

Fate of Bentazon Metabolites in Soils

In-Cheol Cha, Kyu-Seong Lee, and Doug-Young Chung*

*Dept. of Bio-environmental Chemistry, College of Agriculture and Life Sciences,
Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea*

This review was to elucidate the fate of Bentazon(3-isopropyl- 1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one-2,2-dioxide) and its metabolites in soil. Bentazon is rapidly degraded to form polar metabolites which are mostly adsorbed to soil components, such as humin or fulvic acid, as non extractable forms and mineralized into CO₂ by light or micro-organisms in both aerobic or nonaerobic condition. The degradation of Bentazon is dependent on the rate of organic matters in soil and the use of land for the tillage. The degradation rate is decreased as the amount of organic matters in soil increases and if the land is under use for tillage. Sorption and mobility of Bentazon depends on soil pH and the content of organic matters in soil. Usually, the sorption of the metabolites of Bentazon is decreased with increase in the mobility and pH. Almost all of Bentazon is degraded within rhizosphere or forms conjugate bonds with soil organic matters before it reaches to the ground water.

Key words: Metabolite, Fate, Herbicide, Bentazon, Soil

서 언

매년 수백만 톤의 농약이 사용되고, 그중 5% 미만의 농약만이 목표물에 도달하고 나머지는 다른 생물이나 식물체 또는 토양 중에 잔류하고 대기나 수중으로 이동한다 (Pimental and Levitan, 1986). 토양에 처리된 농약은 강우와 같은 요인에 의해 또는 직접 토양에서 용탈되기도 한다. 한편, 토양에 잔류되어 있는 농약 성분은 토양 미생물 또는 비 생물학적 요인에 의해 분해되어진다. 토양 중에 잔류하는 농약은 여러 경로를 거쳐 대사되거나 또는 토양중의 유기물 분해에 잔류하게 되며, 일부는 무기화하여 대기 중으로 방출되기도 한다 (Lee, 2010).

토양 중에서 농약과 토양입자의 흡착은 농약 및 그 분해 산물들의 환경 중 이동성 뿐 아니라 분해정도 그리고 작물의 흡수 등에도 크게 영향을 미치기 때문에 사용되는 농약이나 그 분해산물들에 대하여서 흡착양상을 밝히는 것은 매우 중요하다. 농약의 토양입자와 흡착은 주로 농약의 물리화학적 성질을 지배하는 작용기의 종류에 따라 크게 영향을 받으며 또한 토양 pH, 토성, 점토함량, 양이온치환용량, 유기물 함량, 수분함량, 그리고 온도 등에도 크게 영향을 받는다 (Kim and Kim, 2009).

식물체내에서 농약은 첫 번째 단계에서 모화합물의 원래의 성질들은 산화, 환원 또는 가수분해 등을 통해 변화되어, 물에 대한 용해도가 높아지고 독성이 낮아지게 된다. 두 번째 단계에서 모화합물과 비교해 물에 대한 용해도가 더 높

고 독성이 더 낮은 농약의 conjugation 또는 당, 아미노 산 또는 Glutathione으로 대사산물을 형성한다. 일반적으로, 두 번째 단계 대사산물들은 식물독성이 아예 없거나 미량만이 있으며 세포 소기관에 저장되기도 한다. 세 번째 단계에서는 두 번째 단계의 대사산물들을 독성이 아예 없는 2차 결합으로 전환 한다 (Hatzios, 1991). 식물에서 나오는 화학 물질들은 농약과 같은 xenobiotics의 분해능을 향상시키기도 하기 때문에, 오염 토양 복원에서 식물 사용은 매우 이로운 수도 있다 (Crowley et al., 2001).

Bentazon (3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4 (3H)-one-2,2-dioxide)은 1968년 독일 BASF사에 의해 개발된 Benzothiadiazinone계의 선택성 제초제이며 콩류와 벼 재배 시에 일년생 및 다년생 광엽 잡초의 방제에 주로 액제와 수화제의 형태로 사용되는 경엽 처리제이다. 주로 앞에서 흡수가 이루어지고 뿌리에서 흡수되기도 하는데, 이 경우 물관부를 통해 식물의 상부로 이동하며 제2 광계에서 광합성 전자전달을 저해시켜 식물을 죽게한다 (Tomlin, 2009).

Bentazon의 선택성은 식물체가 Bentazon의 phenyl ring의 6번 또는 8번 자리에서 신속히 가수분해를 시킬 수 있는 능력에 달려있다. 잡초들은 Bentazon을 분해하지 못하기 때문에 광합성이 저해되어 죽는다 (Huber and Otto, 1993).

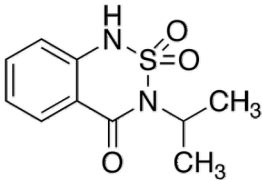
Bentazon은 환경 중에서 광 또는 호기적 조건에서 미생물에 의한 분해가 이루어져 여러 대사산물을 생성한다. 혐기적 조건에서도 Bentazon의 분해가 이루어진다는 연구 결과도 있다 (Lee et al., 1993). 한편 현재까지 알려진 Bentazon 위 주대사산물들은 6-Hydroxy-bentazon, 8-Hydroxybentazon, 2-amino-N-isopropylbenzamide (AIBA), N-methyl-bentazon, 2-aminobenzoic acid (Anthranilic acid), Deisopropylbentazon

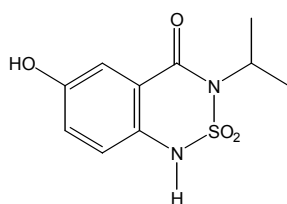
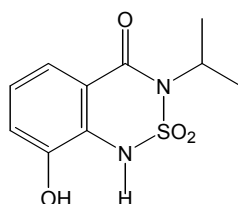
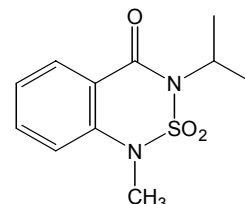
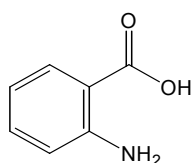
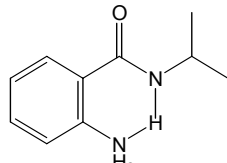
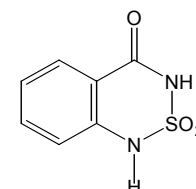
접수 : 2012. 11. 12 수리 : 2012. 11. 30

*연락처 : Phone: +82428216739

E-mail: dychung@cnu.ac.kr

Table 1. Structure and Physical-Chemical Properties of Bentazon (Tomlin, 2009).

Structure	Mol. wt. (g)	Solubility (mg L ⁻¹)	K _{ow}
	240.3	570 (pH 7, 20°C)	0.77 (pH 5) -0.46 (pH 7) -0.55 (pH 9)
	Melting point	V.p.	Density
	138°C	5.4 × 10 ⁻³ mPa (20°C)	1.41 (20°C)

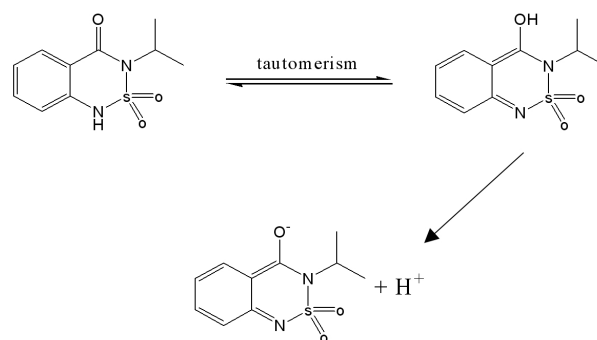
**6-Hydroxybentazon****8-Hydroxybentazon****N-methylbentazon****2-Aminobenzoic acid (Anthranilic Acid)****2-amino-N-isopropylbenzamide (AIBA)****Deisopropylbentazon****Fig. 1. Structures of metabolites of Bentazon.**

등이 있다.

본 논문은 Bentazon에 의한 토양환경오염에 대한 대책을 마련하기 위한 기초자료로 활용하기 위하여 Bentazon과 그 대사산물의 토양에서의 잔류, 이동, 흡착 기작 그리고 분해 과정과 같은 동태를 검토하였다.

Bentazon과 대사산물의 특성 토양 중에서 Bentazon은 분해되어 다양한 대사산물들을 생성하나(Fig. 1) Bentazon의 물에 대한 용해도가 570 mg L⁻¹이고 pKa 값이 3.3 (25°C) 이므로 (Tomlin, 2009) 토양내에서 유기물이나 점토광물에 흡착되는 양은 매우 낮다고 알려져 있다 (Abernathy and Wax, 1973). 그리고 Bentazon 대사산물들은 토양에서 토양 입자들과 추출 불가능한 형태의 conjugate 결합을 이루거나 CO₂로 무기화 된다. 대사산물 중 하나인 Anthranilic Acid는 Mol. W. 137.14, 끓는점 146~148°C, 비중 1.4의 분자적 특성을 가지고 무색 결정으로 승화성을 가진다 (Peter et al., 1999). 높은 압력 하에서 가열하면 CO₂와 Aniline으로 분해되며 동물의 생체 내에도 존재하는 화합물이다. 그러나 그 외의 Bentazon 대사산물들의 물리·화학적 특성에 대해서는 많이 알려진 바가 없다.

Bentazon의 분해 토양내에 존재하는 Bentazon은 미생

**Fig. 2. Molecular structure of Bentazon, keto-enol tautomerism (Peter et al., 1999) and dissociation equilibrium (Conchi and Francois, 2007).**

물에 의해 phenyl ring의 6번 또는 8번 위치에서 가수분해에 의해 8-Hydroxybentazon 또는 6-Hydroxybentazon이 생성되며 이 두 화합물은 모 화합물인 Bentazon에서 생성되는 속도보다 더욱 빠른 속도로 미생물에 의해 분해 또는 대사되기 때문에 검출하기 매우 어려운 것으로 알려져 있다 (Kim and Kim, 2009). 그리고 Bentazon은 2-amino-N-isopropyl-benzamide (AIBA), N-methylbentazon과 같은 화합물로도 분해되는데 AIBA는 2-Aminobenzoic acid (Anthranilic Acid)로 더욱 분해된다 (Laura et al., 2003). Fig. 3과 Fig. 4

에서 나타난 바와 같이, 6-Hydroxybentazon, 8-Hydroxybentazon, AIBA는 퀴논을 모체로 하는 분자와 결합하여 대사의 마지막 단계에서는 Bentazon의 대사산물들은 부식질 또는 fulvic acid와 같은 토양 구성 물질들과 추출 불가능 형태의 conjugated form을 형성하거나 CO₂와 같은 화합물로 무기화된다 (Huber and Otto, 1993). 또한 Huber and Otto (1993)는 Bentazon의 토양 중에서의 용탈을 측정하기 위한 lysimeter에서 용탈 실험에서, 0.5-1.5 kg의 Bentazon을 각기 다른 작물과 토양에 처리하고 1년 주기로 2년간 측정하였을

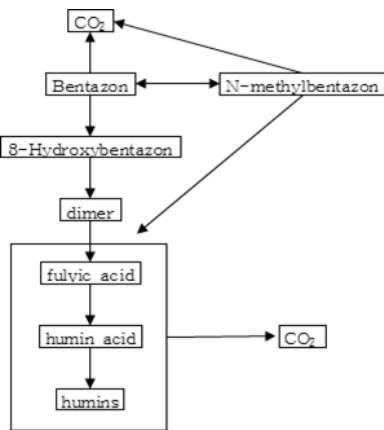


Fig. 3. Proposed model of transformation of bentazon and its metabolites in soil. The width of the arrows indicates the relative quantitative importance of the respective reaction path (Knauber et al., 2000).

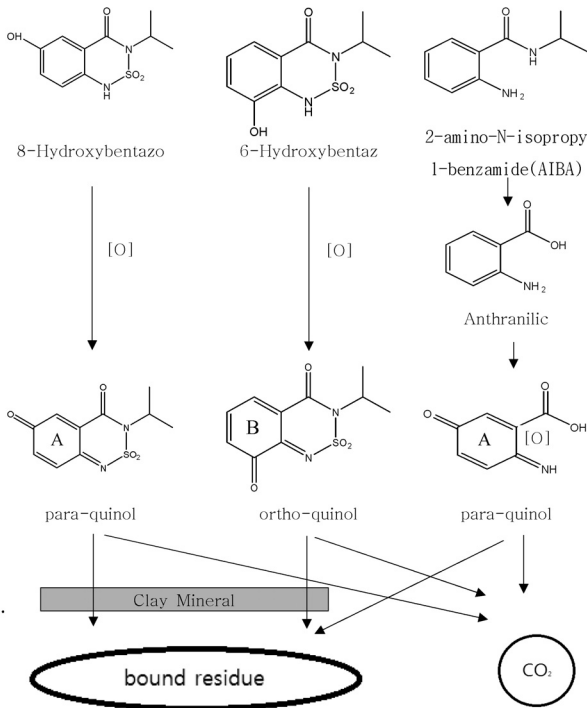


Fig. 4. Proposed metabolic pathway of metabolites of Bentazon in soil(Huber and Otto, 1994). (A = “para-quinold structural elements” B = “ortho-quinold structural elements”)

때 침출수와 lysimeter내 토양에서 Bentazon의 중간 대사체인 6-hydroxybentazon, 8-hydroxybentazon, 그리고 AIBA는 검출 되지 않았다고 한다. 이는 중간 대사산물들은 모두 토양 유기물과 결합하거나 다른 화합물을 전환된 것으로 추정하였다.

Bentazon의 무기화는 예를 들어 가루형태의 알팔파 (*Medicago sativa*)와 같은 탄소 기질의 첨가에 의해 방해받을 수도 있다고 알려져 있다. 그리고 산소의 부재 환경에서 Bentazon이 고정화되는 중요한 반응이 존재한다. 곰팡이 *Phanerochaete chrysosporium*는 8-hydroxybentazon을 이합체 유도체로 전환시킨다. 같은 이합체가 laccase의 반응에 의해서도 만들어진다. 이 이합체와 단합체 8-hydroxybentazon은 Bentazon으로부터 형성되는 결합형 잔류물 형성의 중요한 열쇠 대사반응이다. Bentazon 결합형 잔류물의 무기화는 느린 과정으로써 141일 동안 9.3%가 무기화된다고 하였다 (Knauber et al., 2000).

Wanger et al. (1996)은 Bentazon에 노출된 적이 없는 토양과, 각각 1~8년간 Bentazon이 처리 된 적이 있는 네 곳의 토양을 각각 경작토양과 비 경작토양으로 나누어 Bentazon의 분해 정도를 실험하였다. 토성은 Bentazon이 지난 6년간 사용되었던 토양은 silty clay loam이었고 나머지 네 곳의 토양은 모두 silt loam 이었다. 실험 결과, Bentazon에 노출된 적이 있는 경작토양과 비 경작토양에서 모두 ¹⁴CO₂로의 무기화가 적절한 속도로 진행됨을 알 수 있었다. Bentazon에 노출된 적이 있는 토양에서, 6일간 무기화된 Bentazon의 비율은 1~3%이었고 첫 15~24일 간의 배양 기간 동안 그대로 유지 되었다. Bentazon에 각각 7년, 1년간 노출된 적이 있는 토양에서 비경토양에서의 무기화 비율은 17.6%,

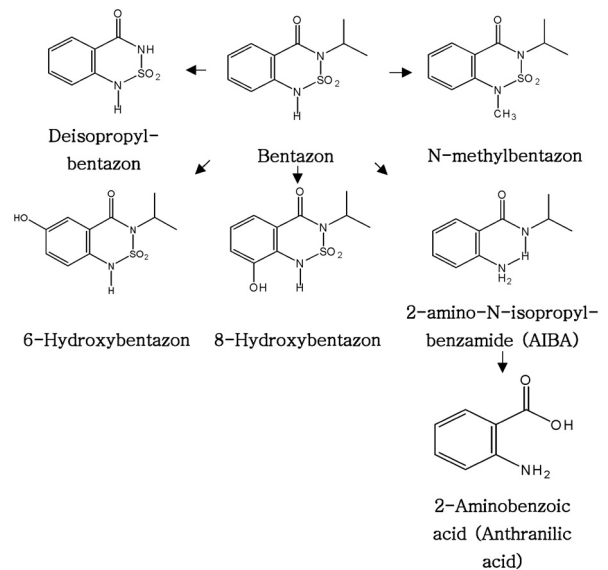


Fig. 5. Metabolic pathway of bentazon in soil as proposed by Huber and Otto (1994) and methylation of bentazon (Wanger et al, 1996, Kim and Kim, 2009).

15%로 경작 토양의 13.9%, 13%보다 높았다. 경작이 이루어지지 않은지 오래된 토양에서 식물체 잔류물로 유기물 함량이 높고 그로인해 미생물의 수가 증가하여 Bentazon 분해 속도를 높인다고 하였다. 반면에 6년간 Bentazon 처리된 적이 있는 토양에선 비경작토양의 유기물 함량 비율이 경작 토양보다 2.5배 정도 높음에도 불구하고 경작토양과 비경작토양 모두 비슷한 무기화 비율을 보였는데, 이는 경작토양의 낮은 토양 pH가 Bentazon 분해 미생물의 활성화에 더 좋은 조건을 만들기 때문이라고 하였다. 반면 Bentazon에 8년간 노출 경력이 있는 토양에서는 경작토양 토양에서의 Bentazon 무기화 비율이 더 높았는데 이는 비경작토양의 높은 유기물 함량은 metribuzin의 무기화를 저해시킨다는 실험결과와 비슷하다 (Locke and Harper, 1991; Kim et al., 1997).

동일 토양에서 Bentazon에 노출된 경력이 있는 토양과 노출된 적이 없는 토양을 비교했을 때, Bentazon 노출 경력이 있는 토양에서 경작토양과 비경작토양 모두에서 Bentazon 무기화 비율은 5~6배정도 노출 경력이 없는 토양보다 높았다고 하였다 (Locke and Harper, 1991). Bentazon에 노출된 경력이 있는 토양에서 Bentazon은 더욱 빠른 무기화 속도를 보였고 경작토양보다는 비경작토양에서 Bentazon의 분해가 더 잘 이루어진다고 하였다. 이는 토양 중 Bentazon의 분해는 비경작과 같은 토양 관리 환경에 의해 영향을 받는다는 것을 보여 주는 것이라고 하였다.

Esperanza et al. (1996)은 스페인 토양에서의 Bentazon의 용탈 실험을 하였는데, 유기물 함량이 높은 (24.5g kg⁻¹) 토양에서의 Bentazon 처리 후 20일간 측정 시 초기의 처리량과 토양의 Bentazon 잔류량이 큰 차이가 없었고 상대적으로 유기물 함량이 낮은 (10.8 g kg⁻¹)에서 Bentazon의 잔류량은 20일이 지난 후 초기 처리량보다 약 20% 정도가 줄었음을 확인하였고, Bentazon은 토양 유기물에 의해 분해대에서 보호를 받기 때문이라 하였다. 이 또한 토양의 높은 유기물 함량이 metribuzin의 무기화를 저해시킨다는 Locke and Harper, (1991)의 실험결과와 비슷한 결과임을 알 수 있다.

Huber and Otto (1993)는 토양에서 온도 범위 20~23°C에서 Bentazon의 반감기를 측정하였다. 실험실에서의 실험 결과 Bentazon의 평균 DT₅₀은 46일이었으며 측정된 반감기와 토양pH 그리고 수분 함량 사이에서 별다른 상관관계는 발견되지 않았다. 독일과 미국의 토양에서 평균 강수량이 762mm인 조건에서는 Bentazon의 DT₅₀은 12일이었고 독일토양에서 3월부터 12월까지 평균 토양 온도 12.4°C, 평균 강수량 543mm인 조건에서는 Bentazon의 DT₅₀은 14일로 측정되었다. 같은 기간 미국 토양에서 평균 토양 온도 15.7°C, 평균 강수량 981mm인 조건에서 DT₅₀은 11일이었고 DT₉₀은 44일이었다. 실험실과 field 실험에서 결과의 차이는 포장

의 경우 토양수분이 강우에 의해 일정치 않고 실험실에서는 일정한 토양수분함량을 유지한 것에 의해 발생한다고 하였다. 부분적으로 건조된 상층 토양조건이 미세한 토양 공극으로의 산소 공급을 증진시켜 미생물의 활성을 촉진시킴으로써 Bentazon의 분해가 더 잘 이루어 질수 있다는 것이라고 하였다.

Lee et al. (1993)은 토양 미생물에 의한 Bentazon의 분해를 알아보기 위하여 청원과 청구 지역에서 각각 논토양과 밭 토양을 채취하여 처리구 A인 논토양은 담수상태로, 처리구 B인 밭 토양은 최대용수량의 60%에 해당하는 양을 증류수를 가하고 Bentazon을 각각 200 ppm, 500 ppm 처리하여 23±1°C의 항온기내에서 각각 2, 4, 6개월 동안 배양하였다. 실험 결과, Bentazon 500 ppm을 처리하고 2개월간 배양한 청원지역 논토양에서는 소량의 6-Hydroxybentazon이 형성되었고 같은 토양에 Bentazon을 200 ppm 처리하고 6개월 동안 배양했을 때 1.27%의 6-Hydroxybentazon, 0.57%의 8-Hydroxybentazon 그리고 0.13%의 Anthranilic acid가 형성되었다고 하였다. 이 Bentazon은 호기적인 조건에서만 분해가 이루어진다고 한 것과는 달리 담수상태의 논에서도 분해가 이루어진 것으로 미루어보아 혐기적인 조건에서도 유사한 분해를 일으키는 미생물의 관여가 있을 것으로 생각할 수 있다고 하였다. 미생물의 분비 효소의 Bentazon 분해를 측정하기 위해, 4종의 공시토양 현탁액에 Bentazon을 배양, 분석하였는데 분해산물은 확인할 수 없었다고 한다. 그리고 Dehydrogenase 활성 수준을 실험에 사용한 두 지역의 논토양에서 측정하였을 때 청원지역 논토양에서 높은 Dehydrogenase 활성이 측정되었는데 Baruah and Mishra, (1984)의 Dehydrogenase의 활성이 높을 때 혐기성 미생물의 활성이 크다는 연구 결과에 의하면 청원지역 논토양에서 검출된 Bentazon의 분해에 관여한 인자 중 하나가 혐기성 미생물일 가능성이 있다고 하였다. 세균 14종과 곰팡이 8종에 대하여 bentazon 10 ppm을 처리하고 14일간 배양하였을 때 *Rhizopus stolonifer*만이 주 분해산물로 Anthranilic acid (4.6~31.6%) 그리고 소량의 6-Hydroxybentazon과 1.27%의 8-Hydroxybentazon을 형성하였다고 하였다.

Bentazon은 비생물적으로도 분해가 이루어지는데, 작물에 처리 후 토양과 작물 표면에 잔류해있는 Bentazon은 햇빛의 ultraviolet을 흡수하여 물의 표면과 같은 일반적인 환경조건에서도 광분해가 이루어질 수 있다고 하였다 (Huber and Otto, 1993).

Lee et al. (1987)은 Bentazon의 잔류물의 형성을 밝히는 실험을 하기 위해 benzene ring이 ¹⁴C로 표지된 ¹⁴C-Bentazon을 독일과 한국 토양에서 호기적 조건하에 각각 5.51 mg kg⁻¹과 25.05 mg kg⁻¹ 배양시켰고 실험 결과 무기화된 ¹⁴CO₂의 비율은 순서대로 0.6%와 0.2%로 측정되었다. 그리고 증류수로 추출하였을 때 적은 농도 5.51 mg kg⁻¹을 처

리 했을 때가 많은 용량인 25.05 mg kg⁻¹을 처리 하였을 때 보다 초기 배양 농도에 비교하였을 때, 더 높은 비율의 추출 불가능 형태의 잔류물이 형성 되었다 (Lee, et al., 1987a).

Bentazon과 대사산물의 토양 중 흡착과 용탈 Abernathy and Wax (1973)가 12개의 Illinois 토양에서 수행한 실험에 따르면 Bentazon은 중성 수용액 중에서 양극쪽으로 강한 움직임을 보이는 음이온성을 나타내었고, 토양 중의 양이온 교환 수지와 carboxymethylcellulose에 의해서는 흡착이 이루어지지 않고 음이온 교환자나 diethylaminoethylcellulose에 의해서는 거의 전부가 흡착되었다고 한다.

Grey et al. (1996)은 세 곳의 연안 평야 토양을 이용하여 soil-thin-layer 크로마토그래피 방법으로 Bentazon의 흡착 실험을 하였는데 Bentazon의 흡착은 pH와 농도에 의존적이었으며 조건에 따라 28~47%, 31~61%, 17~68%로 흡착 정도가 차이가 발생했다고 하였다. 첫 번째 loamy sand 토양에서는 농도와 관계없이 pH가 증가함에 따라 Bentazon의 흡착이 줄었고 이동성은 세 토양 중 가장 높았고 pH 의존적이지 않았으며, 두 번째 clay 토양에서는 pH가 증가할수록 흡착량은 줄고 이동성은 증가하였으며, 다른 loamy sand 토양에서는 pH가 증가할수록 흡착량과 이동성 둘 다 저하되었다고 하였다 (Kebelin et al., 2003).

Kim and Kim (2009)는 Bentazon과 그 대사산물들의 토양 흡착 양상 실험에서 Deisopropylbentazon을 제외한 다른 대사산물들의 토양 흡착량은 모 화합물인 Bentazon보다 많았고 특히 8-hydroxybentazon의 경우는 토양 중에서 대부분이 흡착되는 걸로 나타났다. 그리고 SPE 충전제를 이용하여 Bentazon과 대사산물들의 흡착 양상을 확인한 결과 Bentazon과 Deisopropylbentazon 그리고 8-hydroxybentazon은 NH₂와 anion exchange phase에 친화성이 큰 것으로 나타났고, N-methylbentazon의 경우는 C18에 큰 친화력을 보였으나 normal phase인 silica gel에는 상대적으로 다른 화합물보다 친화력이 낮은 것으로 나타났다. AIBA는 silica gel, carboxyl기 그리고 cation exchange phase에 강한 흡착을 보이고 NH₂와 anion exchange phase에는 친화력이 낮은 것으로 나타났다. 2-Aminobenzoic acid의 경우 pH 3.0에서 Carboxyl기, cation exchange phase에 많은 retention을 보이고 pH 7.0에서 NH₂, anion exchange phase에 큰 흡착량을 보였다.

Kim et al. (1997)은 *Polyporus pinsitus*에서 유래된 laccase의 존재 하에서, 다양한 부식질 단량체와 다양한 pH 조건에서 Bentazon의 변화를 실험 하였다. pH 3.0과 4.0에서 Bentazon은 완전히 변화되었지만 pH를 7.0으로 높임에 따라 반응 속도는 감소되었다. 곰팡이 *Polyporus pinsitus*에서 유래된 laccase의 존재 하에서, 카테콜은 가장 반응성이 큰 부식질 단량체임을 밝혔다. Bentazon과 카테콜은 laccase

가 존재 시 pH 4.0에서 완전히 다른 형태의 화합물로 30분 만에 전환된다. Bentazon의 반응성은 pH가 높아질수록 낮아졌지만, 카테콜의 양이 많을 때에는 높은 pH 조건에서도 Bentazon의 변형은 완전히 이루어 질 수 있다. Laccase의 존재 하에 부식산과 Bentazon이 배양될 때, Bentazon의 소실을 보여주는 두 기질의 반응이 관측되었다. Bentazon과 카테콜의 반응으로 생성된 두 대사산물을 TLC와 HPLC로 분리하여 질량 분석과 NMR 분석을 하였다. 한 화합물은 한 개의 Bentazon 분자와 한 개의 카테콜로 구성된 이합체였으며, 다른 화합물은 한 개의 카테콜 분자와 두 개의 Bentazon 분자로 구성 된 삼합체였다. 그리고 분석 결과, 카테콜은 Bentazon의 방향 고리의 탄소가 아닌, hetero고리의 양전하를 띠는 질소와 결합되어 있음을 알 수 있었다. 이 혼합은 o-quinone의 N로의 친전자성 첨가에 의해 일어난다.

Lee and Oh (1993)은 농약 잔류물의 토층을 통한 용탈에 의한 지하수오염 가능성과 토양층위별 분포상태를 구명하기 위하여 Soil Column에 ¹⁴C-Bentazon의 신생 (Fresh) 및 숙성 (Aged) 잔류물을 각각 처리하여 용탈 실험을 행하였고 결과는 Table 2와 같다. 이 결과는 토양 중 ¹⁴C-Bentazon의 이동성이 Clay 함량보다는 유기물함량에 의해 지연된다는 Abernathy and Wax (1973)의 연구 결과와 일치한다고 하였다. Bentazon은 숙성 잔류물을 토양에 처리하였을 때는 70% 이상 용탈되지 않았으며, 이것은 Bentazon이 숙성기간이 길어짐에 따라 숙성기간 중 토양 성분에 흡착 또는 결합되어 용탈되지 않는 것으로 보여 진다.

Kyung et al. (1998)은 토양의 물리화학적 특성에 따른 제초제 Bentazon의 용탈행적을 구명하기 위하여 3종의 토양을 soil column에 충전 후 ¹⁴C-Bentazon을 처리한 후 벼 (*Oryza sativa* L.)를 9주간 관행 법에 따라 재배 하였다. 토양의 물리 화학적 특성과 관계없이 벼를 재배하지 않은 경우 용탈된 ¹⁴C의 양은 약 91~92%였고 벼를 재배한 경우는 21~50%으로 용탈량이 현저히 감소하였다고 한다. 토양 pH가 높고 유기물 함량이 낮은 토양에서 더 많은 양이 용탈되었다고 하였다. 무기화 된 양은 약 0.2% 미만으로 매우 적었으며 유기물 함량이 높은 토양에서는 뿌리를 통한 지상부

Table 2. Freundlich isotherm parameters for bentazon and its metabolites on soil (Kim and Kim, 2009).

Chemicals	K _f	1/n	R ²
Bentazon	0.55	0.74	0.96
Deisopropylbentazon	0.32	0.58	0.98
N-methylbentazon	3.3	0.82	0.99
AIBA	1.2	1.1	0.96
2-Aminobenzoic acid	8.7	0.15	0.95
8-Hydroxybentazon	316.5	0.53	0.94

K_f = Freundlich constant (L/kg), 1/n = Freundlich constant for adsorption, R² = regression coefficient.

Table 3. Leaching behaviour of the chemicals in soil column. Radioactivity applied = 100% (Lee et al., 1993).

Chemical	Residue type	Soil segment from top (cm)			Percolate Fraction			Recovery (%)
		0-10	10-20	20-30	I	II	III	
Bentazon	Fresh	3.17	-	-	95.70	5.58	0.45	104.90
	3-months-aged	72.53	3.55	0.83	14.74	6.87	2.22	100.74
	6-months-aged	75.49	5.57	1.49	8.02	5.62	1.88	98.07

Fraction I, II, and III: Leachates collected in the 1st, 2nd and 3rd month, respectively

Table 4. Laboratory Soil Column Leaching Experiments (Huber and Otto, 1993)

Application Rate (kg/ha)	Formulation	Soil Type	% Bentazon in percolate	Factor A, B or C/A
(a) Leaching without aging, "fast irrigation" 200mm/2d				
1.04	BAS 463 00 H	2.1 ¹	58.1	
2.28	BAS 494 01 H	2.1	82.8	
1.5	BAS 510 00 H	2.1	93.7	
1.0	BAS 474 00 H	2.1	95.0	
1.0	BAS 439 00 H	2.1	97.0	
1.0	BAS 439 00 H	2.1	97.4	
1.92	BAS 351 00 H	2.1	99.0	
1.04	BAS 358 00 H	2.1	100.0	
1.04	BAS 358 00 H	2.1	100.0	
		Average:	A = 91.4	1.0
(b) Leaching without aging, "fast irrigation" 200 mm/2d				
1.04	BAS 358 00 H	2.1	50.0	
1.92	BAS 351 07 H	2.1	42.6	
		Average:	B = 46.3	0.5
(c) Leaching without aging, "slow irrigation" 500 mm/9d				
1.0	14C-Bentazon	loamy sand ² , USA	C = 18	0.2

¹Standard soil. ²Field soil.

로의 이행율이 적었다. 토양 bound residue의 양은 벼를 재배하고 유기물 함량이 높은 토양에서 증가하였다고 한다.

Huber and Otto (1993)은 Bentazon의 높은 용해도와 토양 유기물질과의 낮은 흡착성 때문에 많은 양의 Bentazon이 침출 될 것이라 예상했다. 실험 토양에서 Bentazon을 처리한 직후와 30일간의 배양기를 거친 뒤 관개를 하여 용탈된 양을 측정했을 때, 배양기간을 거친 토양에서의 Bentazon 침출량은 처리 직후 곧바로 관개를 하였을 때 보다 현저히 적은 양이 용탈되었음을 보였다 (Table 3).

그리고 Huber and Otto (1993)는 포장에서 Lysimeter를 이용하여 용출량을 조사한 결과 Bentazon 0.5-1.5 kg 처리 시 평균 침출량은 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ 정도였으며 반면 처리된 Bentazon의 50% 이상이 CO₂로 무기화 되었으며 또한 토양내에서 용탈되기전 부식질로 전환된다고 보고하였다.

Acknowledgement

This research is funded by the Daejeon Environmental

Technology Development Center under the Research Development Program (Yr, 2011) and the authors would like to acknowledge for the assistance.

결 론

Bentazon은 환경 중에서 광 또는 호기적 조건에서 미생물에 의해 분해가 잘 이루어지고 담수 상태의 논과 같은 환경에서도 미생물에 의해 분해가 이루어진다. 방향족 구조에서 6, 8번 탄소에서 hydroxylation을 시작으로 6-Hydroxy-bentazon, 8-Hydroxybentazon, 2-amino-N-isopropylbenzamide (AIBA), N-methyl-bentazon, 2-aminobenzoic acid (Anthranilic acid), Deisopropyl-bentazon 등의 대사산물들을 형성하고 이들 대사산물들은 토양 유기물과 추출 불가능 형태의 conjugate 결합을 형성하고 CO₂로 무기화 된다. Bentazon의 대사 산물로의 분해는 pH, 토양 유기물 함량, 토양의 Bentazon에 대한 노출 전력, 경작 환경 등의 조건에 영향을 받으며 일반적으로 토양 유기물의 함량이 낮고 Bentazon

노출 전력이 있으며 비 경작 토양에서 Bentazon의 분해율이 높았다. Bentazon의 대사산물들의 이동성과 흡착성 또한 pH와 토양 유기물 함량의 영향을 크게 받는데 pH가 높을수록 Bentazon 대사산물들의 토양 유기물과의 결합량이 줄어들고 토양 유기물의 함량이 높고 토양에서 머무는 기간이 길수록 흡착량은 증가하였다. Bentazon은 지하로 용출되어 지하수 등에 유입되기 전에 식물의 근권에서 분해되거나 토양 유기물과 결합을 이루므로 그 용탈량은 매우 적기 때문에 수질 오염 등의 위험성은 없는 것으로 나타났다. pH, 토양 유기물 함량, 토양 수분, 경작 환경 등의 요인이 Bentazon의 토양내 동태를 결정할 것으로 판단한다.

인 용 문 헌

- Abernathy, J.R. and L.M. Wax. 1973. Bentazon Mobility and Adsorption in Twelve Illinois Soils. *Weed. Sci.* 21(3):224-227.
- Baruah, M. and R.R. Mishra, 1984. Dehydrogenase and urease activities in rice-field soils. *Soil Biol. Biochem.*
- Crowley, D.E., E. Luepromchai, and A. Singer. 2001. Metabolism of xenobiotics in the rhizosphere. pp. 333-352 in J. C. Hall, R. E. Hoagland, and R. M. Zablotowicz, eds. *Pesticide Biotransformation in Plants and Microorganisms: Similarities and Divergences*. ACS.
- Esperana, R., S.R. Fransisco, P. Aranzazu, C. Clara, and D. Gonzalo. 1996. Bentazone Leaching in Spanish Soils. *Pestic. Sci.* 47:7-15.
- Hatzios, K.K. 1991. Biotransformations of herbicides in higher plants. Pages 141-185 in R. Grover and A. J. Cessna, eds. *Environmental Chemistry of Herbicides*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Huber, R. and Otto, S. 1994. Environmental behavior of bentazon herbicide. *Rev. Environ. Comtam. Toxicol.* 137. p. 111-134. Springer-Verlag. New York.
- Keblin, L., Weiping, L., Dongmei, X., and Lee, S.J. 2003. Influence of organic matter and pH on bentazone sorption in soils. *J. Agric. Food. Chem.* 51:5362-5366.
- Kim, J.E., E. Fernandes, and J.M. Bollag, 1997. Enzymatic coupling of the herbicide bentazon with humus monomers and characterization of reaction products. *Environ. Sci. Technol.* 31:2392-2398.
- Kim, J.S. and J.E. Kim. 2009. Adsorption Pattern of the Herbicide, Bentazon and Its Metabolites on Soil. *Korean J. Environ. Agric.* 28:274-280.
- Knauber, W.R., Krotzky, A.J., and Schink, B. 2000. Microbial metabolism and further fate of bentazon in soil. *Environ. Sci. Technol.* 34:598-603.
- Kyung, K.S., K.S. Oh, K.C. An, J.W. Kwon, and J.K. Lee. 1998. Leaching behavior of the herbicide bentazon in soil column. *Korean J. Pesti. Sci.* 2(1):59-64.
- Laura, L.V.E., Robert, E.H., Robert, M.Z., and J. C.H. 2003. Pesticide metabolism in plants and microorganisms. *Weed Sci.* 51:472-495.
- Lee, J.K. and K.S. Oh. 1993. Leaching behavior of the residues of carbofuran, bentazon, and TCAB in soil. *Korean J. Environ. Agric.* 12(1):9-17.
- Lee, J.K., K.R. Cho, K.S. Oh, and K.S. Kyung. 1993. Degradation of the herbicide bentazon by soil microorganism. *Korean J. Environ. Agric.* 12(2):121-128.
- Lee, J.K., F. Fuhr, and W. Mittelstaedt. 1987. Bioavailability of bentazon residues in a German and Korean agricultural soil. *Korean J. Environ. Agric.* 6(2):2022-2030.
- Lee, J.K., F. Fuhr, and W. Mittelstaedt. 1987. Formation of bentazon in a German and Korean Agricultural Soil. *Korean J. Environ. Agric.* 6(1):1017-1024.
- Peter, K., C. Volhardt, and N.E. Schore, 1999. *Organic Chemistry: Structure and Function* (6th ed.). Freeman. New York.
- Pimental, D. and L. Levitan. 1986. Pesticides: amounts applied and amounts reaching pests. *Biosciences* 36:86-91.
- Tomlin, C.D.S. 2009. *A World Compendium The Pesticide Manual* (15th ed.). p. 92-94. BCPC, 7 Omni Business Centre, Omega Park, Alton, Hampshire, GU34 2QD, UK.
- Wanger, S.C., R.M. Zablotowicz, L.A. Gaston, M.A. Locke, and J. Kinsella, 1996. Bentazon degradation in soil: Influence of tillage and history of bentazon application. *J. Agric. Food Chem.* 44:1593-1598.