyhalofop-butyl ester의 벼와 피간 선택성 기작에 관한 연구. 경북대학교 농학박사학위논문.
- 임일빈, 구자옥, 이도진 (1989) 한국산 피(*Echinochloa crus-galli* (L.) Beauv.) 수집종의 잡초생태학적 분류에 관한 연구. 제 III보. 수집종 피의 제초제 반응에 대한 종내변이. 한국잡초학회지 9(1):16~27.
- 전재철, 신현승, 김종석 (1988) 피속 잡초 수집종의 외부형태적 변이와 제초제에 대한 내성차이. 한국잡초학회지 8(1):9~14.

Response of domestically collected *Echinochloa* species to cyhalofop-butyl and pyribenzoxim herbicides, their absorption and translocation

In-Yong Lee*, Jae-Eup Park, Tae-Seon Park and Kil-Ung Kim¹(Dept. of Crop Protection, National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, 441-707, Korea, and ¹Dept. of Agronomy, College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea)

Abstract : To investigate the physiological and biochemical differences between susceptible and tolerant species of *Echinochloa* species to the foliar applied cyhalofop-butyl and pyribenzoxim herbicides, herbicidal response, the rate of absorption, translocation and metabolism were studied. Among 148 individuals of *Echinochloa* species collected from 41 sampling sites in Korea which were classified into 7 geographical regions, based on morphological characteristics of plant and seed type, 46 lines were used for further studies. From them, *E. crus-galli* var. *praticola* collected from Hwanggan and *E. crus-galli* var. *crus-galli* collected from Namyangju were selected as the most susceptible species to cyhalofop-butyl and pyribenzoxim, respectively. Meanwhile, *E. oryzicola*(from Cheju) and *E. crus-galli* var. *crus-galli*(from Asan) were selected as tolerant species to cyhalofop-butyl and pyribenzoxim, respectively. Application of radio-labelled herbicides on the 1st leaf to both susceptible and tolerant *Echinochloa* species exhibited that the applied ¹⁴C-cyhalofop-butyl and ¹⁴C-pyribenzoxim were more easily absorbed and translocated into stem tissues than root. Absorption of ¹⁴C-cyhalofop-butyl increased rapidly at 1 h after application and reached the maximum at 12 h after application. However, the absorption rate of ¹⁴C-pyribenzoxim was not changed. Two metabolites from cyhalofop-butyl-treated plants and one metabolite from pyribenzoxim-treated plants were separated by TLC. The amount of metabolite 1 in cyhalofop-butyl-treated tolerant species was significantly higher than that in the susceptible one, suggesting differences in detoxification ability between susceptible and tolerant species.

*Corresponding author(Fax : +82-331-290-0498, E-mail : iylee@niast.go.kr)