

Micro-ecosystem 중 bipyridylum 제초제 paraquat 토양잔류물의 행적

권정욱 · 이재구*

충북대학교 농과대학 농화학과

요약 : Bipyridylum계 제초제 paraquat 잔류물의 토양중 행적을 구명하기 위하여 [^{14}C]paraquat의 신생 및 6주간 숙성잔류물을 함유한 2종의 토양을 가지고 특수하게 제작한 pot에서 옥수수를 4주간 재배하였다. 숙성기간과 옥수수 재배기간 동안 $^{14}\text{CO}_2$ 로 무기화된 양은 총처리 방사능의 각각 0.13~0.18%와 0.02~0.17%이었다. 옥수수 재배기간중 뿌리와 줄기에 흡수·이행된 ^{14}C 은 두 토양 모두에서 각각 0.1%와 0.01% 미만이었으나 토양중에 남아 있는 ^{14}C 은 두 토양 모두에서 총처리 방사능의 97% 이상이었다. 4주간 옥수수를 재배한 후 토양중 paraquat의 물에 의한 추출율은 1.2% 이하로 매우 낮았고 [^{14}C]paraquat 추출불가 토양잔류물의 대부분은 humin에 혼입되어 있었다. 토양을 숙성하는 동안 토양 B의 pH가 증가하였고 옥수수 재배후에는 모든 처리구에서 토양의 pH가 증가하였다. 옥수수뿌리의 각 subcellular particle중에서 residue 분획(incompletely homogenized tissue)에 가장 많은 ^{14}C 이 분포해 있었다. 토양의 dehydrogenase 활성은 숙성에 관계없이 옥수수 재배후에 증가하였다.(1999년 1월 27일 접수, 1999년 4월 30일 수리)

Key words : [^{14}C]paraquat, specially-made pot, mineralization, non-extractable soil-bound residues, humin, adsorption, subcellular particles, dehydrogenase activity.

서론

농약은 인간에게 있어서 양면성을 가진 물질중의 하나이다. 왜냐하면 본래의 목적인 살충, 살균, 제초 작용 이외에 환경 오염문제가 수반되기 때문이다. 따라서 최근에는 농약의 환경에 대한 영향을 최소화하기 위한 노력에 관심이 모아지고 있다. 즉, 농약이 소기의 목적을 달성한 후에는 곧바로 분해가 되도록 하는 노력이 그것이다. 그러나 현재 미국을 위시한 여러나라에서 제초제로 수십년동안 사용되고 있는 paraquat는 토양중 상당히 긴 잔류성을 보여 비교적 높은 농도로 토양중에 잔류되어 있다.

Paraquat (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride)는 비선택성 제초제로 널리 사용되고 있으며, 음하전을 띤 토양입자, 특히 점토광물에 매우 강하게 흡착되는 2가 양이온의 화합물이다. 흡착은 토양중 제초제의 행적에 영향을 주는 중요한 요소중의 하나이다

(Burns와 Audus, 1970). 이러한 paraquat의 흡착에 관한 연구는 1960년대와 1970년대에 걸쳐 여러 연구자들에 의해 연구되어 왔다 (Tucker 등, 1967; Mortland, 1968; Weber와 Weed, 1968; Weber 등, 1968; Weed와 Weber, 1969; Weber 등, 1969; Damanakis 등, 1970; Burns 등, 1973; Juo와 Oginni, 1978). 강한 흡착특성은 주로 paraquat와 점토광물간의 전하이동착물에 기인한다 (Haque와 Lilley, 1972; Khan, 1973; Constenla 등, 1990). Paraquat는 그 흡착력에 따라 두 부류로 나누는데, 포화 ammonium chloride에 의해 탈착되는 loosely bound paraquat와 ammonium chloride에 의해 탈착되지 않고 황산을 이용한 환류에 의해 탈착되는 tightly bound paraquat이다 (Tucker 등, 1967; 권 등, 1997a). 또한 "unbound paraquat"는 물과 함께 토양으로부터 용탈될 수 있다(Tucker 등, 1967). 그러나 환경중 대부분의 paraquat는 tightly bound 형태로 존재한다 (Tucker 등, 1967; Juo와 Oginni, 1978; 권 등, 1997a; 권 등, 1997b). 그러나 유기물에 흡착된 paraquat의 점토입자로의 이동 (Damanakis 등, 1970), 토양으로부터 탈착가

*연락처

능성 (Kanazawa, 1990) 및 몇몇 미생물에 의한 paraquat의 분해(Burns와 Audus, 1970; Smith 등, 1976; Carr 등, 1985)에 관한 보고가 있는 바 이것들은 환경중 paraquat에 의한 오염가능성과 아울러 paraquat의 또 다른 미생물에 의한 분해 가능성을 시사해 준다. 수용액중에서의 광분해 (Slade, 1965)와 식물의 잎 표면에서의 광분해 (Slade, 1966)에 있어서 대표적인 분해산물로 1-methyl-4-carboxy-pyridinium과 methylamine hydrochloride가 보고되었다.

식물과 토양중 농약의 행적구명을 위하여 특수하게 제작한 micro-ecosystem (pot)의 이용은 lysimeter를 이용한 실험의 어려움과 경제적 부담을 덜어주고 ¹⁴C 추적자를 이용함으로써 농약의 작물에 의한 흡수, 토양중 행적, ¹⁴CO₂로의 무기화 및 토양과 식물체내에서의 대사 등을 손쉽게 구명할 수 있게 해준다. 그러나 micro-ecosystem을 이용한 실험에서 얻은 결과는 여러 요인 때문에 lysimeter 실험에서 얻은 결과와 다를 수 있으므로 실험결과를 해석하는데 있어서 신중을 기해야 한다 (경과 이, 1993).

현재까지 paraquat에 관한 많은 연구는 작물이 없는 조건하에서 행해져 왔다. 농약의 환경중 행적에 관한 연구에서 작물의 유무는 그 행적에 많은 영향을 끼칠 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 micro-ecosystem내에서 ¹⁴C-paraquat 신생잔류물과 숙성잔류물을 포함하는 토양에 작물 (옥수수)을 재배하면서 옥수수에 의한 흡수·이행 및 ¹⁴CO₂로의 무기화, 토양 및 식물체의 방사능 분포, 토양미생물의 활성 변화 등 ¹⁴C-paraquat의 토양중 전반적인 행적을 조사하였다.

재료 및 방법

공시화합물 및 토양

본 실험에 사용된 paraquat는 표지(비방사능: 469.9

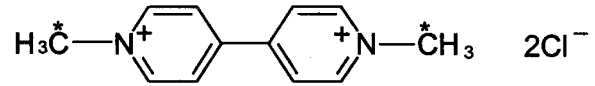


Fig. 1. Structural formula and ¹⁴C-labelled position(*) of paraquat(1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride).
Specific activity : 469.9 MBq/mmol

MBq/mmol, Sigma, U.S.A.) 및 비표지(순도: 42.5%) 화합물을 사용하였으며, 그 화학구조와 표지위치는 그림 1에서 보는 바와 같다.

공시토양으로는 충북 청원(토양 A)과 청주(토양 B)지역의 발토양을 채취하여 음건한 후 2 mm체를 통과시켜 사용하였으며, 그 물리화학적 특성은 표 1에서 보는 바와 같다.

Paraquat 토양숙성잔류물 (soil-aged residues)의 형성

2종의 공시토양을 건물중 기준으로 6 kg씩 각각 숙성(aging)용 용기에 담고 987.62 kBq의 표지화합물에 비표지화합물을 첨가하여 토양에 대한 전체농도가 0.735 mg/kg이 되도록 처리한 후 처리시 가한 유기용매를 완전히 휘발시키고 골고루 섞었다. 여기에 최대 용수량의 40%에 상당하는 증류수를 가하고 24±1°C의 암소에서 soda lime으로 CO₂를 제거한 공기를 주입하면서 호기적으로 각각 6주간 숙성시켰으며, 이 기간중 손실되는 수분은 매주 보충하였다. 숙성기간중 발생된 ¹⁴CO₂와 휘발물질은 각각 1N NaOH와 0.1N H₂SO₄에 흡수시켜 1주일 간격으로 그 방사능을 계측하였다.

[¹⁴C]Paraquat 토양잔류물의 옥수수에 의한 흡수 및 이행

[¹⁴C]Paraquat을 처리하고 6주간 숙성시킨 토양과 옥수수재배 직전에 공시화합물을 처리한 토양 각 1.5

Table 1. Physicochemical properties of the soils used

Soil	pH (H ₂ O, 1:5)	Organic matter (%)	C.E.C. (mmol(+)/kg soil)	Particle size distribution (%)			Texture
				Sand	Silt	Clay	
A	5.6	1.2	101.3	67.9	23.9	8.2	SL ^{a)}
B	5.1	2.4	81.0	60.6	24.8	14.6	SL ^{a)}

^{a)}Sandy loam

kg에 N-P-K를 각각 25-27-19 kg/10a의 비율로 시비하고 특수하게 제작한 stainless steel pot (내경 17 cm, 높이 10 cm)에 담은 후 2엽기의 옥수수 (*Zea mays* L.)를 pot 당 4지점에 각각 1주씩 4주를 이식한 후 최대용수량의 60%에 상당하는 수분을 가하고 1개월간 재배하였다. 또한 각 처리구마다 옥수수의 유무에 의한 영향을 알아보기 위하여 옥수수를 심지 않은 대조구를 두었다. 특히 토양 표면 및 토양중에서 발생하는 $^{14}\text{CO}_2$ 와 휘발물질을 포집하기 위하여 바닥으로부터 공기가 유입될 수 있도록 pot를 제작하였다. 옥수수 재배기간중 증산작용으로 손실되는 수분은 매일 증류수로 보충하였다. 토양으로부터 발생하는 $^{14}\text{CO}_2$ 와 휘발물질은 서로 분리하여 각각 1 N NaOH와 0.1 N H_2SO_4 에 흡수시킨 후 1주일 간격으로 그 방사능을 측정하였으며, 처리내역은 표 2에서 보는 바와 같다. 4주의 옥수수 재배기간이 끝난 후 토양은 음건하여 방사능을 측정하였고, 옥수수는 지상부와 뿌리로 분리 수확하여 생체중을 측정하고 냉동건조 후 건물중을 측정하였으며, 냉동건조하여 마쇄한 시료는 분석용으로 사용하였다.

토양 및 옥수수 시료의 방사능 측정

토양은 음건하여 균일하게 마쇄한 후 약 0.3 g을, 식물체는 냉동건조한 후 약 0.2 g을 취하여 biological oxidizer (R. J. Harvey Instrument Corporation, U.S.A.)로 연소시켜 발생한 $^{14}\text{CO}_2$ 를 15 ml의 [^{14}C]cocktail (For Harvey Biological Oxidizer, R. J. Harvey Instrument Corporation, U.S.A.)에 흡수시켜 liquid scintillation counter (LSC, PW 4700, Philips, Netherlands)로 토양과

식물체중의 방사능을 측정하였다. 연소시 산소와 질소의 유속은 각각 300 ml/min이었고, catalyst zone과 combustion zone의 온도는 각각 700°C와 900°C이었으며, 연소시간은 3분이었다.

토양시료의 추출 및 추출불가 속박잔류물 (non-extractable bound residues)의 분석

음건토양 50 g에 증류수 100 ml를 넣고 5시간 진탕한 후 15,540 g에서 10분간 원심분리하여 상정액을 취하는 방법으로 추출액의 방사능이 자연방사능이 될 때까지 추출하였다. 총 추출액의 양을 측정하고 그 중 5 ml를 취하여 Aquasol cocktail (Du Pont, NEN Research Products, U.S.A.)을 넣고 잘 흔든 후 4°C의 암소에서 24시간 안정시키고 LSC로 그 방사능을 측정하여 측정된 방사능과 추출전 토양 방사능으로부터 추출율을 계산하였다. 또한 추출불가 속박잔류물의 분포를 확인하기 위한 방법은 Lee 등 (1988)의 방법에 준하여 행하였다. 증류수로 추출액의 방사능이 자연방사능 수준이 될 때까지 추출된 토양 2 g에 5 ml의 0.1 M sodium pyrophosphate 용액을 넣고 1시간 초음파 추출한 후 15,930 g에서 10분간 원심분리하여 불용성 humin을 분리하는 방법으로 역시 추출액의 방사능이 자연방사능 수준이 될 때까지 추출하여 상정액을 합하였다. 추출액에 더 이상의 침전물이 형성되지 않을 때까지 진한 HCl을 가하고 15,930 g에서 10분간 원심분리하여 fulvic acid (상정액)와 humic acid (침전물)를 분리한 후 침전물을 0.1 N NaOH에 용해하여 그 방사능을 측정하였다. 즉 fulvic acid와 humic acid에 혼입된 ^{14}C 방사능은 Aquasol cocktail을 사용하여

Table 2. Treatment of [^{14}C]paraquat (fresh and aged) to soils in the micro-ecosystem for growing maize plants

Soil	Treatment	Residue	Maize plant	^{14}C Activity treated (kBq/kg)
A	T-1	Fresh	No	164.02
	T-2	Fresh	Yes	164.02
	T-3	6-week-aged	No	163.72
	T-4	6-week-aged	Yes	163.72
B	T-5	Fresh	No	163.14
	T-6	Fresh	Yes	163.14
	T-7	6-week-aged	No	162.78
	T-8	6-week aged	Yes	162.78

계측하였으며, humin층의 ^{14}C 은 biological oxidizer로 연소시켜 그 방사능을 계측하였다.

토양의 pH 변화

토양의 숙성과 옥수수 재배에 따른 토양의 pH 변화를 알아보기 위하여 숙성토양 및 옥수수 재배 후 토양의 pH를 측정하였다. 방법은 건조토양 10 g을 100 ml 비이커에 취하고 증류수 50 ml를 가하여 때때로 유리봉으로 저어 주면서 1시간 동안 방치한 후 pH meter (Expandable Ion Analyzer EA.940, ORION, U.S.A.)를 사용하여 각 토양의 pH를 측정하였으며 (조 등, 1996), 각 시료당 3반복으로 하였다.

옥수수 뿌리 subcellular particle간의 방사능 분포

옥수수 뿌리에 흡수된 ^{14}C 의 분포를 구명하기 위하여 분획원심분리에 의해 subcellular particle을 얻어 각 분획 방사능을 측정하였다. 줄기에 이행된 방사능은 그 양이 적어 뿌리에 대해서만 실시하였다. 뿌리시료는 처리구에 관계없이 토양 A와 B로만 구분하였다. 각 분획의 분리는 Lichtenstein와 Corbett(1969)의 방법을 변형하여 사용하였다. 즉 뿌리 각 50 g (생체중 기준)을 증류수에 2~3회 씻은 후 50 ml의 buffer [250 mM sucrose, 2 mM dithiothreitol, 0.5 mM phenylmethylsulfonyl fluoride, 0.1% BSA, 25 mM

Tris-Mes (pH 7.0)]를 가하여 그림 2와 같은 방법으로 분리하였다. 각 분획들은 biological oxidizer로 연소시키거나 Aquasol cocktail을 이용하여 방사능을 계측하여 그 분포를 확인하였다.

토양의 dehydrogenase 활성 측정

토양의 dehydrogenase 활성은 Casida (1977)의 방법에 준하여 측정하였다. 즉 토양 5 g (건물중 기준)과 CaCO_3 0.06 g을 멸균한 screw-capped tube에 넣고 골고루 섞은 후 멸균수 1 ml를 첨가하고 28°C에서 36시간 전배양 (pre-incubation)하였으며, 전배양 후 3% TTC (2,3,5-triphenyltetrazolium chloride) 1 ml를 첨가하였다. 전자공여 기질첨가 토양에는 0.1 % yeast extract와 0.05 M glucose 각각 1.5 ml를 첨가하였고, 기질 무첨가 토양에는 1.5 ml의 멸균수를 가하였다. 토양을 골고루 섞고 마개를 막은 후 37°C에서 6시간 동안 배양하였다. 배양 후 토양미생물이 분비한 dehydrogenase에 의해 무색의 수용성 TTC가 환원되어 생성된 적색의 난용성 2,3,5-triphenyltetrazolium formazan을 methanol로 추출하여 UV/Vis. spectrophotometer (U-2000, HITACHI, Japan)로 485 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다.

결과 및 고찰

숙성기간 및 작물(옥수수) 재배기간중 ^{14}C -paraquat의 $^{14}\text{CO}_2$ 로의 무기화

Paraquat의 토양숙성잔류물 (soil-aged residues)을 형성하기 위한 6주간의 숙성기간중 방출된 $^{14}\text{CO}_2$ 의 양은 그림 3에서 보는 바와 같이 토양 A와 B에서 각각 총처리방사능의 0.13과 0.18%이었다. 이러한 결과는 토양중에서 paraquat가 화학적으로나 미생물학적으로 매우 안정함을 암시해 준다. Constenla 등 (1990)이 행한 pot 실험에서 약 100 mg/kg의 농도로 처리된 토양 1 kg을 2 L 용량의 pot에 담고 자연조건하에서 9개월 동안 노출시키면서 일정기간의 간격으로 시료를 채취하여 그 잔류량을 분석한 결과, 시간이 지남에 따라 잔류량의 수준에 명확한 변화의 경향을 보이지 않았고, 이 기간중 반감기는 계산할 수 없을 정도로 길어 1년 이상 된다고 하였다. Burns와 Audus (1970)는 clay

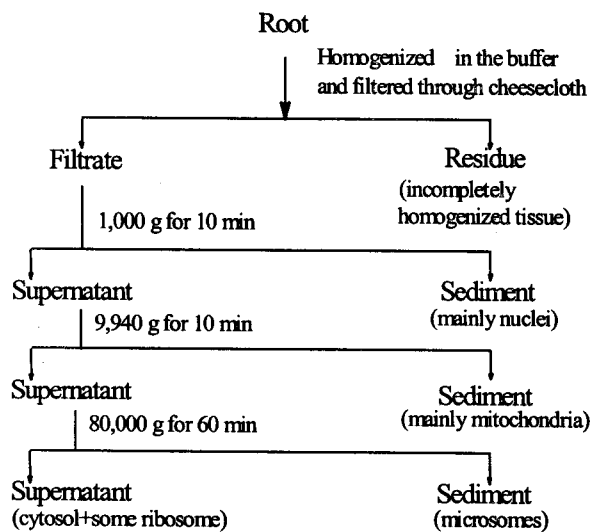


Fig. 2. Schematic illustration of the differential centrifugation for the separation of subcellular particles.

함량 (7~18%)과 유기물 함량 (0.91~2.88%)이 서로 다른 4종의 토양에서 분해시험을 행한 결과 clay와 유기물 함량이 가장 높은 토양에서 가장 높은 분해율을 보였다고 보고한 바 이는 본 실험의 결과와 일치하였다. 즉 작은 차이이지만 토양 A (clay: 8.2%, OM: 1.2%)보다 토양 B (clay: 14.6%, OM: 2.4%)에서 더 높은 분해율을 보였다. 그림 3의 aging 기간의 2주까지, 그리고 그림 4의 T-1 (토양 A, fresh, 무재배)과 T-5 (토양 B, fresh, 무재배)의 1주까지는 - 비록 그 절대량은 작지만 - $^{14}\text{CO}_2$ 의 방출이 활발하였으나 그 이후에는 완만하게 나타났다. 이러한 현상은 아마도 paraquat가 일단 토양에 살포되면 점토보다는 유기물에 우선적으로 흡착되며, 결국에는 서서히 유기물로부터 탈착되어 점토로 전이하게 된다 (Burns와 Audus, 1970; Damanakis 등, 1970)는 사실과 관련이 있다고 생각된다. 이러한 전이의 초기단계에 어느 정도의 paraquat는 *Lipomyces*에 의해 공격을 받게 되어 유기물 함량이 높은 토양에서는 검출될 정도의 분해가 일어난다 (Burns와 Audus, 1970)는 것이다.

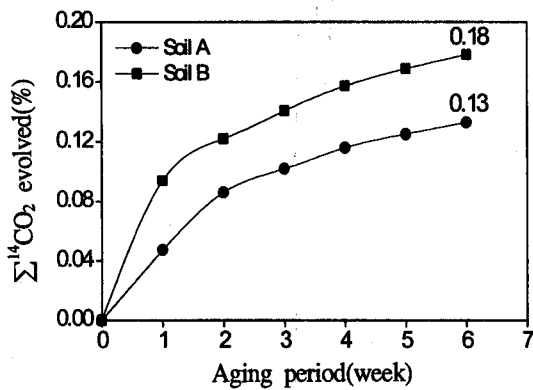


Fig. 3. Amounts of $^{14}\text{CO}_2$ evolved from soils during the aging period for the formation of bound residues of paraquat.

옥수수 재배기간중 처리 토양으로부터 방출된 $^{14}\text{CO}_2$ 의 양은 그림 4에서 보는 바와 같이 그 양은 적지만 두 토양 모두 신생잔류물에서는 옥수수가 존재하지 않을 경우 더 높은 방출율을 보였다 (2.0~2.8 배). 반면 숙성잔류물의 토양에서는 그 차이가 거의 없었다. 따라서 옥수수가 자라는 동안의 $^{14}\text{CO}_2$ 방출은

옥수수의 뿌리에 의한 근권영향 (rhizosphere effect)이 없거나, 근권미생물들에 의하여 분해는 촉진 되었으나 $^{14}\text{CO}_2$ 로 무기화 되기 전의 중간산물 형태로 뿌리에 의해 흡수 또는 결합되어 $^{14}\text{CO}_2$ 로 무기화 양이 적었을 것으로 생각된다. 그러나 뒤에서 언급하겠지만 옥수수를 재배한 토양과 옥수수를 재배하지 않은 토양의 dehydrogenase 활성을 측정해 본 결과 옥수수를 재배한 토양의 활성이 기질의 유무에 관계없이 더 높았다 (2.3~3.8배). 일반적으로 근권 (rhizosphere)에는 탄수화물, 아미노산, 비타민 및 다른 생장증식물질이 고농도로 존재하기 때문에 높은 미생물활성의 영역으로 알려져 있다 (Nicholas, 1965). Lee와 Kyung(1995)은 제초제 propanil의 대사산물중의 하나인 난분해성 공해물질 3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene (TCAB) 잔류물의 벼에 의한 흡수실험에서 TCAB 역시 paraquat와 유사하게 42일간의 벼 재배 기간동안 단지 0.04~0.07%의 $^{14}\text{CO}_2$ 방출율을 보여 벼의 근권에 의한 영향을 받지 않으며, 화학적, 미생물학적으로 안정한 화합물이라고 하였다. 이 등 (1988)의 연구에 의하면 [^{14}C]bentazon의 토양속박잔류물을 함유한 토양에 콩과 무우를 재배하였을 때 작물의 생육이 토양속박잔류물의 분해를 촉진한다고 하였고, 경 (1994)의 연구에서도 carbofuran 잔류물을 함유한 토양에 벼를 재배하였을 때 carbofuran과 그 대사산물들의 $^{14}\text{CO}_2$ 로의 무기화를 촉진함을 보여주었다.

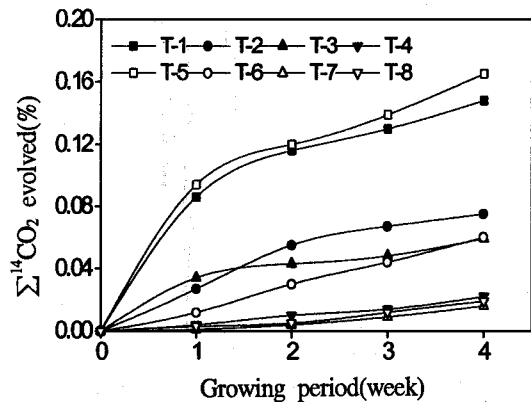


Fig. 4. Mineralization of [^{14}C]paraquat and its metabolites in soil to $^{14}\text{CO}_2$ during the maize (*Zea mays* L.) cultivation for 4 weeks.

Table 3. ^{14}C Activity absorbed and translocated into maize plants from the [^{14}C]paraquat-treated soils during the cultivation period for 4 weeks

Soil	Residue	^{14}C (%)			Remarks (MRL, mg/kg)
		Roots	Shoots	Total	
A	Fresh	0.064 (0.661) ^{a)}	0.009 (0.023)	0.073	Corn 0.05
	6-week-aged	0.059 (0.270)	0.003 (0.007)	0.062	
B	Fresh	0.047 (0.394)	0.005 (0.015)	0.052	
	6-week-aged	0.037 (0.294)	0.006 (0.012)	0.043	

^{a)}Parentheses indicate paraquat equivalent(mg/kg) calculated on the basis of the specific ^{14}C activity of the paraquat applied.

옥수수에 의한 ^{14}C 의 흡수

옥수수재배기간 동안 옥수수에 의해 흡수·이행된 paraquat와 그 대사산물의 양은 표 3에서 보는 바와 같이 토양 A와 B에서 각각 0.062~0.073%과 0.043~0.052%로 매우 소량이었고, 토양의 특성과 숙성기간의 장단에 영향을 받지 않았으며, 그 중 대부분(총 흡수량의 86~95%)이 뿌리에 분포하였다. Weber 등 (1969)에 의하면 Ca-montmorillonite와 Ca-vermiculite에 흡착된 paraquat의 식물 이용도를 알아보기 위하여 오이묘를 가지고 실험하였던 바 Ca-montmorillonite가 Ca-vermiculite보다 단위무게당 paraquat의 흡착량이 많았고, 따라서 오이에 의한 paraquat의 이용도는 Ca-vermiculite에서 더 높았으며 가장 높은 량의 처리구(60 mg/pot)는 오이 생육을 저해 하였다고 하였다. 본 연구에서는 처리농도가 비교적 낮았으므로 아마도 처리량의 대부분이 토양에 흡착되었을 것으로 생각된다. 옥수수에 흡수·이행된 [^{14}C]paraquat와 그 대사산물의 농도는 뿌리에서 0.270~0.661 mg/kg이었고, 줄기에서는 0.007~0.023 mg/kg이었다. 본 실험에서 옥수수 재배기간은 4주였기 때문에 가식부위인 옥수수는 수확할 수 없었지만 줄기에 흡수·이행된 양으로 미루어 볼 때 이 모든 방사능이 paraquat이라고 가정하더라도 옥수수에 대한 최대잔류허용기준(maximum residue limits, MRL)이 0.1 mg/kg(농업과학기술원, 1996)이므로 그 양은 MRL의 7~23%에 불과하여 가식부위인 옥수수에 흡수·이행될 수 있는 양은 더욱 낮을 것으로 판단된다. 뿌리로부터 흡수된 paraquat가

지상부로 이행되지 않는 것은 아마도 뿌리의 세포벽을 구성하는 어떤 성분에 단단히 결합되었기 때문일 것이다(Ashton과 Monaco, 1991). Paraquat는 *Conyza canadensis*의 paraquat 내성계통에 존재하는 세포벽 구성물질에 결합하고 이로 말미암아 paraquat의 식물독성을 일으키는 양이 작용부위인 엽록체의 thylakoid membrane에 도달하지 못하도록 방해한다(Devine 등, 1993). Lee와 Kyung (1995)은 토양중 TCAB의 비에 의한 흡수실험에서 줄기보다 뿌리에 더 많은 방사능이 분포한다고 하였고, 반면에 Führ와 Mittelstaedt (1980) 그리고 Khan (1980)은 각각 methabenzthiazuron과 prometryn 잔류물의 방사능이 뿌리보다 줄기에 더 많이 분포한다고 보고하였다. Mine 등 (1975)은 수용액 내에서의 제초제 bentazon의 비와 *Cyperus serotinus*에 의한 흡수실험 결과 줄기와 잎으로 쉽게 이행되었고, Lee 등 (1988)은 토양중 bentazon의 옥수수에 의한 흡수실험에서 줄기로의 이행은 제한적이었다고 하였다. 따라서 토양중 농약잔류물의 식물체로의 흡수·이행 정도와 작물 부위별 분포는 농약의 이화학적 성질뿐만 아니라 작물의 종류와 처리방법에 따라 달라질 수 있을 것으로 생각된다.

옥수수 재배기간 중 [^{14}C]paraquat의 행방

Micro-ecosystem을 이용한 4주간의 옥수수 재배기간중 paraquat 토양잔류물의 행적을 요약하면 표 4에서 보는 바와 같다. 옥수수 재배기간중 $^{14}\text{CO}_2$ 로 무기화된 양은 총방사능의 0.02~0.17%로 매우 낮았고 토

Table 4. Fate of paraquat during the cultivation of the maize plants for 4 weeks

Treatment ^{a)}	¹⁴ CO ₂ evolved (%)	¹⁴ C (%) in		Recovery (%)
		Maize plant	Soil	
T-1	0.148	-	98.895	99.043
T-2	0.075	0.073	99.343	99.491
T-3	0.059	-	99.130	99.189
T-4	0.022	0.062	98.090	98.174
T-5	0.165	-	99.741	99.906
T-6	0.060	0.052	100.964	101.076
T-7	0.016	-	98.362	98.378
T-8	0.019	0.043	97.276	97.338

^{a)}Refer to Table 2.

양에 97% 이상이 남아 있었으며, 회수율은 97~101%로 매우 양호하였다. 옥수수에 흡수·이행된 ¹⁴C은 두 토양 모두에서 0.1% 미만이었다. 따라서 토양에 처리된 paraquat는 CO₂로 무기화되거나 휘발되는 양은 매우 적었고 작물에 흡수·이행되는 양도 토양의 특성 및 숙성에 관계없이 매우 낮은 수준이었으며, 주로 토양에 잔류하여 토양구성 성분에 강력하게 흡착되므로 토양 미생물에 의해서도 분해가 어려운 비교적 환경 중에서 안정한 화합물임을 알 수 있었다. 그러나 숙성기간과 옥수수 재배기간 동안의 paraquat의 무기화 경향은 미생물에 의한 분해 가능성을 시사해 주고 있다.

토양의 추출 및 추출불가 토양속박잔류물의 분포

처리배경(토양의 물리화학적 특성, 숙성기간의 장단, 옥수수의 유무)이 다른 paraquat잔류물을 함유한 토양의 물에 의한 추출 결과는 표 5에서 보는 바와 같다. 토양의 특성이나 숙성기간의 장단에 관계없이 98% 이상이 추출불가 토양속박잔류물로 남아 있었으나 옥수수의 유무에 따라서는 모든 처리구에서 추출율에 있어서 약간의 차이를 보인 바 옥수수 무재배구에 비하여 재배구에서 추출율이 높았다(1.5~2.7배). 이는 아마도 식물뿌리에 의해 분비된 물질들은 유기물로 paraquat에 대하여 흡착작용을 하기 때문에 clay particle에 흡착될 일부의 paraquat 및 그 대사산물

들이 분비물질(유기물)들에 흡착되어 있다가 물에 의한 토양추출시 추출되어 추출율이 높아졌거나 뿌리의 물리적인 힘에 의한 토양의 구조변화에 기인한 것으로 생각된다. 그러나 일반적으로 토양중 농약잔류물 추출시 작물을 심은 토양에서 보다 작물을 심지 않은 토양에서 추출율이 더 높았는데(Lee 등, 1989; Lee와 Kyung, 1991, Lee와 Kyung, 1995) 그 이유는 뿌리로부터 방출되는 삼출물은 토양중에서 추출불가 잔류물의 형성을 크게 향상시키기 때문이다(Curl과 Truelove, 1986). 추출불가 토양속박잔류물의 분포는 humin>fulvic acid>humic acid순이었으며, 그 중 98% 이상이 humin fraction에 존재하였고 대부분 옥수수를 심은 처리구에서 fulvic acid와 humic acid에의 분포가 더 높게 나타났다. 이는 이 등(1998)의 humic acid, fulvic acid 및 clay loam 토양과 light clay 토양을 이용한 paraquat의 흡착실험에서 tightly bound paraquat의 양이 humic acid와 fulvic acid보다 토양시료에서 더 높게 나타난 결과와 유사하다. 역시 paraquat는 유기물에 대한 흡착보다는 clay particle에 더 강하게 흡착됨을 암시해 준다.

숙성과 옥수수 재배에 의한 토양의 pH 변화

Paraquat의 토양 속박 잔류물을 만들기 위한 숙성기간과 옥수수 재배에 따른 토양의 pH변화를 알아보기 위하여 두 토양의 pH를 측정된 결과는 표 6에서 보

Table 5. Change in the non-extractable ¹⁴C after applied to soil samples as [¹⁴C]paraquat in the absence and presence of maize plants

Treatment	Water- extractable	Non-extractable bound residue	Fulvic acid	Humic acid	Humin
	%				
T-1	0.58	99.42	1.29	0.06	98.07
T-2	1.19	98.81	1.54	0.24	97.03
T-3	0.37	99.63	0.37	0.02	99.24
T-4	1.01	98.99	1.76	0.13	97.10
T-5	0.51	99.49	0.71	0.05	98.73
T-6	0.79	99.21	1.17	0.15	97.89
T-7	0.40	99.60	0.47	0.03	99.10
T-8	0.75	99.25	0.36	0.02	98.87

는 바와 같다. 즉 토양 A는 6주간의 숙성 후 pH가 5.6에서 5.3으로 낮아졌고 토양 B에서는 5.1에서 7.4로 높아졌다. Paraquat에 의한 pH의 변화는 없을 것으로 생각되며 토양 유기물의 성분에 의한 영향으로 판단 된다.

즉 토양 A의 유기물은 주로 carboxyl기나 hydroxyl기가 많은 부식질 이어서 숙성기간중 이들로부터 전리된 수소이온(H⁺)에 의하여 pH가 낮아진 것으로 생각되며 토양 B의 유기물은 amine기를 다량 가진 부식질 이어서 이것이 가수분해에 의하여 hydroxide ion(OH⁻)을 생성함으로 pH를 높여준 것으로 생각된다. 토양 유기물중의 질소는 amide형태로 존재할 수 있고 이 amide가 토양의 숙성기간중 환원에 의하여 amine형태로 되고 이 amine이 다시 가수분해에 의하여 alkylammonium ion(R-NH₃⁺)과 hydroxide ion(OH⁻)을 형성할 수 있으며 (Hart, 1983) 이러한 가능한 경로를 그림 5에 나타내었다. 그리고 두 토양 모두에서 paraquat을 바로 처리하였거나 또는 토양중에서 숙성하였거나 관계없이 옥수수를 4주간 재배한 후에는 모두 토양의 pH가 높아졌다. 이것은 아마도 옥수수 뿌리에서 분비된 물질이 염기성을 띠는 물질일 것으로 판단되며 이들은 염기성인 아미노산이나 nucleotide 등 일 것으로 생각된다.

뿌리의 subcellular particle중의 방사능 분포

식물의 subcellular 분획에 관한 연구의 중요성은 식

물체내의 효소의 활성과 관련이 있다 (Lichtenstein과 Corbett, 1969; Mehendale 등, 1972).

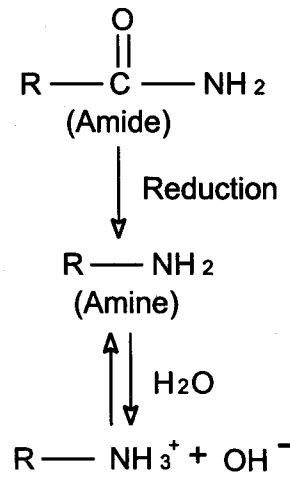


Fig. 5. Possible pathway for the formation of hydroxide ion from the amide of organic matter in soil.

식물체내에서 aldrin이 dieldrin으로 전환되는 것은 효소에 의해 촉매되는 반응이라는 증거가 몇몇 실험을 통하여 밝혀졌다 (Lichtenstein과 Corbett, 1969). 일반적인 방법은 각각의 분획을 얻은 후 각 분획에 화합물을 처리하고 배양하여 분획별 효소의 활성을 측정한다 (Lichtenstein과 Corbett, 1969; Mehendale 등, 1972). 표 7에서 보는 바와 같이 옥수수뿌리의 subcellular particle중의 방사능 분포는 두 토양 모두

Table 6. Changes in soil pH as affected by the aging with paraquat and the vegetation of maize plants

Aging for 6 weeks	Residue of paraquat	Vegetation for 4 weeks	Soil	
			A	B
No	No	No	5.6	5.1
Yes	Yes	No	5.3	7.4
No	Fresh	No	5.3	7.3
No	Fresh	Yes	5.8	7.7
Yes	Aged	No	5.1	7.0
Yes	Aged	Yes	5.7	7.7

Table 7. Distribution(%) of the radioactivities in subcellular fractions of the maize plant roots

Subcellular fraction	Root sample from	
	Soil A	Soil B
Residues	85.82	82.25
Nuclei	1.41	2.16
Mitochondria	5.88	11.98
Microsomes	1.53	0.78
Cytosol+some ribosomes (Solubles)	5.66	2.83
Total	100.00	100.00

residue 분획 (incompletely homogenized tissue)에서 가장 높았고 (82~86%), 두 번째로는 역시 토양 A와 B 모두에서 mitochondria 분획 (6~12%)이었다. Residue 분획 (incompletely homogenized tissue)에 가장 높은 방사능이 분포하는 것은 토양뿐만 아니라 옥수수에 흡수·이행된 paraquat 잔류물도 흡착이 강하게 되어 추출이 용이하지 않음을 입증해 준다.

Mehendale 등 (1972)은 식물뿌리 분획별 aldrin을 dieldrin으로 전환시키는 효소의 활성이 105,000 g에서 얻은 solubles보다 105,000 g에서 얻은 pellet가 더 높

다고 하였고, Lichtenstein과 Corbett (1969)는 전체 분획 (nuclei + mitochondria + microsomes + solubles)에서 회수된 dieldrin 중 54%가 105,000 g의 solubles 분획에서 전환되었다고 하였다.

토양의 dehydrogenase 활성 비교

Paraquat의 신생잔류물과 숙성잔류물을 함유하는 토양 A에 옥수수를 재배한 후 dehydrogenase 활성의 변화를 측정된 결과는 표 8에 나타내었다. 이 표에서 보면 paraquat의 처리시기에 관계없이 옥수수를 심었

Table 8. Comparison of the dehydrogenase activities of the pot soils

Substrate	Formazan formed (mg/g soil ^{a)})			
	T-1	T-2	T-3	T-4
None	0.003	0.008	0.003	0.012
Glucose	0.012	0.027	0.008	0.025
Yeast extract	0.008	0.023	0.006	0.023

^{a)}Dry weight basis

을 경우가 옥수수를 심지 않았을 경우보다 dehydrogenase의 활성이 2.3~3.8배 높은 것을 알 수 있다. 이는 옥수수를 심었을 경우 뿌리가 분비하는 많은 물질들이 미생물의 활성을 높이는 데 기인한 것으로 보인다 (Nicholas, 1965). 또한 전자공여기질로서 yeast extract 보다는 glucose를 첨가하였을 때 더 높은 활성을 보였다.

인용문헌

- Ashton, F. M. and T. J. Monaco (1991) Aryloxyphenoxys, benzoics, and bipyridyliums and pyrazoliums. pp.185~189, *In* Weed Science-principles and practices, 3rd ed., A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc. U.S.A.
- Burns, R. G. and L. J. Audus (1970) Distribution and breakdown of paraquat in soil. *Weed Res.* 10:49~58.
- Burns, I. G., M. H. B. Hayes, and M. Stacey (1973) Studies of the adsorption of paraquat on soluble humic fractions by gel filtration and ultrafiltration techniques. *Pestic. Sci.* 4:629~641.
- Carr, R. J. G., R. F. Bilton, and T. Atkinson (1985) Mechanism of biodegradation of paraquat by *Lipomyces starkeyi*. *Appl. Environ. Microbiol.* 49(5):1290~1294.
- Casida, Jr., L. E. (1977) Microbial metabolic activity in soil as measured by dehydrogenase determinations. *Appl. Environ. Microbiol.* 34(6):630~636.
- Constenla, M. A., C. Riley, S. H. Kennedy, C. E. Rojas, L. E. Mora, and J. E. B. Stevens (1990) Paraquat behaviour in Costa Rican soils and residues in coffee. *J. Agric. Food Chem.* 38:1985~1988.
- Curl, E. A. and B. Truelove (1986) Root Exudates, pp. 55~92, *In* The Rhizosphere, Springer-Verlag: Berlin
- Damanakis, D., D. S. H. Drennan, J. D. Fryer, and K. Holly (1970) The adsorption and mobility of paraquat on different soils and soil constituents. *Weed Res.* 10:264~277.
- Devine, M., S. O. Duke, and C. Fedtke (1993) Herbicide absorption by roots, isolated tissues, and plant cells. pp. 58~59, *In* Physiology of herbicide action, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632, U.S.A.
- 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.
- Haque, R. and S. Lilley (1972) Infrared spectroscopic studies of charge-transfer complexes of diquat and paraquat. *J. Agric. Food Chem.* 20(1):57~58.
- Hart, H. (1983) Amines and related nitrogen compounds. pp. 294~295. *In* Organic Chemistry-A short course, Sixth Ed., Houghton Mifflin Company, Boston.
- Juo, A. S. R. and O. O. Oginni (1978) Adsorption and desorption of paraquat in acid tropical soils. *J. Environ. Qual.* 7(1):9~12.
- Kanazawa, J. (1990) Behaviour of herbicides with long-term application to soils. *Shokuchu* 24:338.
- Khan, S. U. (1973) Interaction of bipyridylum herbicides with organo-clay complex. *J. Soil Sci.* 24(2):244~248.
- Khan, S. U. (1980) Plant uptake of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometryn. *J. Agric. Food Chem.* 28:1096~1098.
- Lee, J. K., F. Führ, and W. Mittelstaedt (1988) Formation and bioavailability of bentazon residues in a German and Korean agricultural soil. *Chemosphere* 17:441~450.
- Lee, J. K., K. S. Kyung, and F. Führ (1989) Bioavailability of soil-aged residues of the herbicide bentazon to rice plants. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* 32:393~400.
- Lee, J. K. and K. S. Kyung (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 3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene (TCAB) soil residues by rice (*Oryza sativa* L.). *J. Agric. Food Chem.* 43(2):519~523.
- Lichtenstein, E. P. and J. R. Corbett (1969) Enzymatic

- conversion of aldrin to dieldrin with subcellular components of pea plants. *J. Agric. Food Chem.* 17(3):589~594.
- Mehendale, H. M., R. F. Skrentny, and H. W. Dorough (1972) Oxidative metabolism of aldrin by subcellular root fractions of several plant species. *J. Agric. Food Chem.* 20(2):398~402.
- Mine, A., M. Miyakado, and S. Matsunaka (1975) The mechanism of bentazon selectivity. *Pestic. Biochem. Physiol.* 5:566~574.
- Mortland, M. M. (1968) Pyridinium-montmorillonite complexes with ethyl *N, N*-di-*n*-propylthiocarbamate (EPTC). *J. Agric. Food Chem.* 16(4):706~707.
- Nicholas, D. J. D. (1965) Influence of the rhizosphere on the mineral nitrogen of the plant. pp.210~217, *In Ecology of soil-borne plant pathogens*, Baker, K. F., Snyder, W. C., Eds.; University of California Press, Berkeley, U.S.A.
- Slade, P. (1965) Photochemical degradation of paraquat. *Nature* 207:515~516.
- Slade, P. (1966) The fate of paraquat applied to plants. *Weed Res.* 6:158~167.
- Smith, S. N., A. J. E. Lyon, and I. B. Sahid (1976) The breakdown of paraquat and diquat by soil fungi. *New Phytol.* 77:735~740.
- Tucker, B. V., D. E. Pack, and J. N. Ospenson (1967) Adsorption of bipyridylum herbicides in soil. *J. Agric. Food Chem.* 15(6):1005~1008.
- Weber, J. B. and S. B. Weed (1968) Adsorption and desorption of diquat, paraquat, and prometon by montmorillonite and kaolinite clay minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32:485~487.
- Weber, J. B., T. M. Ward, and S. B. Weed (1968) Adsorption and desorption of diquat, paraquat, prometon, and 2,4-D by charcoal and exchange resins. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Division S-2: Soil Chemistry* 32:197~200.
- Weed, S. B. and J. B. Weber (1969) The effect of cation exchange capacity on the retention of diquat²⁺ and paraquat²⁺ by three-layer type clay minerals. I. Adsorption and release. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:379~382.
- Weber, J. B., R. C. Meek, and S. B. Weed (1969) The effect of cation exchange capacity on the retention of diquat²⁺ and paraquat²⁺ by three-layer type clay minerals II. Plant availability of paraquat. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:379~385.
- 경기성, 이재구 (1993) ¹⁴C-방사성 추적자에 의한 농약의 토양과 식물체내에서의 행적구명. *한국환경농학회지* 12(3):309~318.
- 경기성 (1994) ¹⁴C 방사성 추적자법에 의한 몇가지 독성물질의 환경중 행적구명. 충북대학교 박사학위논문.
- 권진옥, 김용석, 최종우, 이규승 (1997a) 토양중 paraquat의 효과적인 추출방법. *한국환경농학회지* 16(3):239~244.
- 권진옥, 이규승, 권용웅 (1997b) 우리나라 토양 및 작물체 중 paraquat 잔류와 위해성 평가. pp.5~6, *한국환경농학회 춘계임시총회 및 제 25차 학술발표회 초록집*.
- 농업과학기술원 (1996) 농약의 사용현황과 안전성. p. 111, *농업과학기술원*.
- 이석준, 김병하, 김장익 (1998) 제초제 paraquat의 토양 중 흡·탈착 특성. *한국농약과학회지* 2(1):70~78.
- 이재구, 천삼영, 경기성 (1988) 토양중 제초제 bentazon 잔류물의 콩과 무우에 의한 흡수. *한국환경농학회지* 7(1):1~7.
- 조성진, 박천서, 엄대익 (1990) 토양조사 및 토양검정. p.346, *삼정토양학*, 향문사.

Behaviour of the soil residues of the bipyridylum herbicide, [¹⁴C]paraquat in the micro-ecosystem**

Jeong-Wook Kwon and Jae-Koo Lee* (Department of Agricultural Chemistry, Chungbuk National University, 361-763 Cheongju, Korea)

Abstract : In order to elucidate the fate of the residues of the bipyridylum herbicide paraquat in soil, maize plants were grown for 4 weeks on the specially-made pots filled with two different types of soils containing fresh and 6-week-aged residues of [¹⁴C]paraquat, respectively. The mineralization of [¹⁴C]paraquat to ¹⁴CO₂ during the aging period and the cultivation period of maize plants amounted to 0.13~0.18% and 0.02~0.17%, respectively, of the original ¹⁴C activities. At harvest, the roots and shoots contained less than 0.1% and 0.01% of the originally applied ¹⁴C activities, respectively, whereas the ¹⁴C activities remaining in soil were more than 97% in both soils. The water extractability of the soil where maize plants were grown for 4 weeks was less than 1.2% of the original ¹⁴C activities. Most of the non-extractable soil-bound residues of [¹⁴C]paraquat were incorporated into the humin fraction. Soil pHs during the aging of soil B and after cultivation in all treatments increased. The distribution of the ¹⁴C activities in subcellular particles of the maize plant roots was the highest in the residue fraction (incompletely homogenized tissue). Dehydrogenase activities increased after vegetation, regardless of soil aging.

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