한국농약과학회지 제2권 제2호(1998)
The Korean Journal of Pesticide Science
Vol. 2, No. 2, pp.59~67(1998)

토양 column중 침투성 살충제 carbofuran과 제초제 pretilachlor의 용탈

이재구* · 경기성[1] · 정인상 · 안기창 · 권정욱

충북대학교 농과대학 농화학과, [1]농업과학기술원 작물보호부 농약개발과

요약 : 토양중 침투성 살충제 carbofuran과 제초제 pretilachlor의 용탈행적을 구명하기 위하여 물리화학적 성질이 상이한 2종의 논토양으로 충전된 토양 column (내경 5 cm × 길이 30 cm)에 ^{14}C-표지 화합물을 각각 처리한 후 벼 (*Oryza sativa* L.)를 생육시키면서 벼를 심지 않은 경우를 대조구로 하여 8주 동안 주당 95.2 ml씩 용탈시켰다. Carbofuran의 경우 토양 column에서 용탈된 ^{14}C 방사능의 양은 벼를 재배하지 않은 토양 A와 B에서 각각 총처리 방사능의 74.8와 92.3%였으며, 벼를 재배한 토양에서는 각각 45.1%와 69.7%였다. 반면에 pretilachlor의 경우 벼를 재배한 토양 column에서는 각각 총처리 방사능의 2.4%와 5.0%가 용탈되었으며, 벼를 재배한 경우는 각각 3.1%와 8.2%가 용탈되었다. 토양에 처리한 [^{14}C]화합물 모두 벼의 생육유무에 관계없이 양이온치환용량, 유기물 및 점토의 함량이 적은 토양 B에서 ^{14}C 방사능의 용탈이 증가되었다. 토양 column중 carbofuran의 이동성은 매우 높은 반면에 pretilachlor는 매우 낮았으며, 이는 그들의 토양흡착과 수용성에 기인된 것으로 판단된다. (1998년 6월 12일 접수, 1998년 7월 30일 수리)

Key words : carbofuran, pretilachlor, soil column, leaching, bioavailability, radioactivity.

서 론

농약의 토양중 용탈 특성은 농약의 환경중 행적을 평가함에 있어 필수 불가결한 요소중의 하나이다(US EPA Guideline, 1998). 농약이 토층을 통과하여 지하수에 잔류허용치 이상으로 존재한다면 이를 이용하여 생산된 농축산물의 안전성 문제와 이를 식수로 사용하는 인간의 건강이 위협받게 된다는 점에서 논란의 대상이 될 수 있다. 농약으로 인한 지하수의 오염은 대상 농약의 토양중 이동성과 지하수의 위치에 의하여 영향을 받을 것이다. 즉 토양중 이동성이 크고 지하수면이 토양표면으로부터 가까울수록 농약에 의한 지하수의 오염가능성은 보다 높을 것이다(Yen 등, 1997).

토양중 농약의 이동성 및 용탈성을 추정하기 위해서는 토양 박층크로마토그래피(soil TLC), 토양 column 및 lysimeter를 이용하는 방법이 있으나 이중 토양 TLC 방법은 토양에서의 이동성을 단편적으로 나타낼 뿐 작물 생육조건에서의 농약의 이동과 용탈의 전반적인 양상을 추정하기에 적절치 못한 단점이 있다. 한편 ^{14}C 방사성 추적자에 의하여 실제 환경과 유사한 lysimeter를 이용하여 농약의 이동성과 용탈성을 구명하는 것은 가장 합리적인 방법이겠지만 많은 양의 방사성 동위원소와 특수한 시설의 요구 및 사용 후 폐기물 처리 등의 어려움 때문에 보다 간편하고 표준화된 soil column(BBA, 1986)을 이용하는 것이 보편화되고 있는 실정이다.

Carbofuran은 접촉독성과 침투성이 있는 carbamate계 살충제로서 우리 나라에서는 1975년 이래 벼 재배지의 벼멸구, 끝동매미충, 이화명나방과 각종 채소와 토양해충의 방제에 광범위하게 사용되고 있다. 벼 재배 lysimeter에서의 carbofuran의 행적(Lee 등, 1994) 및 토양중 벼에 의한 carbofuran 잔류물의 흡수 및 토양중 분해(Lee 등, 1991) 그리고 토양 column중 용탈(이와 오, 1993)을 연구한 바가 있으며, 토양 column에서의 용탈 및 이동성은 lysimeter에서의 용탈보다 훨씬 용이하였으며, 이는 인위적으로 충전된 토양의 물리적인 성질, water flow path 및 column 규모에서 오는 요인이라고 판단하였다. Carbofuran에 의한 지하수의 오염가능성에 대하여 Yen 등(1997)은 지역적인 기상에 의한 지하수의 오염 가능성에 관하여 보고하였으며, 이는 토양의 물리화학적인 특성, 강우량 및 온도에서 기인된 것으로 판단된

* 연락저자

Table 1. Physico-chemical properties of the soils used for the leaching experiment with soil columns

Soil	pH (H_2O, 1:5)	CEC mmol(+)/kg soil	Organic matter (%)	Particle size distribution(%)			Texture
				Clay	Silt	Sand	
A	5.9	106	3.3	21.4	52.6	26.0	Silt loam
B	5.3	71	1.3	12.7	37.1	50.2	Loam

다. 미국의 옥수수 재배지에서 광범위하게 사용된 carbofuran의 토양흡착은 비교적 약하게 흡착되는 것으로 보고되었다(Felsot 등, 1982; Gorder 등, 1982). Getzin(1973)은 carbofuran의 토양중 이동성은 사토, 미사질 양토, 미사질 식토 및 미사질 식양토 등의 광질토양에서 비교적 높았으나 흑니토(유기물함량, 40%)와 같이 유기물 함량이 높은 토양에서의 이동은 매우 느렸고, OHS사(1991)의 보고에서는 뉴욕과 위스콘신의 사토에 위치한 지하수 대수층에서의 carbofuran이 1~5 ppb의 아주 낮은 수준으로 검출되었다고 했으며, 또한 Lee 등(1994)의 벼 재배중 lysimeter에서 용탈된 carbofuran equivalent의 평균 잔류량은 약 1 ppb 이하로서 그와 유사한 결과를 보였다고 하였다. 한편 pretilachlor는 chloroacetamide계의 제초제로서 종자의 발아 및 발아된 종자의 발육을 저해하고 벼의 이앙기에 피, 방동산이, 물달개비, 사마귀풀 등의 1년생 잡초의 방제에 유효한 수도용 발아전 토양 처리형 제초제이다. 이 약제의 토양중 용탈에 관한 연구는 담수상태에서 2일간 용탈시킨 pretilachlor의 토양중 이동에 관한 마 등(1987)의 연구 보고가 있으며, Mojašević과 Helling (1995)은 토양 TLC 판에서 7가지 농약(carbofuran, metribuzin, atrazine, cyanazine, ethoprop, alachlor 및 metolachlor)의 상대적인 이동성을 연구하여 이들 중 carbofuran의 이동성이 가장 크고 pretilachlor와 유사한 chloroacetamide계인 alachlor와 metolachlor가 가장 낮았음을 보고한 바 있다. 본 연구의 목적은 ^{14}C 추적자법을 이용하여 물리화학적 특성이 상이한 2종의 우리 나라 논토양중 벼 재배여부에 따른 침투성 살충제 carbofuran과 제초제 pretilachlor의 토양 column중 용탈 행적을 구명함으로서 농약에 의한 지하수의 오염가능성 평가를 위한 기초자료를 얻고자 함에 있다.

재료 및 방법

시험 토양 및 약제

충북 청주시 인근의 논에서 물리화학적 성질이 서로 상이한 2종의 토양을 채취하여 음건하고 2 mm 체를 통과시켜 시험 토양으로 사용하였으며, 그 물리화학적 특성은 표 1에서 보는 바와 같다.

실험에 사용된 [^{14}C] carbofuran (3 - 탄소 표지, 비방사능 3.48 MBq/mg, 순도 99.5 % 이상)과 비표지 carbofuran (순도 99.3% 이상)은 국제원자력기구 (IAEA) 로부터, [^{14}C] pretilachlor (benzene환 균일 표지, 비방사능 1.42 MBq/mg, 순도 95% 이상)와 비표지 pretilachlor (순도 99.5% 이상)는 CIBA - GEIGY로부터 각각 분양받아 사용하였다.

용탈 시험

토양 column을 이용한 용탈 시험을 위하여 Pyrex glass column (내경 5 cm×길이 34 cm)의 밑부분을 유리솜으로 막고 유리 column을 진동시키면서 토양의 높이가 30 cm (음건토양 약 600 g)되도록 충전시켰다. 시험약제의 처리를 위하여 상부로 부터 약 40 g의 토양을 덜어 낸 후 column 끝을 물에 담가 모세관력에 의하여 토양을 포화시켰으며, 이 토양 column에 파종 후 37일간 생육한 추청벼 (*Oryza sativa* cv. Akibare) 세 주를 이앙하고 담수 상태에서 3 일 경과 후 앞에서 덜어낸 40 g의 토양에 전체 농도가 5 ppm이 되도록 표지화합물과 비표지화합물을 소량의 methanol에 용해하여 가하고 용매를 완전히 날려 보낸 다음 이를 column의 상부에 처리하고 수심 3 cm로 담수하였다.

대조구로서 벼를 재배하지 않은 시험구를 두었으며, 각 시험구는 2반복으로 하였다. 용탈수는 1989~1992년 동안의 청주 지역 6, 7월의 평균 강우량인 208 mm에 해당하는 총 761.6 ml를 8주 동안 매일 13.6 ml씩 용탈시켜 1주일 간격으로 모았다.

토양에 처리한 ^{14}C-표지 carbofuran과 pretilachlor의 양은 각각 11.5와 12.1 kBq이었다. 한편 시험 기간중 토양 column에 대한 일광과 온도의 영향을 방지하기 위하여 column의 외부를 단열 처리하였다.

용탈수, 토양 및 식물체 시료의 방사능 계측

매일 수거하여 1주 간격으로 모은 용탈수 5 ml와 15 ml의 Aquasol cocktail (DU PONT, NEN Research Products, U.S.A.)을 균일하게 섞고 암소에서 24시간 안정시킨 후 액체섬광계수기 (LSC, Philips, PW 4700)로 그 방사능을 계측하였다.

용탈실험이 끝난 토양 column으로부터 물을 제거하고 지상부의 벼를 베어낸 후 -30℃에서 냉동시킨 column속의 토양을 표층으로부터 5 cm 간격으로 절단하였다. 이 토양 절편으로부터 벼 뿌리를 제거한 후 음건하고 마쇄한 토양 약 0.3 g을 Biological oxidizer (R. J. Harvey Instrument Corporation, New Jersey, U.S.A.)로 연소시켜 LSC로 토양중 방사능을 계측하였다. 이 때 Biological oxidizer의 조건은 산소와 질소의 유속이 각각 300 ml/min., Catalyst zone과 Combustion zone의 온도는 각각 700℃와 900℃이었으며, 연소시간은 4분으로 하였다.

용탈실험 후 [^{14}C]carbofuran과 [^{14}C]pretilachlor의 벼에 의한 흡수이행율을 측정하기 위하여 지상부와 뿌리로 나누어 수확한 벼를 동결건조하고 마쇄한 후 각 부위별 시료 약 0.2 g 씩을 Biological oxidizer로 연소하여 LSC로 방사능을 계측하였다.

토양의 추출

8주간의 용탈 실험 후 토양중 [^{14}C] carbofuran과 [^{14}C] pretilachlor 및 그 대사산물의 용매에 의한 추출율과 추출이 불가능한 결합잔류물(non-extractable bound residue)의 양을 알아 보기 위하여 방사능이 가장 많이 분포하는 음건 토양 절편 (0~5 cm) 50 g에 methanol 100 ml를 넣고 3시간 진탕한 후 13,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 추출액의 방사능이 background 수준이 될 때까지 반복추출하였다.

용탈수와 토양 추출액 방사능의 수상과 유기상간 분배

용탈수중에 [^{14}C]carbofuran과 [^{14}C]pretilachlor의 극성 대사산물이 어느 정도 함유되어 있는지를 구명하기 위하여 용탈수를 분획 I (1~4주의 용탈수)과 분획 II (5~8주의 용탈수)로 구분하고 각 분획으로부터 각각 200 ml 씩 취하여 감압농축하고 소량의 acetone에 다시 녹여 15 ml 마개달린 시험관에 옮긴 후 질소 기류중에서 유기용매를 휘발시켰다. 여기에 증류수 5 ml와 dichloromethane 5 ml를 넣은 다음 격렬히 진탕하여 액액분배한 후 dichloromethane층과 물층에서 각각 2 ml씩을 vial에 취해 수상(aqueous phase)은 Aquasol로, 유기상(organic phase)은 용매를 휘발시킨 후 toluene cocktail (PPO 4 g + POPOP 0.5 g/L toluene)을 각각 사용하여 잘 섞은 다음 LSC로 그 방사능을 계측하였다.

또한 토양에 처리한 시험약제들이 극성 대사산물로 변한 정도를 알아보기 위하여 methanol 토양추출액 10 ml를 취하여 용매를 완전히 휘발시키고 5 ml의 증류수를 가하여 균일하게 섞은 다음 5 ml의 dichloromethane을 넣고 격렬하게 진탕하고 정치시킨 후 수상과 유기상 (dichloromethane)에서 각각 2 ml씩을 vial에 취해 수상은 Aquasol로 그리고 유기상은 용매를 휘발시킨 후 toluene cocktail을 사용하여 그 방사능을 계측하였다.

결과 및 고찰

벼 재배 여부에 따른 용탈 특성

8주간의 시험 기간중 soil column에 처리한 [^{14}C]carbofuran의 용탈량은 표 2에서 보는 바와 같이 벼를 재배하지 않은 처리구에서는 총처리 방사능의 약 74.8 (토양 A)과 92.3%(토양 B)로서 두 시험토양에서 높은 용탈율을 나타내었다. 이러한 결과는 carbofuran을 숙성(aging)시키지 않은 처리구에서 총 방사능의 91.6%가 용탈되었다는 이와 오 (1993)의 연구결과와 유사하였으나 이 시험과의 용탈량 차이는 시험 토양의 특성 때문인 것으로 보인다. 반면에 벼를 재배한 처리구에서의 용탈량은 토양 A와 토양 B로부터 각각 총 처리 방사능의 약 45.1과 69.7%로서 벼를 재배하지 않은 처리구에 비하여 토양 A와 토양 B에서 각각 약 1.7과 1.3배 감소하였다. 이는 토양성분에 흡착이 적고 침투이행성이 큰 carbofuran이 벼에 의하여 토양 A와 토양 B로 부터 각각 총처리방사능의 12.8과 8.9%가 흡수 이행되어 상대적으로 용탈량이 감소한 것으로 보인다.

벼를 재배하지 않은 토양 column에 처리한 [^{14}C] pretilachlor의 용탈량은 토양 A와 토양 B에서 각각 총처리 방사능의 약 2.4와 5.0%로서 두 토양에서 모두 낮은 용탈율을 보였다. 벼를 재배한 경우 용탈량은 토양 A와 토양 B에서 각각 총처리량의 3.1과 8.2%로서 벼를 재배

Table 2. Behaviour of [^{14}C]chemicals treated onto soil columns with and without rice plants during the period of 8 weeks of the experiment. ^{14}C-Radioactivity applied = 100 %

Chemical	Soil	Rice plant	^{14}C-Radioactivity(%) in				Recovery (%)
			Leachate	Soil	Shoot	Root	
Carbofuran	A	No	74.8	30.1	-	-	104.9
		Yes	45.1	19.4	3.2	9.6	77.3
	B	No	92.3	11.4	-	-	103.7
		Yes	69.7	11.4	1.2	7.7	90.0
Pretilachlor	A	No	2.4	95.6	-	-	98.0
		Yes	3.1	90.5	1.3	1.7	96.6
	B	No	5.0	90.8	-	-	95.8
		Yes	8.2	83.9	1.7	2.5	96.3

하지 않은 경우보다 각각 약 1.3과 1.7배 증가하였다.

Enrichment technique을 이용하여 *Alcaligenes faecalis* 등을 비롯한 수종의 기지 미생물과 공단 폐수처리장의 활성 sludge로부터 분리한 분리균에 의한 pretilachlor의 분해시험 결과 미생물의 대사작용에 의해 reductive dechlorination된 대사산물이 형성되었으나 극성 대사산물과 같이 분해가 더 진행된 대사산물이 검출되지 않았다는 이와 경(1994)의 보고를 근거로 할 때 이 시험에서 벼를 재배한 경우에 용탈량이 더 많은 것은 벼의 근권과 그 주변에 서식하는 미생물과의 상호작용 즉 근권효과(rhizosphere effects, Nicholas 등, 1965; Kimura 등, 1977; Anderson 등, 1994)로 인하여 토양중 pretilachlor가 어느 정도 극성 대사산물로 변환되었을 가능성이 있고 토양에 흡착된 pretilachlor 및 그 대사산물의 유리가 촉진되어 용탈을 증가시킨 것으로 보인다.

토양의 물리화학적 성질에 따른 용탈 특성

농약의 토양중 용탈은 화학물질의 물에 대한 용해도(Von Blasel과 Moreale, 1974)뿐만 아니라 토양흡착 능력(LeBaron 등, 1988)에 달려있다는 보고가 있다. 즉 이와 권(1998)의 연구에서 이 시험과 동일한 규격의 토양 column에 [^{14}C]paraquat를 처리하고 4개월간의 용탈시험 결과 벼의 생육유무와 무관하게 총처리 방사능의 약 0.5% 이하만이 용탈되었으며, 이는 제초제 paraquat의 수용성(약 700 g/l, 20℃)에도 불구하고 토양에 대한 흡착력(20~3000 mg/kg soil)이 크기 때문(BCPC, 1997)이라고 하였다.

또한 안(1996)은 제초제 quinclorac의 토양 column 실험 결과 물에 대한 용해도(0.065 mg/kg, pH 7, 20℃; BCPC, 1997)는 매우 낮지만 토양에 느슨하게 결합(Kd=0.05~0.52)되어 있기 때문에 담수상태에서는 water flow path에 의하여 쉽게 용탈되어 17주 동안에 총처리량의 81%가 용탈되었다고 하였다. 이 시험에 사용된 carbofuran 역시 물에 대한 높은 용해도(310 mg/l, 20℃; BCPC, 1997)와 K_{oc}가 10~36(FMC, 1989)인 낮은 토양흡착계수로 인하여 토양중 용탈이 용이했던 것으로 보인다.

또한 농약의 토양 흡착은 토양의 물리화학적 특성중 유기물 함량과 양이온 치환용량과 밀접한 관계가 있으므로(LeBaron 등, 1988) 이 시험에 사용된 2종의 시험토양중 유기물과 점토 함량 및 양이온 치환용량이 낮은 토양 B에서 벼의 재배와 관계없이 carbofuran의 용탈이 증가하였다. 반면에 물에 대한 용해도가 낮고 비교적 토양흡착이 잘 되는 pretilachlor는 carbofuran에 비하여 용탈량이 상당히 적었으며, carbofuran의 경우와 마찬가지로 유기물 함량과 양이온치환용량이 적은 토양 B에서 용탈량이 더 많았다.

경시적 용탈행적

토양 column에 처리한 carbofuran의 경시적 용탈 경향은 그림 1에서 보는 바와 같이 유기물 함량과 CEC가 높은 토양 A에서 총용탈량이 적고 용탈속도도 느렸으며, 용탈 속도에 있어서도 토양 B의 경우는 약제 처리 2주 후부터 용탈량이 증가한 반면 토양 A는 처리 4주 후부터 증가하는 경향이었다. 또한 carbofuran 처리 6주 이후의 용탈 경향은 토양 B의 경우 벼의 재배여부와 관계없이 용탈곡선의 기울기가 완만한 것으로 보아 이미 용탈이

어느 정도 진행된 것으로 보이나 유기물 함량과 CEC가 큰 토양 A의 경우는 처리 8주 후까지도 그 기울기가 높은 것으로 보아 용탈이 진행되고 있음을 알 수 있었다.

Pretilachlor의 경시적 용탈 경향은 그림 2에서 보는 바와 같이 carbofuran에 비하여 용탈량은 매우 낮지만 처리 8주까지도 용탈곡선의 기울기가 높은 경향을 보여 매우 낮은 속도로 토층을 이동하고 있음을 나타내었다.

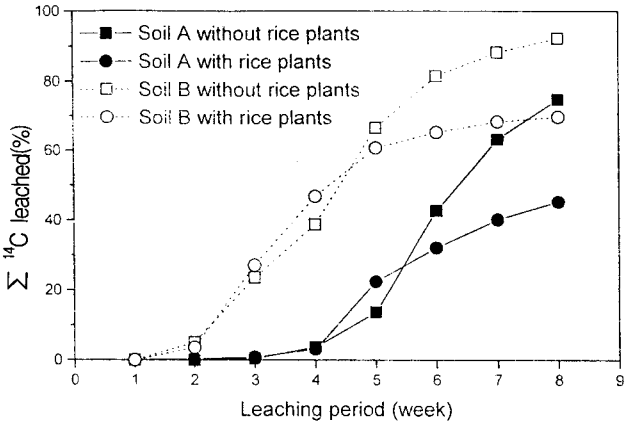

Fig. 1. Amounts of ^{14}C-radioactivity leached from the soil columns treated with [^{14}C]carbofuran in the absence and presence of rice plants during the period of 8 weeks.

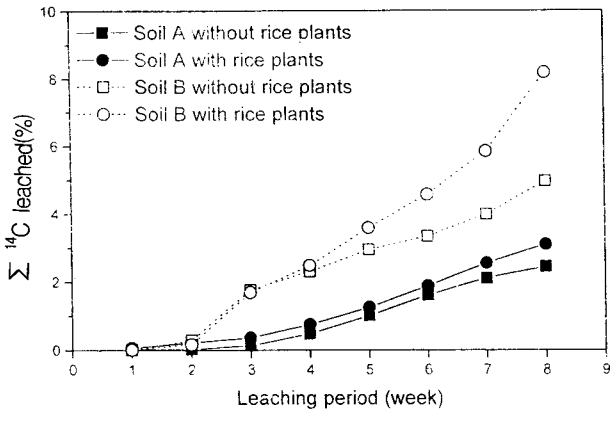

Fig. 2. Amounts of ^{14}C-radioactivity leached from the soil columns treated with [^{14}C]pretilachlor in the absence and presence of rice plants during the period of 8 weeks.

벼에 의한 흡수 이행

용탈시험 기간중 ^{14}C 화합물의 벼에 의한 이용도(bioavailability)는 표 2에서 보는 바와 같이 침투성이 큰 carbofuran은 지상부로 이행된 양이 지하부인 뿌리에 잔류된 양보다 약 3~6배 높아 Lee 등(1991)의 연구결과와 비슷한 경향을 보였다. 토양 B에서 보다 용탈이 적은 토양 A에서 더 많은 양의 ^{14}C가 벼에 흡수 이행되었으며, 토양 B에서 벼에 의한 carbofuran의 흡수이행율이 낮은 것은 carbofuran 및 그 대사산물이 토양의 물리화학적 특성에 의하여 토양 A에서 보다 쉽게 용탈되었기 때문에 벼의 흡수이행이 상대적으로 적게 일어난 것으로 보인다.

반면에 pretilachlor를 처리한 토양 column에서 작물에 의한 흡수 이행은 carbofuran에 비하여 낮았고 특히 유기물 함량과 CEC가 낮은 토양 B에서 벼에 의한 흡수이행이 많아 carbofuran과 상반된 경향을 보였다.

토양 column중 이동 특성

용탈 시험 후 ^{14}C 화합물과 그 분해산물의 토층별 분포를 살펴보면 표 3에서 보는 바와 같이 두 시험 약제 모두 토양 column의 표층으로부터 토심 5 cm 부위에 가장 많은 방사능 분포를 보였다.

총처리 방사능의 약 11.4~30.1%가 토양에 분포한 carbofuran의 경우는 토양 B에서 시험기간 동안 상당량의 방사능이 토층을 통하여 용탈되어 토양에 잔류한 방사능의 분포가 낮았으나 토양 A에서는 토양 B보다 토층으로의 이동성이 느려 토양의 마지막 절단 부위인 25~30 cm의 토층에서도 방사능의 분포가 다른 토층에 비하여 많은 것으로 보아 처리 8주 후까지도 용탈은 계속 진행되고 있는 경향이었다.

반면에 pretilachlor는 토양에 분포하는 방사능이 총처리 방사능의 약 83.9~95.6%로서 carbofuran에 비하여 토양 이동성이 현저히 낮은 결과를 보였으며, 총처리 방사능의 58.6~80.4%가 벼의 식재여부와 상관없이 토층 0~5 cm 부위에 분포하여 마 등(1987)의 연구결과와 마찬가지로 토양중 이동성이 낮은 약제로 판단되었다. 따라서 이 실험에 사용된 carbofuran과 pretilachlor의 용탈은 물에 대한 용해도뿐만 아니라 토양흡착에 관여하는 유기물, 점토 및 양이온치환용량에 의하여 크게 달라질 수 있음을 시사하였다.

Table 3. Distribution(%) of ^{14}C-radioactivity in each soil layer after the leaching experiment with soil columns during the period of 8 weeks

Chemical	Soil	Rice plant	^{14}C-Radioactivity remaining in each soil layer (cm)						Total
			0~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30	
Carbofuran	A	No	7.7	2.3	2.7	3.8	5.5	8.1	30.1
		Yes	5.7	2.0	1.9	2.1	3.2	4.5	19.4
	B	No	6.2	1.2	1.2	0.8	0.9	1.1	11.4
		Yes	6.1	1.4	1.0	0.9	1.0	1.0	11.4
Pretilachlor	A	No	80.4	8.4	2.9	1.6	1.4	0.9	95.6
		Yes	70.5	14.5	3.1	1.1	0.6	0.7	90.5
	B	No	61.1	17.4	5.8	2.5	1.5	2.5	90.8
		Yes	58.6	15.1	3.9	2.9	1.6	1.8	83.9

토양 추출액과 용탈수의 수상과 유기상으로의 분배

Methanol 토양 추출액의 수상과 유기상으로의 분배는 표 4에서 보는 바와 같이 carbofuran의 경우 수상으로 분배된 양은 토양 종류와 벼 재배 여부에 관계없이 추출 토양중 방사능의 9.3% 이하였다. 이는 carbofuran이 일반적으로 수중에서 신속히 분해되고(Yu 등, 1974; Venkateswarlu, 1977) 벼를 재배하지 않는 조건보다는 벼를 재배하는 조건에서 분해가 더 빠를 뿐만 아니라 (Brahmaprakash와 Sethunathan, 1985) 토양중에서 3-hydroxy carbofuran을 비롯한 여러 극성 대사산물로 변환 (Greenhalgh와 Belanger, 1981; 이 등, 1987; Lee 등, 1991) 된다는 보고들을 감안하면 토양중 carbofuran 및 그 극성 대사산물들이 용탈수와 함께 이미 용탈되었거나 methanol에 의하여 추출되지 않을 정도로 토양성분에 강하게 흡착 또는 결합하여 수상으로의 분배가 낮은 것으로 생각된다. Pretilachlor를 처리한 토양 column의 경우 pretilachlor 잔류물의 수상 분포는 벼의 생육여부에 관계없이 두 토양 모두에서 약 6.2% 이하였다.

경(1994)은 pretilachlor를 처리하고 숙성하지 않은 토양과 2.5개월과 5개월간 각각 숙성한 토양의 methanol 추출액중 수상에 분배된 방사능의 양은 비숙성 토양의 경우는 0.4%이었으나 2.5개월과 5개월간 숙성한 토양의 경우는 각각 4.7과 6.0%이었으며, 이 토양에 벼를 재배했을 때 비숙성 토양의 경우는 3.4%인 반면 2.5개월과 5개월간 숙성한 토양의 경우는 5.8과 5.5%로서 숙성한 토양과 벼를 재배한 토양에서 수상에 분배하는 비율이 높았다고 보고한 바 있다. 경(1994)의 비숙성 토양에 벼를 재배하지 않은 토양 추출액의 수상 분배율과 본 실험 결과를 비교해 보면 본 실험에서 더 높은 수상 분배율을 나타내었는데 이는 벼 재배 조건과 담수상태의 혐기조건에서 pretilachlor가 극성화합물로 분해가 촉진되었기 때문인 것으로 추정된다.

토양에 처리한 화합물이 용탈기간중 극성화합물로 변환되어 용탈되었는지를 구명하기 위한 용탈수의 수상과 유기상간의 분배시험 결과는 표 5에서 보는 바와 같이 [^{14}C]carbofuran의 경우 두 시험토양 모두에서 토양중 전체 방사능의 1.9~5.9%만이 수상에 분배되었으며, 이는 토양중 분해 특히 담수조건에서 극성화합물로의 분해가 빠른 carbofuran의 특성을 고려할 때 토양중 대사과정을 거쳐 변환된 극성대사산물이 용탈과 벼에 의한 흡수 이행이 용이했을 뿐만 아니라 토양에 흡착되었기 때문으로 보인다(표 6의 bound 양 참조). 그러나 벼 재배 여부와 토양의 종류에 따른 일정한 경향은 나타나지 않았다.

Pretilachlor의 경우 두 시험토양 모두에서 벼를 재배하지 않았을 때 수상으로의 분배율이 경시적으로 증가하여 용탈기간이 길어짐에 따라 pretilachlor가 극성대사산물로 변환되고 있음을 나타내었다. 그러나 벼를 재배한 경우는 두 시험토양 모두에서 수상으로의 분배율이 경시적으로 감소하여 용탈과정에서 변환된 극성대사산물들이 일부는 벼에 흡수되었을 뿐만 아니라 그림 2에서 보는 바와 같이 벼를 재배한 조건에서 용탈율이 더 큰 점을 고려할 때 나머지는 토층을 통하여 용탈되었기 때문인 것으로 보인다.

Table 4. Distribution of ^{14}C-radioactivity of the soil extracts from the top layer (0~5 cm) in the soil column between aqueous phase and organic phase after the leaching experiment. Aqueous phase+Organic phase=100 %

Chemical	Soil	Rice plant	Distribution of ^{14}C after partitioning (%)	
			Aqueous phase	Organic phase (CH_2Cl_2)
Carbofuran	A	No	9.3	90.7
		Yes	8.2	91.8
	B	No	6.1	93.9
		Yes	9.1	90.9
Pretilachlor	A	No	4.8	95.2
		Yes	6.2	93.8
	B	No	4.7	95.3
		Yes	4.8	95.2

Table 5. Distribution of ^{14}C-radioactivity of leachate between aqueous phase and organic phase. Aqueous phase + Organic phase = 100 %

Chemical	Soil	Rice plant	Frac-tion	Distribution of ^{14}C after partitioning (%)	
				Aqueous phase	Organic phase (CH_2Cl_2)
Carbofuran	A	No	I [a)]	5.1	94.9
			II [a)]	1.9	98.1
		Yes	I	2.7	97.3
			II	3.0	97.0
	B	No	I	3.2	96.8
			II	2.2	97.8
		Yes	I	5.9	94.1
			II	2.8	97.2
Pretilachlor	A	No	I	3.7	96.3
			II	18.0	82.0
		Yes	I	15.8	84.2
			II	12.6	87.4
	B	No	I	13.1	86.9
			II	23.3	76.7
		Yes	I	16.7	83.3
			II	8.6	91.4

[a)] Leachates collected from the 1st to the 4th week (Fraction I) and from the 5th to the 8th week (Fraction II), respectively.

토양결합잔류물의 형성

용탈시험 후 방사능의 분포가 가장 많은 부위(0~5 cm)의 토양을 methanol로 추출한 결과는 표 6에서 보는 바와 같이 carbofuran을 처리한 토양 column에서는 벼의 생육여부와 무관하게 전체 토양 방사능중 약 10% 미만이 추출되어 methanol 비추출성 토양결합잔류물의 양은 90% 이상이었으며, 이는 토양중 carbofuran 및 그 수용성 대사산물이 시험기간중 대부분 용탈되어 유기용매에 의하여 토양중 추출될 수 있는 분획이 감소하였기 때문인 것으로 보인다.

반면에 용탈율이 낮아 대부분 토양에 분포하고 있는 pretilachlor의 경우 진탕추출에 의하여 토양중 총방사능의 약 25.7~55.2%가 용매에 의하여 추출되었다. 벼의 생육에 관계없이 유기물 함량과 CEC가 낮고 모래 함량이 높은 토양 B에서는 pretilachlor 잔류물의 흡착이 보다 느슨하여 용매에 의한 추출율이 높은 것으로 판단되었으며, methanol 비추출성 토양결합잔류물의 양은 벼 재배와 관계없이 유기물과 CEC 및 점토 함량이 많은 토양 A에서 증가하였다.

Soil column중 ^{14}C 시험화합물의 종합행적

벼 생육여부에 따른 8주 동안의 토양 column 시험에서 ^{14}C 시험화합물의 종합적인 행적을 살펴보면 앞의 표 2와 그림 1에서 보는 바와 같이 토양흡착계수가 낮고 수용성이 높은 carbofuran의 경우 두 토양 모두에서 용탈율이 높았으며, 특히 벼를 심지 않은 경우에서 용탈율이 더 높았다.

이는 용탈되지 않고 토양에 느슨하게 결합하고 있는 carbofuran 잔류물이 벼에 의하여 신속히 흡수이행되어 벼를 재배하지 않은 경우보다 용탈이 감소한 것으로 생각된다.

또한 벼의 생육유무에 상관없이 물리화학적 특성이 서로 다른 두 토양 모두에서 용탈 후 토양 column에 남아 있는 방사능량은 총처리 방사능의 11.4~30.1%이었으며, 특히 토양 A보다 모래의 함량이 많고 유기물의 함량이 적은 토양 B에서 carbofuran 잔류물의 용탈이 많았다. 벼 생육중인 처리구에서 carbofuran의 회수율이 낮은 것은 [^{14}C]carbofuran 및 그 분해산물이 벼에 흡수이행된 후 대기중으로 휘산(Siddaramappa와 Watanabe, 1979; Lee 등, 1991)되었기 때문인 것으로 보인다.

Table 6. Extraction of the top-soil layer (0~5 cm) containing [^{14}C]chemicals and their metabolites with methanol

Chemical	Soil	Rice plant	Methanol extractable(%)	Bound (%)	Recovery (%)
Carbofuran	A	No	10.0	90.2	100.2
		Yes	7.8	92.9	100.7
	B	No	5.6	93.4	99.0
		Yes	6.0	93.1	99.1
Pretilachlor	A	No	25.7	75.2	100.9
		Yes	34.4	64.4	98.8
	B	No	55.2	47.3	102.5
		Yes	39.6	61.9	101.5

반면 비교적 토양에 대한 결합력이 큰 pretilachlor는 벼의 생육유무와는 관계없이 총처리 방사능의 2.4~8.2%가 용탈되었고 83.9~95.6%가 토양에 잔류하였으며, pretilachlor 잔류물의 벼에 의한 흡수율은 carbofuran에 비해 낮았다.

인용문헌

Anderson, T. A, E. L. Kruger, and J. R. Coats (1994) Biological degradation of pesticide wastes in the root zone of soils collected at an agrochemical dealership, *In* "Bioremediation through Rhizosphere Technology", ACS symposium series 563, p.993, American Chemical Society, Washington, DC.

BBA (1986) Biologische Bundesanstalt. Richtlinie für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil 4-2: Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln.

Brahmaprakash, G. P. and N. Sethunathan (1985) Metabolism of carbaryl and carbofuran in soil planted to rice. Agric Ecosyst. Environ. 13:33~42.

Felsot. A. S., J. G. Wilson, D. E. Kuhlman, and K. L. Steffey (1982) Rapid dissipation of carbofuran as a limiting factor in corn rootworm(Coleoptera:chrysomelidae) control in fields with histories of continuous carbofuran use. J. Econ. Entomol. 75:1098~1103.

FMC Corporation data (1989).

Getzin, L. W. (1973) Persistence and degradation of carbofuran in soil. Environ. Entomol. 2(3):461~467.

Gorder, G. W., P. A. Dahm, and K. K. Tollefson (1982) Carbofuran persistence in cornfield soils. J. Econ. Entomol. 75:637~642.

Greenhalgh, R. and A. Belanger (1981) Persistence and uptake of carbofuran in a humic mesisol and the effects of drying and storing soil samples on residue levels. J. Agric. Food Chem. 29:231~235.

Kimura, M., H. Wade, and Y. Takai (1977) Studies on the rhizosphere of paddy rice (part 4), Physical and chemical features of rhizosphere (Ⅱ). Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr. 48(11, 12):540~545.

LeBaron, H. M., J. E. McFarland, B. J. Simoneaux, and E. Ebert (1988) Metolachlor. pp.336~382, *In* Herbicides (ed. Kearney, P. C. and D. D. Kaufman), Marcel Dekker Inc., U.S.A.

Lee, J. K., F. Führ, and K. S. Kyung (1994) Behaviour of carbofuran in a rice plant-grown lysimeter throughout four growing seasons. Chemosphere 29(4):747~758.

Lee, J. K., K. S. Kyung and W. B. Wheeler (1991) Rice plant uptake of fresh and aged residues of carbofuran from soil. J. Agric. Food Chem. 39(3):588~593.

Mojašević, M. and C. S. Helling(1995) Use of multiresidue gas chromatographic analysis to determine pesticide mobility on soil TLC plates. J. Environ. Sci. Health B30(2):163~173.

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(ed. Baker, K. F. and W. C. Snyder), Univ. Calif. Press, Berkeley.

Occupational Health Services, Inc. (1991) MSDS for carbofuran. OHS Inc., Secaucus. NJ.

Shan, Z., Z. Zhu, and X. Hua (1994) Mobility of three pesticides (aldicarb, carbofuran and alachlor) in soils. Rural Eco Environment (China) 10(4):30~33.

Siddaramappa, R. and I. Watanabe (1979) Evidence for vapor loss of ^{14}C-carbofuran from rice plants. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 23:544~551.