

## 제초제 quinclorac의 토양컬럼 중 용탈

안기창 · 경기성<sup>1</sup> · 이재구\*

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

**요약** : 유리컬럼에 논토양을 인위적으로 충전시킨 후 3가지 방법 [흡착제가 없는 quinclorac (T-1), 활성탄에 흡착된 quinclorac (T-2), 소석회와 활성탄의 혼합물에 흡착된 quinclorac (T-3)]으로 [<sup>14</sup>C]quinclorac을 처리한 다음 벼재배 유무에 따른 용탈시험을 17주 동안 수행하였다. 무재배 경우 토양컬럼을 통하여 용탈된 T-1, T-2, T-3의 <sup>14</sup>C 방사능의 양은 각각 총처리 방사능의 약 81.1%, 27.8%, 그리고 48.0%였으며, 벼 재배의 경우에는 각각 약 36.8%, 9.6%, 그리고 11.0%였다. 이는 벼 재배와 흡착제의 첨가가 quinclorac의 용탈을 현저히 경감시켰음을 시사하였다. 모든 처리구에서 벼에 의해 흡수이행된 방사능은 각각 총처리 방사능의 13.6%, 11.0%, 그리고 13.9%였다. 용탈시험 종료 후 토양에 잔류한 <sup>14</sup>C 방사능의 양은 벼를 재배한 토양컬럼에서 각각 36.3%, 73.7%, 그리고 61.8%였으며, 벼를 재배하지 않은 토양컬럼에서는 각각 19.7%, 71.1%, 그리고 52.3%였다. T-1과 T-3에서 벼에 의해 흡수 이행된 <sup>14</sup>C 방사능은 시험기간중 여러 작용에 의하여 대기중으로 휘발 또는 방출되었다. Leachate의 방사능중 수상에 분포된 양은 모든 시료에서 전체 방사능의 7% 이하 이었으나, 벼 재배 경우에는 용탈 기간이 증가할수록 점차 증가하여 극성분해산물의 형성을 시사하였다.(2000년 9월 6일 접수, 2000년 12월 3일 수리)

Key words : quinclorac, leaching, soil column, adsorbent.

### 서론

농약의 토양중 용탈시험은 농약의 위해성을 평가함에 있어 필수적인 시험요소중의 하나이다. 포장에 살포된 농약이 토양입자에 강하게 흡착된다면 심층으로의 이동이 느려 농약은 지하수로의 용탈보다는 표층에 잔류할 가능성이 높고, 반대로 토양에 약하게 흡착된다면 토층을 통하여 용탈하고 지하수 및 표층수에 잔류할 가능성이 높을 것이다. 그러므로 농약의 용탈에 관한 정보는 환경중 행적 평가와 아울러 농작물의 오염 및 공중보건의 영향 평가에 중요한 영향을 미칠 것이다(EPA, 1998). 농약의 토양중 용탈 가능성을 측정하기 위하여 사용되는 유용한 방법(Guth 등, 1976)으로는 흡탈착 시험법, 토양 thin-layer와 thick-layer 크로마토그래피, 토양컬럼 크로마토그래피 및 lysimeter를 이용하는 방법이 있으며, 비이온성 화합물에 대해서 초기에는 옥타놀-물 분배계수로 화합물의 흡착 및 용탈 가능성을 추정한다(Briggs, 1981; Chiou 등, 1983; Guth, 1983).

이러한 측정 방법 중 토양층 크로마토그래피, 토양 흡탈착 시험법, 그리고 옥타놀-물 분배계수 측정법은 토양에서의 이동성을 단편적으로 나타낼 뿐 작물 생육조건에서의 농약의 이동과 용탈의 전반적인 양상을 추정하기에 한계가 있다. 그러므로 <sup>14</sup>C 방사성 추적자에 의하여 실제 포장과 유사한 lysimeter를 이용하여 농약의 이동성과 용탈성을 구명하는 것이 가장 합리적인 방법이겠지만 많은 양의 방사성 동위원소와 특수 시설의 요구 및 사용 후 폐기물 처리 등의 어려움 때문에 먼저 보다 간편하고 보편화된 토양컬럼(BBA, 1986; OECD, 1999)을 이용하여 농약의 행적을 구명하는 경우가 있다. 토양컬럼 크로마토그래피는 보통 작

토층에서 채취한 토양을 이용하여 농약 모화합물 및 숙성 잔류물 (aged residues)의 용탈성을 측정하는데 이용되고 있다(이 등, 1993; 이 등, 1998; Oesterreich 등, 1998).

Quinclorac (3,7-dichloroquinoline-8-carboxylic acid)은 quinolinecarboxylic acid계 제초제로서 1989년 BASF사에 의하여 국내에 소개되었다. 주로 직파답과 이앙답의 화본과 잡초인 피 (*Echinochloa* spp.)를 폭 넓은 시기에 방제할 수 있는 선택성이 큰 제초제로 알려졌다. 세계적으로는 남미, 유럽 및 동남아를 비롯한 40여 개국에서 수도용 제초제로 단제 혹은 다년생 잡초 방제용 제초제와의 합제로서 수화제와 입제 형태로 개발되어 잡초의 방제폭을 넓힐 수 있도록 널리 사용(BASF, 2000)되고 있지만, 국내에서는 일본과 더불어 사용 후 미분해된 quinclorac이 토양, 관개수 및 지하수에 잔류하여 이를 이용하여 재배하는 토마토, 감자, 담배, 가지, 상추 등과 같은 후작물에 약해를 일으킨다는 보고(농약공업협회, 1992; 농약공업협회, 1996)가 있어 등록회사가 생산 및 출하를 중단하였다. 원예작물의 생육에 대한 quinclorac의 부정적인 영향으로 말미암아 국내에서는 여러 연구가 활발히 수행된 바 연구자들은 토양개량제의 처리, 경운 및 유기물 사용 등에 의한 quinclorac 잔류피해 경감대책(국 등, 1993), 벼 작부양식과 처리시기에 의한 quinclorac 사용량의 절감 방안(구 등, 1993), quinclorac의 작용성에 대한 연구(홍 등, 1993), 답후작 작물의 quinclorac 내성 및 감수성(국 등, 1993), 답후작 작물과 가지과 식물의 초기생육에 미치는 quinclorac의 영향(신 등, 1995), 그리고 감광제 및 광촉매를 이용한 quinclorac 분해(안, 1996)를 보고한 바가 있다. Quinclorac은 점토광물에 대한 흡착력이 비교적 낮기 때문에 용탈의 가능성이 있고 토양 이동성은 투수량(percolation rate)에 비례한다(BASF, 1987).

\*연락처

Table 1. Physicochemical properties of the soil used

pH (H <sub>2</sub> O, 1:5)	Organic matter (%)	C.E.C. (cmol(+)/kg soil)	Particle size distribution(%)			Texture
			Sand	Silt	Clay	
5.9	3.3	10.6	26.0	52.6	21.4	SiL

본 연구의 목적은 <sup>14</sup>C 추적자를 이용하여 대표적인 우리나라 논토양중 벼 재배여부에 따른 제초제 quinclorac의 토양킬럼층 용탈 행적을 구명함과 동시에 벼 재배기간동안 인위적으로 몇 가지 흡착제를 처리하여 용탈을 최소화할 수 있는 방법을 강구함에 있다.

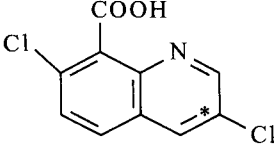
## 재료 및 방법

### 시험토양 및 약제

충북 청주시 인근의 논에서 표층으로부터 20 cm 깊이까지 채취한 토양을 음건하고 2 mm 체를 통과시켜 시험토양으로 사용하였고, 그 물리화학적 특성은 표 1에서 보는 바와 같다.

시험에 사용된 [<sup>14</sup>C]quinclorac(3-탄소 표지, 비방사능: 1.50 MBq/mg, 박층크로마토그래피로 확인한 방사화학적 순도: 97.6% 이상) 및 비표지 quinclorac(순도: 99.8% 이상)은 독일의 BASF사로부터 분양 받았다. [<sup>14</sup>C]Quinclorac의 표지위치 및 일반적인 물리화학적 특성은 표 2에서 보는 바와 같다.

Table 2. The <sup>14</sup>C-labeled position and some physicochemical properties of quinclorac (Tomlin, 1997)

<sup>14</sup> C-labeled position	
Molecular weight	242.1
Solubility (BASF, 1987)	62 mg/L in water (20°C)
Stability	Stable to heat and light, and at pH 3~9
pKa	4.34 (20°C)
Vapor pressure	< 0.01 mPa (20°C)
K <sub>ow</sub>	0.07 (pH 7)
Soil adsorption (K <sub>d</sub> )	0.05~0.516
Phytotoxicity	Susceptible crops include tomato, egg plant, potato, tobacco, etc.

### 흡착제의 탐색 및 선발

토층을 통한 quinclorac의 용탈을 경감시키기 위하여 먼저 quinclorac을 흡착할 가능성이 있는 여러 물질들을 탐색하여 선발하였다. 즉, 천연물질로는 수피, peat moss 그리고 무기물로는 분말상의 활성탄, zeolite, 소석회, 규조토, 소석회와 활성탄의 혼합물(1:1, w/w)을 각각 0.5 g씩 정확히 달아 methanol로 조제한 1000 ppm의 quinclorac 표준 용액을 3 mL씩 처리한 후 용매를 완전히 날려보낸 다음 증류수 30 mL를 넣고 1시간 동안 진탕하여 여과하였다. 여액을 분액여두에 옮기고 포화 식염수 10 mL를 넣고 6 N HCl을 첨가하여 pH 2이하로 조절한 후 50 mL의 dichloromethane을 넣어 2분간 격렬하게 진탕하고 정치하여 dichloromethane층을 회수하는 방법으로 2회 더 추출하였다. 회수한 dichloromethane 추출액은 무수황산나트륨으로 탈수하고 40°C 이하에서 감압농축한 다음 diazomethane으로 methylation시킨 후 acetone에 재용해하여 GLC-NPD로 분석하였다. Quinclorac의 흡착율(%)은 [(총 처리량-탈착량)/총처리량]×100으로 계산하였다.

### 용탈시험

토양킬럼을 이용한 quinclorac의 용탈 시험을 위하여 Pyrex 유리킬럼(내경 5 cm×길이 34 cm)의 밑부분을 유리솜으로 막고 vibrator로 유리킬럼을 진동시키면서 토양의 높이가 30 cm (음건토양 약 640 g)되도록 인위적으로 충전시켰다. 충전된 킬럼 바닥을 물에 담가 모세관력에 의하여 토양을 포화시켰으며, 이 토양킬럼에 파종 후 37일간 생육한 추청벼(*Oryza sativa* L.) 세주를 이앙하고 150-90-110 kg/ha에 해당하는 N-P-K를 시용하였다. 이앙 후 7일째 서로 상이한 세가지 방법 [quinclorac만 처리(T-1), 활성탄에 흡착된 quinclorac (T-2), 소석회와 활성탄의 혼합물에 흡착된 quinclorac (T-3)]으로 quinclorac을 처리하여 토양상층에 골고루 살포하고 17주 동안 용탈시험을 수행하였다. 본 시험에 사용된 표지 화합물과 비표지 화합물 및 흡착제의 처리량은 표 3에서 보는 바와 같고 처리방법은 대조구(T-1)로서 흡착제를 첨가하지 않은 quinclorac만의 처리는 약 10 g의 토양에 추천살포량 (농약사용처침서, 1996)에 해당하는 농도인 0.25 mg/kg이 되도록 표지 화합물과 비표지 화합물을 합하여 소량의 methanol에 용해하여 처리하였으며, 흡착제를 첨가한 경우에는 동일한 농도로 처리한 후 용매를 완전히 날려보낸 다음 각각 토양킬럼의 상부에 처리하고 수심 3 cm로 담수하였다. 각 시험구는 세 반복으로 수행하였고, 용탈수는 1989~1992년 동안의 청주 지역 6월과 7월의 평균 강우량에 해당하는 물부피를 계산하여 17주 동안 매일 13.6 mL씩 용탈시켜 일주일 간격으로 모았다. 한편 시험 기간중 토양킬럼에 대한 일광과 온도의 영향을 방지하기 위하여 킬럼 외부를 단열 처리하여

**Table 3. Amounts of adsorbents and <sup>14</sup>C-activity of quinclorac treated in the leaching experiment using soil columns**

Treatment	Adsorbent	<sup>14</sup> C-Activity treated (KBq)	Total amount treated (labeled and nonlabeled quinclorac, mg)
T-1	Quinclorac only	11.544	0.06
T-2	Adsorbed onto 0.05 g of active carbon	"	"
T-3	Adsorbed onto the mixture of 0.025 g active carbon and 0.025 g Ca(OH) <sub>2</sub>	"	"

통풍이 양호한 비닐하우스내에서 벼를 재배하였고 주간  
 평균온도는 15~25℃였다. 벼의 양호한 생육을 위하여 시  
 험기간중 용탈에 의한 양분의 손실은 추천시비량의 반에  
 해당하는 질소질 비료를 필요한 시기에 사용하였다.

**Leachate 분석**

토양킬럼의 토층을 통과한 leachate는 매주 95 mL 씩 수  
 거하고 그중 5 mL를 취하여 15 mL의 액체섬광계측용액인  
 Aquasol (Du Pont, NEN Research Products, U.S.A.)과  
 균일하게 섞고 4℃의 냉장고에서 24시간 안정시킨 후  
 dpm 단위로 보정된 액체섬광계측기 (LSC, Packard  
 Tri-Carb<sup>(®)</sup>)로 그 방사능을 계측하였다. 매주 수거한 용탈  
 수는 처리 후 [<sup>14</sup>C]quinclorac 잔류물이 거의 용탈되지 않  
 은 최초 3주까지의 용탈수를 제외한 처리 후 4~7주  
 (Fraction I), 8~10주 (Fraction II), 11~13주(Fraction  
 III) 그리고 14~17주(Fraction IV)로 나누어 이후 분석에  
 사용하였다.

처리된 [<sup>14</sup>C]quinclorac이 토층을 통과한 용탈수에서 어  
 느 정도 극성 분해산물로 변환되었는지를 구명하기 위하여  
 각 fraction을 각각 200 mL씩 취하여 감압농축하고 소량의  
 acetone에 다시 녹여 15 mL screw-capped tube에 옮긴  
 후 질소 기류 중에서 유기용매를 휘발시켰다. 여기에 증류  
 수 5 mL를 넣고 6 N HCl로 pH를 2 이하로 조절한 후 5  
 mL의 dichloromethane을 넣은 다음 격렬하게 진탕하였다.  
 정치한 후 dichloromethane층과 물층에서 각각 2 mL씩을  
 vial에 취해 수상은 Aquasol로 그리고 유기상은 휘발시킨  
 다음 섬광계측용액인 toluene cocktail [(PPO 4 g +  
 POPOP 0.5 g)/L toluene]을 각각 사용하여 잘 섞고 안  
 정시킨 후 그 방사능을 계측하였다.

**용탈시험 후 토양과 벼 시료의 방사능 측정**

용탈시험이 끝난 후 각 토양킬럼의 수분을 증발시키고  
 -30℃에서 냉동시킨 후 각 토층을 10 cm 간격으로 절단한  
 다음 벼의 뿌리를 분리하여 각각 음건하였다. 이중 각 토  
 층의 일부시료를 곱게 마쇄한 다음 약 0.3 g을 정확히 취  
 하여 Biological oxidizer(R. J. Harvey Instrument Corpo-  
 ration, New Jersey, U.S.A.)로 연소하여 얻는 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>는  
 LSC 섬광계측용액인 Carbo Max<sup>TM</sup> Plus(Lumac\*LSC) 15  
 mL로 포집하여 액체섬광계측기로 토양중 [<sup>14</sup>C]quinclorac  
 잔류방사능을 계측하였다. 이때 Biological oxidizer의 조건

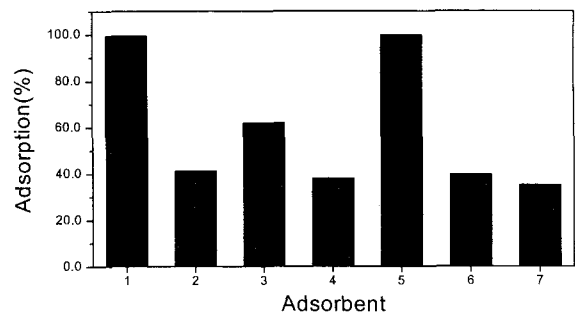
은 산소와 질소의 flow rate가 각각 300 mL/min,  
 catalyst zone과 combustion zone의 온도를 각각 700℃와  
 900℃로 맞추고 연소시간은 4분으로 하였다. 방사능 회수  
 율은 약 96%이상이었다.

[<sup>14</sup>C]Quinclorac의 벼에 의한 이용도를 측정하기 위하여  
 먼저 벼를 지상부와 지하부로 나누어 수확하였고 뿌리 부  
 위에 부착된 흙은 물로 씻어 완전히 제거하여 동결건조시  
 켜다. 지상부위는 다시 벧짚과 낱알로 나누어 동결건조한  
 후 벧짚은 분쇄기로 마쇄하였으며, 낱알은 현미와 왕겨로  
 세분한 다음 cutting mill을 사용하여 마쇄하였다. 각 부위  
 별로 약 0.2 g씩을 달아서 Biological oxidizer로 연소하여  
 그 방사능을 계측하였다. 이 때 Biological oxidizer의 조건  
 은 토양중 방사능계측을 위한 조건과 동일하였다.

**결과 및 고찰**

**Quinclorac의 흡착물질 선별**

토양중 용탈을 경감시키기 위하여 먼저 흡착 가능성이



**Fig. 1. Effect of some adsorbents on the adsorption of quinclorac.**

1 : Active carbon, 2 : Zeolite, 3 : Ca(OH)<sub>2</sub>, 4 :  
 Diatomaceous earth, 5 : Active carbon : Ca(OH)<sub>2</sub>  
 (1 : 1, w/w), 6 : Peat moss, 7 : Bark.

3 mL of 1000 ppm quinclorac dissolved in  
 methanol was applied onto 0.5 g of each test  
 adsorbent. After methanol was evaporated, 30  
 mL of distilled water was added to the  
 mixture and it was shaken for 1 h.

있는 여러 천연물질과 무기물 등을 탐색하여 quinclorac의 흡착율을 알아보았다. 그림 1에서 보는 바와 같이 탐색한 모든 흡착제에 대하여 약 40% 이상의 흡착율을 보였고 그 중 활성탄 및 활성탄과 소석회의 혼합물이 가장 양호한 흡착능을 보였기에 토양결럼에서의 quinclorac 용탈시험용으로 선발하였다.

**Quinclorac의 용탈특성**

시험기간중 <sup>14</sup>Cquinclorac 잔류물의 용탈량은 그림 2에서 보는 바와 같이 대조구로서 quinclorac만을 첨가한 처리구 (T-1)에서는 벼를 재배하지 않은 경우와 재배한 경우에 각각 총처리 방사능의 81%와 37%가 용탈되었으며, 활성탄에 흡착시킨 처리구 (T-2)에서는 각각 28%와 10%, 그리고 활성탄과 소석회의 혼합물에 흡착시킨 처리구 (T-3)에서는 각각 48%와 12%가 동 시험기간중 용탈되었다. 모든 처리구에서 벼를 심은 경우가 심지 않은 경우보다 quinclorac 잔류물의 용탈이 적었고, 흡착제를 첨가한 토양결럼 (T-2와 T-3)에서의 <sup>14</sup>Cquinclorac 잔류물의 용탈량은 벼의 재배 유무에 상관없이 대조구 (T-1)에 비해 현저히 감소하였으며 T-3 처리구보다 T-2 처리구에서의 용탈량이 가장 적었다. 이와 같은 결과는 작물의 재배와 흡착제의 사용이 <sup>14</sup>Cquinclorac의 토양중 용탈을 경감시켰음을 확인해 주었다.

또한 그림 2의 B에서 보는 바와 같이 최초 처리후 5주까지는 벼를 재배한 모든 시험구에서 벼를 재배하지 않은 시험구보다 더 많은 <sup>14</sup>Cquinclorac 잔류물의 용탈을 보였다. 이는 작물의 근권부의 영향으로 토양중 물의 선택류 (preferential flow)가 벼를 재배하지 않은 시험구보다 우세하여 토양 흡착력이 낮은 <sup>14</sup>Cquinclorac 잔류물이 물과

함께 빨리 용탈한 것으로 보인다. 반면에 처리후 6주 이후부터는 모든 처리구에서 벼를 재배한 시험구에서 보다 벼를 재배하지 않은 시험구에서 많은 <sup>14</sup>Cquinclorac 잔류물의 용탈량을 보였다. 이는 벼의 생육정도가 이 시기부터 왕성한 것으로 보아 벼의 생육이 quinclorac 잔류물의 용탈에 영향을 끼치는 것으로 생각되었다. 흡착제를 첨가하지 않은 T-1 처리구에서의 <sup>14</sup>Cquinclorac 잔류물의 용탈량은 벼재배구에서 처리 후 4주째에 가장 많았고, 무재배구에서는 처리후 7주째에 가장 많은 용탈량을 보였다. 반면에 흡착제를 첨가한 벼재배의 T-2와 T-3 처리구에서는 시험중반부터 종료까지 거의 비슷한 용탈량을 보였다.

적당한 흡착제와의 혼합(서방성 농약) 또는 고분자 방출 조절물질로 capsulation 한 제제를 이용하여 기존 quinclorac의 추천살포량보다 낮은 수준으로 살포하면서 방출속도를 서서히 지속적으로 조절하여 대상 잡초를 제거할 수 있다면 토층으로의 용탈을 상당히 경감시킬 수 있을 것이고, 아울러 표면수로의 유출량도 감소시켜 관개수에 의한 희석 및 여러 가지 작용 (간접적 광분해, 미생물 분해)으로 분해되어 후작물 및 인근작물에 대한 피해도 줄일 수 있을 것이라 생각한다.

**Leachate 방사능의 수상과 유기상간의 분배**

용탈된 <sup>14</sup>Cquinclorac이 어느 정도 극성의 분해산물로 변화하였는지 구명하기 위하여 leachate를 pH 2 이하로 조절하여 유기용매층(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)으로 quinclorac을 이동시켜 분배한 결과는 표 4에서 보는 바와 같이 처리 후 3~4주간격으로 모은 모든 분획에서 극성 분해산물의 분포는 7% 이하였다. 이러한 결과는 대부분의 <sup>14</sup>C 방사능은 quinclorac이 분배되어 있는 유기용매층에 있어 용탈기간 중에서도 안정한 모화합물로 존재할 가능성이 높다고 판단되었다. 한편 벼 재배 경우는 용탈 기간이 증가할수록 수상의 <sup>14</sup>C 방사능이 점차적으로 증가하여 quinclorac이 극성분해산물로 서서히 분해되고 있음을 시사하였다.

**토양결럼의 층위별 <sup>14</sup>Cquinclorac 잔류물의 분포**

용탈시험 후 30 cm의 토양결럼을 10 cm 간격으로 3등분 절단한 층위별 <sup>14</sup>Cquinclorac 잔류물의 방사능 분포는 표 5에서 보는 바와 같다. 대조구인 T-1에서 벼를 재배하지 않은 경우 이미 용탈이 진행되어 토층 전체에 <sup>14</sup>Cquinclorac 잔류물이 고루 분포하였으며, 벼재배 경우에는 아직도 토층으로의 이동이 계속되어 여전히 용탈이 진행됨을 알 수 있었다. 활성탄에 처리된 quinclorac을 살포한 T-2 처리구에서는 벼의 생육유무에 관계없이 토층 상부 (0~10 cm)에 총처리 방사능의 50% 이상이 분포하였으며, 토양결럼 전체에 남아있는 방사능은 총처리 방사능의 70% 이상이였다. 이는 활성탄에 흡착시킨 <sup>14</sup>Cquinclorac이 강하게 결합되어 서서히 방출되고 있는 것으로 생각되었다. 활성탄과 소석회의 혼합물에 처리된 quinclorac을 살포한 T-3에서의 방사능의 분포는 T-2보다 적게 토양에 남아 있었다. 모든 처리구에서 토양결럼중에 남아있는 방사능의 분포는 벼를 재배한 경우가 벼를 재배하지 않은 경우보다 많았다.

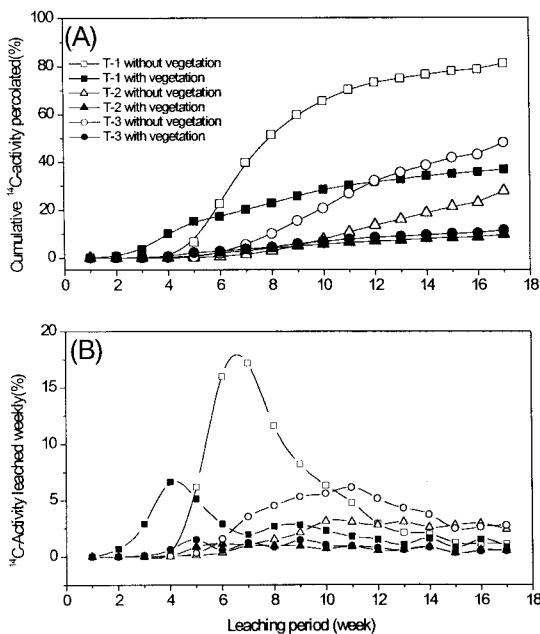


Fig. 2. Cummulative(A) and time course amount(B) of <sup>14</sup>C percolated through 30 cm soil columns at the flow rate of 13.6 mL/day.

**Table 4. Distribution of the <sup>14</sup>C-activity of the leachate between aqueous phase and organic phase**  
 Aqueous phase + Organic phase = 100 %

Treatment	Rice plant	Fraction <sup>a)</sup>	Distribution of <sup>14</sup> C after partitioning (%)	
			Aqueous phase	Organic phase (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
T-1	No	I	4.89	95.11
		II	7.04	92.96
		III	4.12	95.88
		IV	2.78	97.22
	Yes	I	2.18	97.82
		II	3.21	96.79
		III	4.37	95.63
		IV	5.91	94.09
T-2	No	I	4.20	95.80
		II	6.66	93.34
		III	4.36	95.64
		IV	3.87	96.13
	Yes	I	3.71	96.29
		II	3.78	96.22
		III	3.96	96.04
		IV	4.92	95.08
T-3	No	I	6.45	93.55
		II	2.95	97.05
		III	2.09	97.91
		IV	4.32	95.68
	Yes	I	3.48	96.52
		II	3.88	96.12
		III	4.58	95.42
		IV	6.57	93.43

<sup>a)</sup>Because <sup>14</sup>C-activities of the leachates collected during the 1st~3rd week were the background level, fractions I, II, III, and IV represent the leachates collected during the 4th~7th, 8th~10th, 11th~13th, and 14th~17th week, respectively, after treatment.

**Table 5. Distribution of <sup>14</sup>C-activity in each soil layer after the leaching experiment with soil columns for 17 weeks**  
 Radioactivity applied = 100%

Treatment	Rice plant	<sup>14</sup> C-Activity distributed in each soil layer(%)			Total
		0~10 cm	10~20 cm	20~30 cm	
T-1	No	6.41 ± 1.62 <sup>a)</sup>	6.55 ± 0.42	7.04 ± 0.75	20.00 ± 0.89
	Yes	9.18 ± 1.88	10.65 ± 2.50	16.49 ± 2.41	36.32 ± 5.52
T-2	No	52.40 ± 4.08	9.94 ± 2.61	8.77 ± 1.75	71.11 ± 0.70
	Yes	52.68 ± 8.76	12.30 ± 2.21	8.73 ± 1.77	73.71 ± 4.71
T-3	No	33.25 ± 7.36	9.97 ± 1.12	8.89 ± 0.89	52.11 ± 4.01
	Yes	41.44 ± 5.42	13.20 ± 0.81	10.48 ± 3.04	65.12 ± 7.50

<sup>a)</sup>Figures represent mean ± standard deviation of triplication.

**벼에 의한 [<sup>14</sup>C]quinclorac 잔류물의 흡수 이행 및 각 부위별 분포**

토양컬럼에서 17주 동안의 용탈시험 후 뿌리, 벧짚, 왕겨 및 현미에 분포된 [<sup>14</sup>C]quinclorac 잔류물은 표 6에서 보는

바와 같이 흡착제의 사용유무에 관계없이 거의 비슷한 정도로 벼에 의하여 흡수이행되었으며, 뿌리보다 지상부로의 분포가 많은 것으로 보아 근부에 의하여 quinclorac 잔류물이 흡수된 후 신속히 지상부로 이행됨을 알 수 있었다.

**Table 6. Bioavailability of [<sup>14</sup>C]quinclorac residues to rice plants as shown after harvest**  
Radioactivity applied = 100%

Treatment	<sup>14</sup> C - Activity in rice plants uptaken from treated soil (%)					Remarks (MRL)
	Root	Straw	Chaff	Brown rice	Total	
T-1	0.85±0.21 (0.14±0.03) <sup>a)</sup>	8.85±1.92 (0.67±0.08)	2.33±0.85 (1.32±0.61)	1.58±0.76 (0.34±0.02)	13.61±2.10 (0.53±0.08)	Brown rice
T-2	0.72±0.13 (0.11±0.01)	6.94±1.90 (0.48±0.10)	2.32±0.69 (1.17±0.36)	0.97±0.11 (0.25±0.10)	10.96±2.50 (0.41±0.11)	(0.5 ppm, Japan)
T-3	1.04±0.43 (0.17±0.06)	8.79±0.14 (0.63±0.05)	2.50±0.47 (1.42±0.29)	1.58±0.45 (0.38±0.07)	13.91±0.89 (0.54±0.04)	

<sup>a)</sup>Concentrations of quinclorac equivalents (mg/kg) calculated on the basis of the specific <sup>14</sup>C-activity of the quinclorac applied.

<sup>b)</sup>Figures represent mean ± standard deviation of triplication.

**Table 7. Behavior of [<sup>14</sup>C]quinclorac treated onto soil columns with and without rice plants during the 17-week experimental period**  
Radioactivity applied = 100 %

Treatment	Rice plant	<sup>14</sup> C-Activity (%) distributed in			Recovery (%)
		Leachate	Soil	Rice plant	
T-1	No	81.05±4.67 <sup>a)</sup>	19.67±0.89	—	100.72±3.99
	Yes	36.75±7.97	36.32±5.52	13.61±2.10	86.68±0.20
T-2	No	27.76±0.72	71.11±0.70	—	98.88±0.75
	Yes	9.63±1.30	73.70±4.71	10.96±2.50	94.29±1.46
T-3	No	48.04±5.00	52.25±3.90	—	100.29±2.15
	Yes	11.04±1.45	65.12±2.46	13.91±0.89	90.07±1.00

<sup>a)</sup>Figures represent mean ± standard deviation of triplication.

가식부위인 현미에 분포된 [<sup>14</sup>C]quinclorac 잔류물은 모든 시료에서 quinclorac의 최대 잔류허용한계(maximum residue limit, 일본)인 0.5 ppm 미만이었다(농약공업협회, 1992). 이는 모든 방사능이 quinclorac이라고 가정할 때 현미에서의 잔류수준이 MRL 수준 미만으로 식품연쇄 (food chain)에 유입될 가능성은 희박한 것으로 판단되었다.

#### 용탈기간중 quinclorac의 행적

17주의 시험기간 동안 토양컬럼중 <sup>14</sup>C 화합물의 행적을 요약하면 표 7에서 보는 바와 같이 <sup>14</sup>C 화합물의 용탈량은 벼재배 시험구 보다는 무재배의 시험구에서 많았다. 이는 토양중 작물의 생육이 quinclorac의 용탈량을 감소시키는 것으로 판단되었다. 또한 흡착제의 첨가가 quinclorac의 용탈을 현저히 감소시켜 흡착제를 사용하지 않은 시험구 (T-1)에서 보다 많은 방사능이 토양중에 잔류하였으며 이는 quinclorac이 흡착제에 견고하게 결합 또는 흡착되어 서서히 방출되기 때문일 것이다. 모든 처리구에서 벼에 의해 흡수이행된 방사능은 흡착제의 유무에 무관하게 총처리 방사능의 11~14%이었다. 벼를 재배한 시험구에서의 회수율이 낮은 것은 벼에 의해 흡수 이행된 <sup>14</sup>C 방사능이 시험구

간중 여러 작용에 의하여 대기중으로 휘발 또는 방출되었기 때문으로 판단되었다.

#### 감사의 글

본 연구에 사용된 [<sup>14</sup>C]quinclorac을 분양해 준 독일의 BASF사에 사의를 표합니다.

#### 인용문헌

- BASF (1987) Herbicide FACET<sup>®</sup>, Technical data sheet. BASF Aktiengesellschaft Station.
- BASF (2000) BASF data.
- BBA (1986) Biologische Bundesanstalt. Richtlinie für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil 4-2: Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln.
- Briggs, G. G. (1981) Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficient, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. J. Agric. Food Chem.

- 29:1050~1059.
- Chiou, C. T., P. E. Porter and D. W. Schmedding (1983) Partition equilibria of non-ionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.* 17:227~231.
- EPA (1998) Fate, transport and transformation test guidelines, OPPTS 835.1210 Soil thin layer chromatography. Prevention, pesticides, and toxic substances (7101), United States Environmental Protection Agency.
- Guth, J. A., N. Burkhard, D. O. Eberle (1976) Experimental models for studying the persistence of pesticides in soil. *Proc. BCPC Symposium: Persistence of Insecticides and Herbicides.*
- Guth, J. A. (1983) Untersuchungen zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden. *Bull. Bodenkundliche Gesellschaft Schweiz* 7:26~33.
- OECD (1999) Leaching in soil columns. OECD guidelines for the testing of chemicals, Proposal for a new guideline, Draft document.
- Oesterreich, T., U. Klaus, M. Volk, B. Neidhart and M. Spiteller (1998) Environmental fate of amitrole : Influence of dissolved organic matter. *Chemosphere* 38(2):379~392.
- Tomlin, C. (1997) Quinclorac. pp.1079~1080, *In The Pesticide Manual-Incorporating the agrochemicals handbook*, Crop Protection Publications, 11th ed. British Crop Protection Council, The Royal Society of Chemistry. U.K.
- 구자옥, 임완혁, 한성욱, 국용인 (1993) 벼 작부양식의 차이에 따른 제초제 quinclorac의 선택활성 변동. *한국잡초학회지* 12(2):124~131.
- 국용인, 노상언, 구자옥 (1993) 답후작의 quinclorac 내성 및 감수성 비교연구. *한국잡초학회지* 12(4):380~386.
- 국용인, 한성욱, 구자옥 (1993) 답후작의 quinclorac 잔류피해에 대한 경감 대책 연구. *한국잡초학회지* 12(4):387~392.
- 농약공업협회 (1992) Quinclorac의 종합평가 조사.
- 농약공업협회 (1996) '96 농약사용지침서.
- 신현원, 심상인, 이상각, 강병화 (1995) Quinclorac이 답후작 작물과 가지과 식물의 초기생육에 미치는 영향. *한국환경농학회지* 14(2), 213~220.
- 안기창 (1996) 제초제 quinclorac의 환경중 행적구명. *충북대학교 석사학위논문.*
- 이재구, 경기성, 정인상, 안기창, 권정욱 (1998) 토양 column중 침투성 살충제 carbofuran과 제초제 pretilachlor의 용탈. *한국농약과학회지* 2(2):59~67.
- 이재구, 오경석 (1993) Carbofuran, bentazon 및 TCAB 잔류물의 토양 중 용탈. *한국환경농학회지* 12(1):9~17.
- 홍석영, 이인중, 김길웅, 신동현, 이정노 (1993) Quinclorac의 작용성에 대한 연구. *한국잡초학회지* 13(1):62~70.

### Leaching of the herbicide quinclorac in soil columns

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, Pesticide Safety Division, RDA, Suwon, 441-707, Korea*)

**Abstract** : The leaching behaviour of quinclorac was elucidated using soil columns. On top of each glass column packed with a rice paddy soil up to the 30 cm height were applied three different treatments of [<sup>14</sup>C]quinclorac: quinclorac only (T-1), quinclorac adsorbed onto active carbon (T-2), and quinclorac adsorbed onto a mixture of active carbon and Ca(OH)<sub>2</sub> (T-3). Half of the columns were planted with rice plants for 17 weeks and half of them unplanted for comparison. Average amounts of <sup>14</sup>C-activity percolated from the soil columns without rice plants in T-1, T-2, and T-3 were 81.1%, 27.8% and 48.0%, respectively, of the originally applied <sup>14</sup>C, whereas those with rice plants grown were 36.8%, 9.6% and 11.0%, respectively, indicating that the leaching of [<sup>14</sup>C]quinclorac was significantly affected by vegetation and by treatment with the adsorbents. The bioavailability of the herbicide to rice plants in T-1, T-2, and T-3 were 13.6%, 11.0% and 13.9%, respectively. The residue levels of quinclorac in the edible part of rice grains would be far less than the maximum residue limit (MRL, 0.5 ppm). After the leaching, the amounts of <sup>14</sup>C remaining in soil in with rice planting T-1, T-2, and T-3 were 36.3%, 73.7%, and 61.8%, whereas those without rice planting were 19.7%, 71.1%, and 52.3%, respectively. The balance sheets indicate that [<sup>14</sup>C]quinclorac translocated to rice shoots would be lost by volatilization and/or in other ways in T-1 and T-3. The <sup>14</sup>C-activity partitioned into the aqueous phase of the leachates collected from all treatments was less than 7% of the total, but it increased gradually with time in the case of rice growing, suggesting the formation of some polar degradation products.

\*Corresponding author (Fax : +82-43-271-5921, E-mail : jklee@cbucc.chungbuk.ac.kr)