

## 감광제에 의한 수용액 및 토양 중 제초제 quinclorac의 광분해 촉진효과

안기창 · 이재규\*

충북대학교 농과대학 농화학과

**요약** : 제초제 quinclorac의 수중 및 토양중 잔류량을 인위적으로 감소시키기 위하여 광분해를 촉진시킬 수 있는 6종의 감광제를 선발하여 수중 및 모래에서의 광분해 시험을 수행하였다. 자연광 조건하에서 증류수중 quinclorac의 분해는 암조건과 비교할 때 차이가 없어 직접적인 광분해는 용이하지 않음을 알 수 있었다. Methanol 용액에서 quinclorac의 광분해율은 40.3%였으나, 감광제 PS-1 (방향족 ketone), PS-3 (quinone), 그리고 PS-6 (반도체 광촉매)가 함유되어 있는 용액 및 현탁액에서 quinclorac의 광분해율은 각각 96.6%, 72.7%, 그리고 95.7%로서 가장 양호한 광분해 촉진효과를 보였다. 한편 모래에서는 감광제 PS-1, PS-3 그리고 PS-6중에서 PS-3가 64.1%로 가장 양호한 광분해 촉진효과를 보였다. Methanol중 quinclorac의 광분해산물로 5종의 화합물이 그리고 감광제 PS-1에서는 3종의 분해산물이 GC-MS로 구명되었고 aldehyde기를 보유한 광분해산물은 sodium 3,5-dinitrosalicylate의 환원반응에 의하여 확인되었다. 토양에 처리된 quinclorac은 30 ppm 이상의 감광제 PS-3 처리로 광분해되어 남아있는 quinclorac 잔류물은 강피를 방제하지 못했다. 이와 같은 결과들은 감광제 PS-1, PS-3, PS-6가 수용액 및 토양중 quinclorac 잔류물을 효과적으로 광분해시킬 수 있음을 시사한다.(2000년 9월 6일 접수, 2000년 11월 8일 수리)

Key words : quinclorac, photodegradation, photosensitizer, photoproducts.

### 서 론

수많은 화합물들은 어떤 경로를 통해서든 수계와 대기중으로 유입된다. 수중에 함유된 농약은 직접적으로 유입되거나 토양 및 작물에 사용된 후 간접적으로 수계에 유입되며, 대기중에 존재하는 농약은 공중살포에 의하여, 혹은 토양 및 수계에서 휘발되어 유입될 수 있다. 이와 같이 수중 및 대기중에 존재하는 환경 오염원들은 태양광선에 의하여 직접 또는 간접적으로 광화학적 변환을 받을 수 있으므로 특히 농약의 광분해는 관심있는 연구분야가 되고 있다(미국 EPA, 1998). 광분해 작용중 간접적인 광분해 반응의 유도에는 수계와 대기의 환경정화의 수단으로서 고등산화기술 분야(Advanced Oxidation Technologies, 1994)와 환경독성 화학 분야(TiO<sub>2</sub>-2nd Conference, 1996)에서 많은 연구가 보고되었다.

현대 농업에서 농산물의 안정적 생산과 품질향상을 위하여 농약의 사용이 불가피하나 이에 수반되는 환경중 잔류농약이 인간과 가축 및 기타 생태계에 해를 입힐 가능성이 있기 때문에 일반 대중의 높은 관심의 초점이 되고 있는 것이 오늘날의 현실이다. 이러한 문제성을 내포하고 있는 농약중의 하나인 제초제 quinclorac(3,7-dichloroquinoline-8-carboxylic acid)은 대상 잡초에 살포후 미분해되어 환경중에 잔류해 토마토, 감자, 담배, 가지, 상추 등과 같은 후작물에 약해(국 등, 1993a; 국 등, 1993b; 신 등, 1995)를 일으킨다하여 1996년 국내에서는 이미 사용이 중지되었다. 그러나 quinclorac의 우수한 피(*Echinochloa* spp.) 방제효과 때문에 quinclorac을 개량한 새로운 후보 신농약물질에 대한 연구(유응걸, 1995)가 기울여지기도 했다.

Quinclorac은 quinolinecarboxylic acid계 제초제로서 주로 발생 후 분얼중기까지 피를 방제할 수 있는 선택성이 큰 제초제로 알려져 있다. BASF사(1987)에 의하면 quinclorac은 비휘발성 물질로서 휘발에 의하여 주변작물체에 영향을 미치지 않으며, 논물 중에 존재하는 과산화물이나 humic acid 등 자연 중에 존재하는 감광제(photosensitizer)에 의하여 용이하게 광분해가 일어난다고 하였다. 미국 EPA의 보고(1992)에 의하면 quinclorac은 비담수 상태의 논에 처리했을 때 토양에 약하게 결합되어 있어 담수를 하게 되면 바로 수층으로 방출된 후 이차적으로 광에 의해 분해된다고 하였으며 포장에서 quinclorac의 반감기는 토양에 처리 후 담수로 하였을 때는 27~70일이며, 담수 상태의 포장에 직접 처리했을 때는 7~19일이라고 하였다.

태양광선은 잔류농약의 분해에 영향을 미치는 중요한 요인중의 하나이므로 농약이 처리된 토양 표면에 적당한 감광제를 사용한다면 지속성 잔류농약을 신속히 분해(Crosby, 1969)할 것이다. 그러므로 1970년 초반에 Ivie와 Casida(1970; 1971a; 1971b)는 여러 감광제를 탐색하여 유기염소계 농약잔류물의 분해에 대하여 보고하였으며, Lykken(1972) 및 Miller와 Narang(1970)도 광 조건하에서 농약잔류물의 분해에 대한 감광제의 역할을 보고한 바가 있다. 최근 이 등(1998; 1999; 2000)과 정 등(2000)은 토양, 작물 및 수용액중 여러 감광제에 의한 농약의 광분해 촉진효과를 보고한 바 있다.

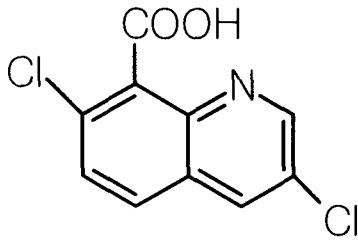
본 연구에서는 이미 보고된 몇몇 감광제 및 새로운 감광제를 탐색하여 수중 및 토양에 잔류하고 있는 quinclorac을 인위적으로 광분해시키는 방법을 모색하였고 감광제에 의한 quinclorac의 광분해산물을 구명하였다.

\*연락처

재료 및 방법

시험약제 및 광흡수 스펙트럼

시험에 사용된 quinclorac(순도: >99.9%)은 BASF사로부터 분양 받았으며 그 구조식과 물리화학적 성질은 그림 1에서 보는 바와 같다. 시험약제의 광흡수 스펙트럼은 UV/Vis spectrophotometer(Hitachi U-2000 spectrophotometer)로 태양광선 파장인 290~800 nm 범위에서 quinclorac의 최대 흡수파장( $\lambda_{max}$ )과 최대 몰흡광계수( $\epsilon_{max}$ )를 산출하였다.



Physicochemical properties (The Pesticide Manual, 1997)

Solubility	In water, 0.065 g/kg (pH 7, 20°C), In ethanol and acetone, 2 g/kg (20°C) ; Insoluble in other organic solvents
Stability	Stable to heat and light, and at pH 3~9
pKa	4.34 (20°C)
Vapor pressure	< 0.01 mPa (20°C)

Fig. 1. Structural formula and physicochemical properties of the herbicide quinclorac.

감광제/광촉매 (이하 감광제, PS라 부름)의 탐색과 시료의 조제

이 등 (1998; 1999; 2000)은 여러 유기 및 무기화합물중

에서 감광제로 이용할 수 있는 수십종의 화합물을 스크리닝하여 그중 광분해 촉진가능성이 있는 6종의 감광제를 선발하여 몇몇 농약에 대한 광분해 촉진 효과를 연구한 바 있다. 본 연구는 이중 PS-1 (방향족 ketone), PS-3 (quinone), 그리고 PS-6 (반도체 광촉매) 를 각각 선발하고 광분해 촉진 가능성이 있는 3종의 감광제 PS-7 (방향족 ketone), PS-8 (nitrobenzene), PS-9 (quinone)를 추가로 선발하여 시험하였다. 또한 시료 조제에 첨가되는 methanol의 광분해 효과를 알아 보기 위하여 methanol 용액중 quinclorac의 광분해 효과를 시험하였다. 이들 감광제의 명칭과 사용농도는 표 1에서 보는 바와 같다.

Quinclorac의 수중 광분해 시험은 표 1에서와 같은 농도로 조제된 각 감광제의 수용액 및 현탁액 19 ml에 methanol에 녹인 1000 ppm quinclorac 표준용액 1 ml를 넣어 균일하게 혼합한 후 비이커의 입구를 polyethylene film으로 막고 자연광에 노출시켰다. 대조구로서 감광제를 첨가하지 않은 증류수 19 ml에 전술한 바와 동일한 quinclorac 용액을 혼합한 처리구를 두었다. 또한 암조건하에서 감광제에 의한 quinclorac의 가수분해 및 미생물에 의한 분해 가능성 여부를 관찰하기 위하여 감광제를 첨가한 비이커를 검정비닐과 aluminum foil 순으로 감싼 처리구를 각각 두어 광노출 처리구와 비교하였다. 모든 시료는 2반복으로 시험하고 이들의 평균값을 계산하여 사용하였다.

토양중 quinclorac의 광분해에 의한 효과만을 보기 위하여 모래를 이 등 (1998)의 방법에 준하여 조제하였다. 이 모래 30 g을 100 ml 비이커에 넣고 상기 quinclorac의 methanol 표준액 1 ml를 토양 상부에 처리하고 methanol을 완전히 날려보낸 다음 수중에서 감광효과가 양호하였던 감광제 PS-1, PS-3, 그리고 PS-6를 acetone에 용해 및 현탁시켜 토양 상부에 각각 처리하고 용매를 완전히 날려보냈다. 그후 5 ml의 증류수를 넣고 수중 광분해 시험과 동일한 방법으로 자연광에 노출시켰다.

시료의 광 노출 및 분석

Quinclorac의 수중 광분해를 위하여 자연광에서 시료를 3일간 노출시켰고, 토양중 분해를 위하여 감광제와 시험약제를 혼합처리하여 광조건이 가장 양호한 시간대에 6시간 동안 시료를 노출시켰다. 시료는 BASF사 (1988)의 토양중

Table 1. Photosensitizers and their concentrations used for the accelerated photodegradation of quinclorac

Designation of Photosensitizer	Chemical identity	Concentration used in	
		Distilled water (mg/ℓ)	Sand (mg/kg)
Control	-	-	-
Methanol	-	-	-
PS-1	Aromatic ketone	100	100
PS-3	Polycyclic quinone	100	100
PS-6	Inorganic semiconductor	200	100 and 200
PS-7	Aromatic ketone	100	100
PS-8	Substituted nitrobenzene	100	-
PS-9	Polycyclic quinone	200	-

quinclorac의 잔류분석방법을 약간 수정하여 분석하였다. 즉, 수용액중의 quinclorac 추출은 광 노출이 끝난 20 ml의 시료를 분액여두에 옮기고 포화 식염수 10 ml를 넣고 6 N HCl을 첨가하여 pH 1 이하로 조정한 후 40 ml의 dichloromethane을 넣어 2분간 진탕하고 정치하여 유기층을 회수하는 방법으로 2회 더 추출하였다. 회수한 유기층은 무수황산나트륨으로 탈수하고 40°C 이하에서 감압농축하였다. 감압농축된 잔사를 소량의 acetone에 용해하여 diazomethane 용액을 첨가하여 메칠화한 후 상온에서 30분 동안 방치후 질소가스로 용매를 휘발시켰다. 이를 다시 acetone에 재용해하여 GLC-NPD로 분석하였다. 한편 모래시료는 30 ml의 acetone을 넣어 10분간 초음파 추출하여 흡인여과한 후 20 ml의 acetone으로 잔사를 세척하고 여액을 감압농축하였다. 이 농축액은 상기의 방법으로 메칠화시켜 용매를 휘발시킨 후 acetone에 재용해한 다음 GLC-FID로 분석하고 대조구와 비교함으로써 감광제 처리에 의한 시험약제의 광분해 촉진효과를 검증하였다.

Quinclorac의 잔류량은 GC-FID와 GC-NPD (HP 5890 A Series II Gas Chromatograph, Hewlett Packard Co.)를 사용하여 정량하였고, 컬럼은 Ultra 1 (glass capillary column, cross-linked methylsilicone gum phase, 25 mL  $\times$  0.32 mm I.D.  $\times$  0.15  $\mu$ m film thickness)을 사용하였다. 주입구와 검출기의 온도는 GC-FID의 경우에는 각각 220°C와 250°C, 그리고 GC-NPD의 경우에는 각각 250°C와 280°C로 하였고, 컬럼의 온도는 최초 150°C로 0.5분 동안 지속시키고 분당 10°C씩 250°C까지 승온시킨 후 5분 동안 지속시켰다. 운반가스로는 질소를 사용하였다.

#### 수중 광분해 시료의 GC-MS

수중 광분해 시료를 GC로 분석한 후 광분해산물을 확인하기 위하여 GC-MSD (HP 5890 A Series II Gas Chromatograph equipped with HP 5972 Series Mass Selective Detector, Hewlett Packard Co.)와 MS Chemstation으로 시료를 분석하였다. 컬럼은 HP-1 (Cross-linked methylsilicone gum, 25 mL  $\times$  0.2 mm I.D.  $\times$  0.33  $\mu$ m film thickness)을 사용하였다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 220°C와 280°C로 하였고, 컬럼의 온도는 최초 150°C로 0.1분 동안 지속시키고 분당 15°C씩 250°C까지 승온시킨 후 15분 동안 지속시켰다. 운반가스로는 헬륨을 사용하였다.

#### Aldehyde기를 가진 methanol 용액중 quinclorac 광분해산물의 확인

GC-MS로 구명된 aldehyde기를 가지고 있는 methanol 용액중 quinclorac의 광분해산물 II (m/z 269), III (m/z 283), V (m/z 285), VI (m/z 267)을 확인하기 위하여 시료를 완전히 질소가스로 건조시킨 다음 0.5 ml의 증류수에 재용해한 후 1 ml의 sodium 3,5-dinitrosalicylate를 넣고 끓는 물에서 5분간 반응시켜 붉은 갈색의 monoamino 유도체의 환원반응 (Bemiller, 1980)을 시험하였다. 대조구로 0.5 ml의 증류수만 첨가한 처리구와 reference로 2 방울의 formalin 원액을 첨가한 처리구를 각각 두어 시료처리구와

동일한 방법으로 수행하였다.

#### 감광제에 의하여 광분해된 quinclorac 토양잔류물의 재초활성 시험

감광제 PS-3를 이용하여 논토양 (pH, 5.9; 유기물함량, 3.3%; CEC, 106 mmol(+)/kg; 토성, 미사질양토)중 quinclorac을 광분해시킨 후 quinclorac 잔류물이 강피 (*E. crus-galli* var. *oryzicola*)의 생육에 미치는 영향을 시험하기 위하여 여러 농도의 감광제를 강피가 생육중인 토양에 처리하였다. 즉, 음건한 논토양 50 g을 정확하게 칭량한 후 시험약제를 처리하기 위하여 약 5 g의 토양을 덜어낸 다음 50 ml의 비이커에 넣고 최대용수량의 70%에 해당하는 증류수 30 ml를 넣었다. 미리 발아시킨 강피 유묘 10개를 비이커의 토양표면에 이식하여 온실에서 2일간 적응시켰다. 덜어낸 약 5 g의 토양에 전체 50 g의 토양에 대한 농도가 추천살포량인 0.25 ppm이 되도록 methanol에 용해한 quinclorac 표준액을 처리하여 용매를 완전히 휘발시킨 후 토양표면에 골고루 사용하였다. 그 다음 전체 토양 50 g에 대한 감광제 PS-3의 농도가 0, 1, 5, 10, 30, 60, 100 ppm이 되도록 토양표면에 처리하고 통풍이 양호한 평균 25°C의 비닐하우스 내에서 광에 노출시켜 광분해가 일어나도록 하였다. 대조구로는 quinclorac과 감광제를 모두 처리하지 않은 시험구를 두었다. 모든 처리는 2반복으로 하였으며, 토양표면으로부터 수면의 높이는 약 1 cm가 되도록 담수상태를 유지하였다.

## 결과 및 고찰

#### 시험약제의 광흡수 스펙트럼

지구에 도달하는 태양광선 파장 (290~800 nm)의 범위에서 측정된 quinclorac의 최대 광흡수파장 ( $\lambda_{max}$ )은 329.5 nm였고, 흡광도와 전위형태의 지표인 최대 몰흡광계수 ( $\epsilon_{max}$ )는  $3.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 로 낮은 흡수강도영역 (Silverstein 등, 1991)에 속했다. Wang과 Crosby (1990)는 자연광에서 quinclorac이 거의 흡광도가 없기 때문에 직접적인 광분해 (direct photolysis)가 용이하지 않다고 보고하였으며, 미국 EPA 보고 (1994)에서도 pH 7의 멸균된 완충용액에 처리된 quinclorac이 약 30일의 광조사 후 최초처리량의 92%가 검출되어 광에 상당히 안정함을 보였다.

#### 감광제에 의한 quinclorac의 광분해 촉진

시험기간 중 기온은 15~30°C였으며, 수중에 조사된 평균광도는 오전 10시에는 50,000 Lux, 오후 1시에는 70,000 Lux, 그리고 오후 4시에는 35,000 Lux였다. 토양에 조사된 광도는 6시간 동안 25,000~80,000 Lux였다. 선발된 여러 감광제에 의한 수중 광분해 촉진효과는 그림 2-A와 같이 감광제를 첨가하지 않은 대조구의 quinclorac 광분해는 암조건하에서 분해율을 고려할 때 다른 보고와 마찬가지로 직접적인 광분해 (direct photolysis)가 용이하지 않았음을 알 수 있었다. 그러나 유기용매인 methanol, 감광제 PS-7 이외의 모든 감광제에서 23~97% 정도의 분해율을 나타내어 감광제에 의하여 quinclorac이 간접적으로

광분해 (indirect or sensitized photolysis)됨을 알 수 있었다. 그중 quinclorac의 광분해 촉진에 가장 효과가 좋은 감광제는 방향족 ketone의 PS-1, quinone계의 PS-3, 그리고 반도체 광촉매인 PS-6이었다. 감광제 PS-7은 quinclorac의 광분해에 미치는 효과가 작았다. 암조건하에서 quinclorac의 분해는 모든 처리구에서 약 11%이하로서 광조건의 동일 처리구와 비교할 때 미소하였다 (그림 2-B).

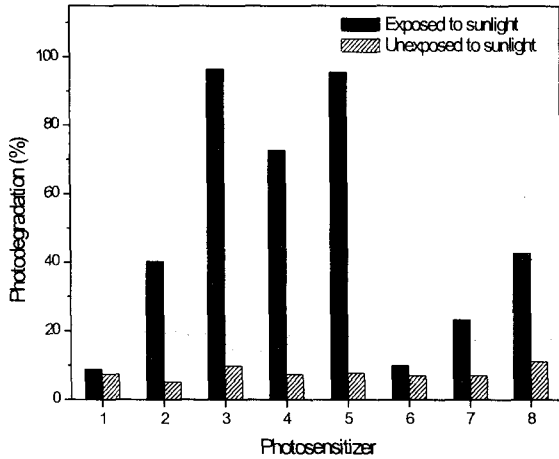


Fig. 2. Effect of some photosensitizers on the degradation of quinclorac in aqueous solutions exposed (■) and unexposed (▨) to sunlight. 1 : Control, 2 : Methanol, 3 : PS-1, 4 : PS-3, 5 : PS-6, 6 : PS-7, 7 : PS-8, 8 : PS-9.

한편 그림 3에서 보는 바와 같이 모래에서 quinclorac의 광분해는 선발된 모든 감광제에서 감광제를 첨가하지 않은 대조구보다 광분해 촉진 효과를 보였으며 그중 PS-3가 가장 큰 감광효과를 보였다.

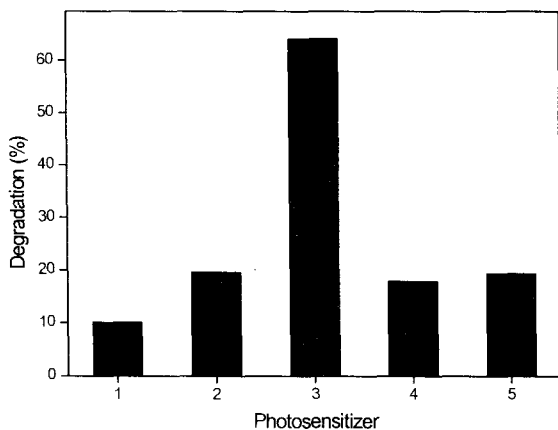


Fig. 3. Effect of some photosensitizers on the degradation of quinclorac in sand exposed to sunlight. 1 : Control, 2 : PS-1, 3 : PS-3, 4 : PS-6 (100 ppm), 5 : PS-6 (200 ppm).

모래에서 감광제에 의한 quinclorac의 광분해 촉진 효과는 수중 광분해 효과보다 작았다. 그 원인중 하나는 시료의 노출기간일수도 있겠지만 주된 원인은 수중 광분해에서는 수용액 중의 감광제까지 광이 도달하여 광화학 반응을 유도할 수 있었던 반면 모래의 경우는 내부의 감광제까지는 광이 도달하기 어려웠기 때문 (Armstrong과 Konrad, 1974; Hebert와 Miller, 1990)에 광분해 촉진효과가 상대적으로 작은 것으로 판단되었다.

그림 2와 3의 결과를 고찰해 보면 quinclorac의 광분해는 이미 보고된 감광제 PS-1, PS-3 그리고 PS-6에 의하여 현저히 촉진되었음을 알 수 있었다. 앞으로 이런 감광제로 살포후 잔류 농약의 분해를 위해 이용할 수 있는 방법을 연구하여 감광제에 대한 활용방법을 면밀하게 모색할 수 있다면, 환경중 잔류농약 경감대책의 일환으로 잔류농약으로 인한 후작물의 피해와 농약의 식품연쇄로의 유입가능성을 미리 방지하는 데 유용할 것으로 기대된다. 본 실험실에서는 여러 감광제로 인위적인 광화학 반응을 유도하여 원예시설환경중 잔류농약이나 병원성 미생물 등 여러 오염물질을 정화하기 위한 기술을 개발하고자 하는 연구가 진행중이다.

#### 수중 광분해 시료의 GC-MS

Quinclorac의 광분해산물을 구명하기 위하여 수중에서 광분해 효과가 양호했던 methanol 및 감광제 PS-1의 시료를 메칠화하여 GC-MSD로 분석하였고 그림 4는 메칠화 전 화합물의 구조식을 나타낸 것이다. 즉, 자연광에 3일 동안 노출된 quinclorac methanol 용액의 광분해에서는 분해산물 II (m/z 269), III (m/z 283), IV (m/z 257), V (m/z 285), VI (m/z 267)인 5종의 광분해산물이 검출되었다. 또한 방향족 ketone인 감광제 PS-1을 첨가한 시료에서는 II (m/z 269), V (m/z 285), VII (m/z 197)인 3종의 광분해산물이 확인되었다. 미국 EPA 보고서 (1994)에 의하면 천연 감광제에 의하여 생성된 hydroxyl radical ( $\cdot$ OH)은  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , 혹은 ozone과 반응하여 quinclorac이 2-hydroxy-3,7-dichloroquinoline-8-carboxylic acid (IV, m/z 285), 3,7-dichloroquinoline (VII, m/z 197), 그리고 2-hydroxy-3,7-dichloroquinoline과 같은 분해산물로 광분해되었음을 보고하였고 Wang과 Crosby (1990)는 수중 quinclorac의 광분해산물중 3,7-dichloroquinoline (VII, m/z 197)이 있음을 보고하였다.

Kochany와 Maguire (1994)는 수중 광분해시험에서 quinclorac과 유사한 골격구조를 가진 quinoline이 감광제  $\text{NaNO}_3$ 와 용존 유기물질의 존재하에서 hydroxyl radical에 의하여 2-hydroxyquinoline과 8-hydroxyquinoline로 히드록시화 (hydroxylation)된 광분해산물을 확인하였다는 보고를 근거로 할 때, 본 연구에서 quinclorac은 methanol 및 감광제 PS-1에 의해 생성된 hydroxyl radical에 의하여 히드록시화된 후 계속적인 광화학반응으로 aldehyde기를 보유한 광분해산물이 생성된 것으로 보인다. 아마도 광화학반응이 더 진행된다면 두개의 환상고리로 구성된 quinclorac의 광분해산물은 단일환상고리인 2-ethyl-5-chloroaniline과 3-chloronicotinic acid 혹은 기타 탄소화합물로 분해되어 최종적으로  $\text{CO}_2$ 로 무기화될 것이다 (미국 EPA, 1994).

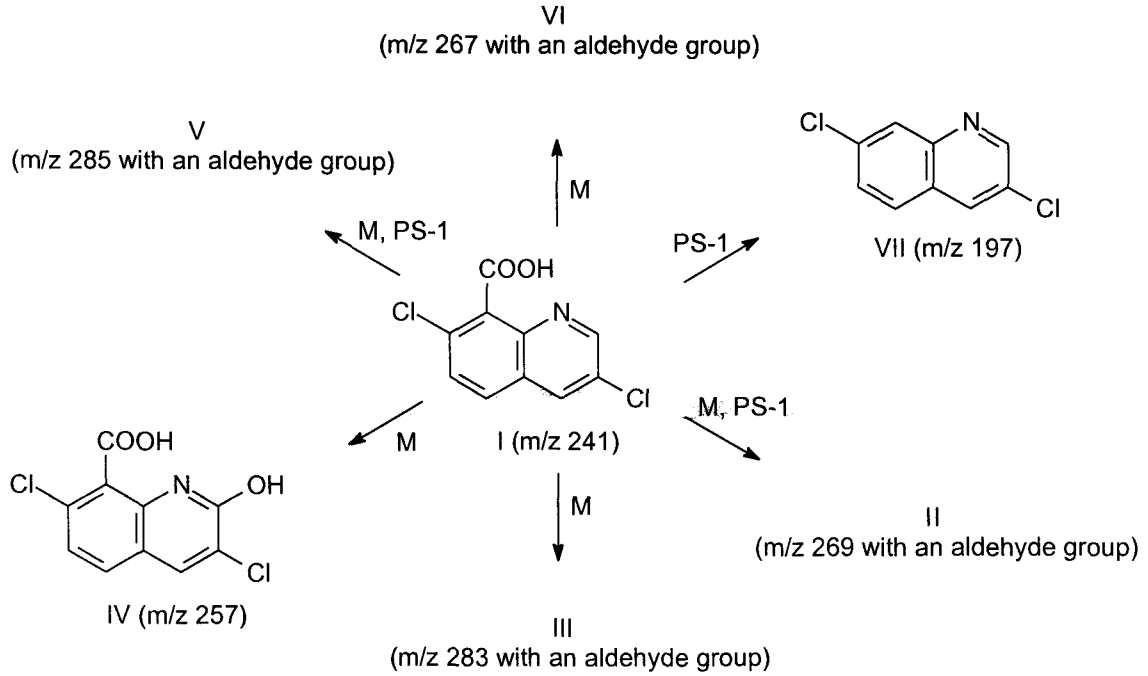


Fig. 4. Photoproducts of quinclorac sensitized by methanol (M) and the photosensitizer PS-1.

수용액중 quinclorac의 히드록시화된 광분해산물들이 여러 유기화합물처럼 hydroxyl radical에 의한 광산화반응의 결과 (Zepp 등, 1987; Cooper 등, 1989; Wang과 Crosby, 1990; Kochany와 Maguire, 1994)라고 추측할 수 있겠지만, 본 시험에서 여러 감광제의 감광작용에 의하여 생성된 quinclorac의 분해산물이 광산화제인 hydroxyl radical ( $\cdot$ OH)에 의한 기작인 singlet oxygen ( $^1O_2$ )에 의한 기작인지는 앞으로 구명할 필요성이 있다고 본다.

**Aldehyde기를 가진 quinclorac methanol 용액의 광분해산물 확인**

Sodium 3,5-dinitrosalicylate의 환원에 의한 발색반응을 이용하여 aldehyde기를 보유한 것으로 추정된 quinclorac

광분해산물 II (m/z 269), III (m/z 283), V (m/z 285), VI (m/z 267)를 시험한 결과 aldehyde기를 함유하고 있지 않은 대조구인 증류수에서는 monoamino 유도체로의 반응이 없어 색깔의 변화가 없었으나, reference인 formalin 처리구와 시료에서는 붉은 갈색의 monoamino 유도체로의 반응이 일어남으로 aldehyde기를 가지고 있는 분해산물이 존재함을 확인할 수 있었다.

**감광제에 의하여 광분해된 quinclorac 잔류물의 재초활성**

시험기간 중 비닐 하우스 내의 태양광도는 20,000~60,000 Lux였다. Quinclorac과 감광제 PS-3 처리 후 일주일 동안은 100 ppm의 감광제 처리구에서도 약간의 강피유묘가 잎이 줄어들고 비틀거리는 현상이 나타났지만 점차

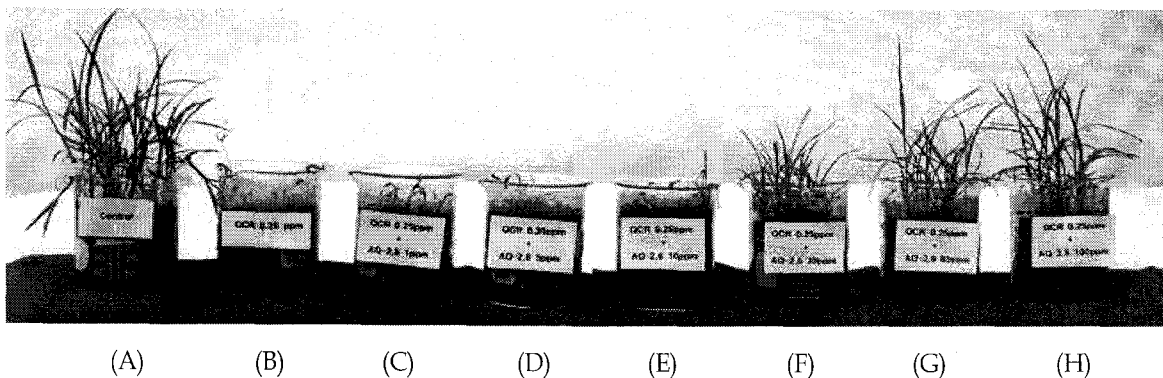


Fig. 5. The effect of the quinclorac residues on the growth of *E. crus-galli* var. *oryzicola* after the photolysis of quinclorac at the various concentrations of the photosensitizer PS-3 in a flooded soil.

A : control without both quinclorac and the PS, B : quinclorac without the PS, C : quinclorac+1 ppm PS, D : quinclorac+5 ppm PS, E : quinclorac+10 ppm PS, F : quinclorac+30 ppm PS, G : quinclorac+60 ppm PS, H : quinclorac+100 ppm PS.

회복하여 처리 3주후에는 그림 5에서 보는 바와 같이 피의 생육은 상당히 호진되었다. 즉, 감광제 처리 농도가 높을수록 강피의 생육이 양호한 것은 감광제 PS-3가 담수토양중의 quinclorac를 효과적으로 광분해시켜 제초효과를 보일 수 있는 약량이 잔류하지 않았음을 시사한다. 따라서 광분해 촉진 효과가 양호한 감광제를 선발하여 적절하게 사용하면 농약으로 오염된 토양과 시설원예단지에서 많이 사용하는 관개수를 정화하여 농작물이 받는 약해를 크게 경감시킬 수 있을 것으로 생각된다.

### 인용문헌

- AOTs-1 (1994) The first international conference on advanced oxidation technologies for water and air remediation, Abstracts book, Canada.
- Armstrong, D. E. and J. G. Konrad (1974) Nonbiological degradation of pesticides. pp.123~131, *In Pesticide in soil and water* (ed. W. D. Guenzi), Soil Science Society of America, Inc., Publisher Madison, Wisconsin, U.S.A.
- BASF (1987) Herbicide FACET<sup>®</sup>, Technical data sheet. BASF Aktiengesellschaft Station.
- BASF (1988) BAS 514 06H-Soil residue analysis of free quinclorac (field test).
- BASF (1992) Overview of quinclorac environmental fate data submitted to EPA. BASF Agricultural Research Center.
- Bemiller, J. N. (ed.) (1980) Preparing a standard curve: Spectrophotometric determination of glucose and fructose. pp. 165~167, *In Laboratory guide to accompany general, organic, and biological chemistry*, D. C. Heath and Company, U.S.A.
- Cooper, W. J., R. G. Zika, R. G. Petasne and A. M. Fisher (1989) Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species. pp.333~362, *In Aquatic humic substances: Influence on fate and treatment of pollutants* (ed. I. H. Suffet and P. MacCarthy), Adv. Chem. Ser. No. 219, Amer. Chem. Soc., U.S.A.
- Crosby, D. G. (1969) Experimental approaches to pesticide photodecomposition. *Residue Rev.* 25:1~12.
- Hebert, V. R. and G. C. Miller (1990) Depth dependence of direct and indirect photolysis on soil surfaces. *J. Agric. Food Chem.* 38:913~918.
- Ivie, G. W. and J. E. Casida (1970) Enhancement of photoalteration of cyclodiene insecticide chemical residues by rotenone. *Science* 167:1620.
- Ivie, G. W. and J. E. Casida (1971a) Sensitized photodecomposition and photosensitizer activity of pesticide chemicals exposed to sunlight on silica gel chromatoplates. *J. Agric. Food Chem.* 19(3):405~409.
- Ivie, G. W. and J. E. Casida (1971b) Photosensitizers for the accelerated degradation of chlorinated cyclodienes and other insecticide chemicals exposed to sunlight on bean leaves. *J. Agric. Food Chem.* 19(3):410~416.
- Kinkennon, A. E., D. B. Green and B. Hutchinson (1995) The use of simulated of concentrated natural solar radiation for the TiO<sub>2</sub>-mediated photodecomposition of basagran, diquat, and diuron. *Chemosphere* 31(7):3663~3671.
- Kochany, J. and R. James Maguire (1994) Photodegradation of quinoline in water. *Chemosphere* 28(6):1097~1110.
- Lykken, L. (1972) Role of photosensitizers in alteration of pesticide residues in sunlight. pp. 449~469, *In Environmental Toxicology of Pesticides* (ed. Fumio Matsumura, G. Mallory Boush, and Tomomasa Misato), Academic Press New York and London.
- Miller, L. L. and R. S. Narang (1970) Induced photolysis of DDT. *Science* 169:368.
- Silverstein, R. M., G. C. Bassler and T. C. Morrill (ed.) (1991) Ultraviolet spectrometry. pp.289~315. *In Spectrometric identification of organic compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.
- Sun, Y., Y. S. Gilbert and B. A. Moyer (1995) TiO<sub>2</sub> mediated photooxidation of trichloroethylene and toluene dissolved in fluorocarbon solvents. *Chemosphere* 31(6):3575~3584.
- Tang, W. Z. and H. An (1995) UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere* 31(9):4157~4170.
- TiO<sub>2</sub>-2nd conference (1996) The second international conference on TiO<sub>2</sub> photocatalytic purification and treatment of water and air, Abstracts book, U.S.A.
- Tomlin, C. (ed.) (1994) Quinclorac. pp.892~893, *In The Pesticide Manual-Incorporating the agrochemicals handbook*, Crop Protection Publications, British Crop Protection Council, The Royal Society of Chemistry, U.K.
- US EPA (1994) EPA assessment-Quinclorac.
- US EPA (1998) Fate, transport and transformation test guidelines OPPTS 835.2210 Direct photolysis rate in water by sunlight. United States Environmental Protection Agency, U.S.A.
- Wang, Y. and D. G. Crosby (1990) The environmental fate of quinclorac. Poster presented at the IUPAC-Meeting, Hamburg.
- Zepp, R. G., J. Hoigen and H. Bader (1987) Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. *Sci. Technol.* 21:443~450.
- Zepp, R. G. (1988) Environmental photoprocesses involving natural organic matter. pp. 193~214, *In*

- Humic substances and their role in the environment (ed. F. H. Frimmel and R. F. Christman).
- Zepp, R. G. (1991) Photochemical fate of agrochemicals in natural waters, Pesticide Chemistry : Advances in international research, development, and legislation (ed. H. Frehse). Proceedings of the 7th IUPAC, Hamburg.
- 국용인, 노상언, 구자옥 (1993a) 담후작의 quinclorac 내성 및 감수성 비교연구. 한국잡초학회지 12(4):380~386.
- 국용인, 한성옥, 구자옥 (1993b) 담후작의 quinclorac 잔류 피해에 대한 경감 대책 연구. 한국잡초학회지 12(4):387~392.
- 신현원, 심상인, 이상각, 강병화 (1995) Quinclorac이 담후작 작물과 가지과 식물의 초기생육에 미치는 영향. 한국환경농학회지 14(2):213~220.
- 유응걸 (1995) 옥심계 제초제. 과학기술처 연구보고서.
- 이재구, 정인상, 권정옥, 안기창 (1998) 광분해 촉진에 의한 작물 및 토양중 농약잔류물의 경감에 관한 연구. 한국환경농학회지 17(2):107~116.
- 이재구, 권정옥, 안기창, 박주형, 이준수, 박정옥 (1999) 감광제에 의한 원예작물중 잔류농약의 인위적 경감. 농약과학회지 3(2):47~53.
- 이재구, 권정옥, 안기창, 박주형, 이준수 (2000) 고추중 잔류농약의 경감에 미치는 감광작용의 효과. 한국환경농학회지 19(2):116~121.
- 정윤주, 김군, 김용화, 이재구 (2000) 유기인계 살충제 flupyrazofos의 수중 광분해. 한국농화학회지 43(2):130~135.

#### Accelerating effect of some photosensitizers on photodegradation of the herbicide quinclorac in aqueous solution and soil

Ki-Chang Ahn and Jae-Koo Lee\* (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea)

**Abstract :** In order to artificially reduce the quinclorac residue in aqueous solution and soil, six potential photosensitizers were screened for their effectiveness in enhancing the photodegradation. The degraded amount of quinclorac in distilled water by sunlight was minor compared to that in the dark, indicating that there was little direct photolysis. The photodegradation ratio of quinclorac in methanol was 40.3%. Whereas, the ratios in the presence of photosensitizers PS-1 (aromatic ketone), PS-3 (polycyclic quinone), and PS-6 (inorganic semiconductor) were 96.6, 72.7, and 95.7%, respectively, showing the most photosensitizing effects. In sand, PS-3 was more effective than any other photosensitizer : PS-1 (19.6%), PS-3 (64.1%) and PS-6 (17.9~19.4%). Five photoproducts of quinclorac in methanol were identified by GC-MS and quinclorac added with the photosensitizer PS-1 gave three photoproducts. Photoproducts with an aldehyde group formed in methanol were confirmed by the reduction of sodium 3,5-dinitrosalicylate in the Lindsay's method. *E. crus-galli* var. *oryzicola* was not controlled by the quinclorac residues photodegraded at the concentrations higher than 30 ppm of the photosensitizer PS-3 in a flooded rice paddy soil. These results indicate that the quinclorac residues in aqueous solution and soil can be degraded efficiently by the photosensitizers PS-1, PS-3, and PS-6.

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