

벼 재배 Lysimeter 환경에서 제초제 ^{14}C -molinate의 분포 및 이동성 평가

박병준* · 김찬섭 · 박경훈 · 박현주¹ · 임건재 · 최주현 · 심재한² · 류갑희

농업과학기술원 농산물안전성부, ¹농촌진흥청 연구개발국

²전남대학교 응용생물공학부

요약 : 벼 재배환경 중 lysimeter를 이용하여 ^{14}C -molinate를 처리한 후 20주 동안 조사한 결과 총 용탈수량은 lysimeter 토양의 2.31 pore volume인 217,465 mL 이었으며, 용탈된 방사능은 1년차 실험에서 1.05%, 2년차 실험에서는 0.34% 수준이었다. 지표면에서 방출된 CO_2 양은 1년차 실험이 6.47%, 연속 실험한 2년차 실험이 0.03%로 약 500배 가량 감소되어 검출되었다. 토심별 방사는 분포는 1년차 실험의 경우 토심 0~10 cm는 18.0%, 10~20 cm는 4.3%로 분포되어 토심 20 cm 이내에 90% 이상이 분포하고 있었으며, 토양에 총 처리 방사능의 24.8%가 잔류되었다. 또한 2년차 실험에서는 토심 0~10 cm는 13.3%, 10~20 cm는 1.1%로 분포되었고, 처리 방사능의 18.0%가 토양에 잔류되었다. 수확 후 벼로 흡수 이행된 ^{14}C -molinate의 방사능은 처리방사능의 11.46%이었으며, 그 분포는 벼짚 11.11%, 현미 0.24%, 왕겨 0.08%, 그리고 이삭이 0.03%로 주로 벼짚에 분포되어 광합성이 활발하게 일어나는 잎과 줄기에 축적이 많은 것으로 나타났다. 벼 수확 후 lysimeter의 표지물질의 종합적인 분포비는 최초 처리한 방사능의 25.24%는 토양에, 11.64%는 벼에 분포하였으며, 1.05%는 용탈수로 용탈되었고, 0.02%는 휘산성 유기화합물로 전환되었으며, 6.47%는 $^{14}\text{CO}_2$ 로 무기화되어 총회수율은 44.42%이었다. 처리 방사능의 55.58%는 소실되었는데 이는 주로 물중에서의 휘산과 수도채로 흡수 이행되어 휘산되었다. (2006년 8월 20일 접수, 2006년 9월 17일 수리)

색인어 : ^{14}C -molinate, 벼, 농토양, 분포, 이동성

서 론

작물재배환경 중 농약의 행적은 농약자체의 이화학적 특성, 재배형태, 기상환경, 토양 중 흡·탈착, 용탈, 휘산, 가수분해, 광분해, 생물학적 및 화학적인 분해, 그리고 속박잔류물 (bound residue) 형성 등의 복합적인 과정을 걸쳐 결정된다(Burauel과 Fuhr, 2000; Kordel 등, 1991). 위와 같이 환경 중 농약의 행적은 환경인자에 의해 크게 달라질 수 있으며 실험방법과 조건에 따라 결과의 차이는 클 수 있으므로 보다 정확한 시험을 하기 위해서는 실제 포장조건에서 표지물질을 사용한 실험이 추천되고 있다. 그러나 표지물질로 방사성물질을 사용할 경우 환경오염 가능성 때문에 실제 경작지 토양에서 할 수 없다는 문제점이 있다. 이러한 문제점 때문에 포장조건과 비슷하면서 표지물질을 제어할 수 있는 lysimeter 시험법이 수행되고 있다. Lysimeter를 이용한 시험방법은 stainless steel이나 aluminum을 재질로 lysimeter를 제작한 다음 실제포장

으로 옮긴 후 토양에 심어서 토층의 교란없이 자연상태의 토층을 채취하여 작물을 재배하면서 포장조건의 기후와 함께 실험을 수행한다는 장점이 있다. 이 시험방법으로는 농약의 식물체에 의한 흡수이행과 대사작용, 토양 중 이동과 용탈, 토양잔류물과 속박 잔류의 형태, 표면으로부터 발생한 $^{14}\text{CO}_2$ 와 휘발물질의 포집 등 농약의 환경 중 행적을 종합적으로 구명할 수 있는 실험법이다. 이러한 실험법은 70년도 초반 독일 등 일부국가에서 처음 도입되었고, 초기 lysimeter는 사각형으로 재질은 poly propylene이었으며, 1974년부터 원형과 stainless steel이 사용되고 있다. 주로 lysimeter 표면적은 0.5 m²와 1 m² 로, 토양깊이는 실험목적에 따라 다르나 일반적으로 85~150 cm가 주로 사용되고 있다. 또한 1990년부터는 lysimeter 처리 농약에 대한 휘산작용을 구명하기 위해 독일의 울리히 연구센터(Juelich Research Center, ICG-IV)에서 wind tunnel이라는 실험장치를 개발하여 실험하고 있으며 이들 연구결과와는 농약휘산에 대한 BBA 가이드라인을 설정하는데 많은 영향을 주었으며 예측모델을 개발하

*연락처

는데 사용되고 있다(Kordel 등, 1991; Steffens 등, 1992; Rudel 등, 1993). 국내에서는 Kim 등(2002)이 lysimeter에 벼를 재배하면서 농약의 용탈 무기화, 그리고 토심별 잔류 및 분해산물 구명 등을 통해 농약의 행적이동에 중요한 자료를 제시하였다.

Molinate는 미국 환경보호청이나 일본 국립의약품식품위생 연구소에서 내분비계장애 의심물질로 지정하고 있는 물질로 국내에서 단기간(5월 하순~6월 중순)에 수도용 제조제 사용량의 1/3정도인 700 a.i. M/T 이상이 광범위하게 투하되기 때문에 환경노출에 의한 비표적 생물이나 작물에 대한 유해성이 우려되고 있는 실정이다(박 등, 2005a).

따라서 본 연구는 환경 중 molinate의 행적 및 노출성과 휘산에 대한 보다 정확하고 종합적으로 행적을 구명하고자 lysimeter와 molinate의 ¹⁴C 표지물질을 이용하여 벼 재배 환경 중 분포와 이동성을 구명하고자 실험을 수행하였다.

재료 및 방법

시험화합물

표지물질로 사용된 ¹⁴C-Molinate (S-ethyl hexahydro [2-¹⁴C]-azepine-1-carbothioate) 표준품(그림 1)은 Zeneca Agrochemicals(England)사로부터 분양받았으며, 고유방사능(specific activity)은 0.98 G Bq mmol⁻¹이었고, TLC radio scanner에 의한 방사화학적 순도는 98.51%이었다. 비표지 molinate 원제는 화학적 순도가 95.5%로 Zeneca Agrochemicals(현 Syngenta)에서 제공 받았다.

제품농약은 국내에서 판매되고 있는 피라조설프론에 질·모리네이트(pyrazosulfuron-ethyl 0.07% + molinate 5%) 입제를 사용하였다.

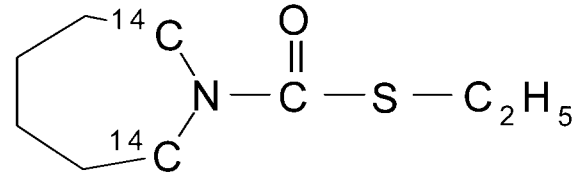


Fig. 1. Structural formula and ¹⁴C-labeled position of molinate molecule.

Lysimeter 설치

높이 85 cm, 내경 56.4 cm, 두께 0.8 cm, 표면적 0.25 m²의 stainless steel로 제작된 원통형 lysimeter를 자연상태의 soil core를 얻기 위해 수원시 권선구 당수동 소재 농업과학기술원 당수동 논 포장에 옮겨 굴삭기를 이용하여 수직으로 서서히 눌러 토심 75 cm깊이의 soil core를 지닌 lysimeter를 만들었다(그림 2).

Lysimeter는 높이 105 cm, 직경 110 cm의 검정색 PVC 통 속에 설치하고 두 통 사이에는 토양을 충분히 채워줌으로써 외부기상에 대한 온도변화를 최소화시켰고, 비가림 하우스내에 설치하여 강우의 영향을 피하였다. 또한 soil core를 통과한 용탈액을 수집하기 위해 lysimeter 밑부분에 굵은 자갈과 모래를 채우고 PVC 호스로 연결하여 용탈액을 받았다(그림 3).

Lysimeter에 사용된 soil core의 물리적 특성은 한국 정밀토양도 및 토양 분류해설에 의해서 조사한 결과

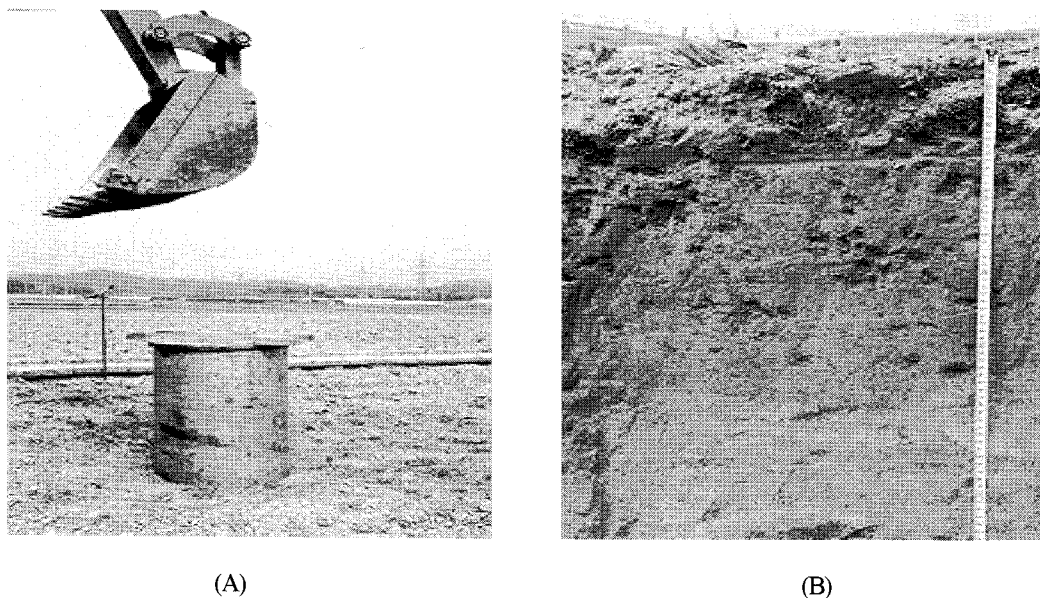


Fig. 2. How to get an undisturbed soil core (A) and its soil profile (B).

Table 1. Physicochemical characteristic of lysimeter soil

Profile (cm)	pH (1:5 H ₂ O)	OM (g kg ⁻¹)	CEC (cmol ⁺ kg ⁻¹)
0~14	5.28	16.50	39.52
14~25	5.46	14.43	32.45
25~45	5.96	11.53	23.95
45~69	6.29	9.18	17.86
69~75	6.39	7.80	17.27

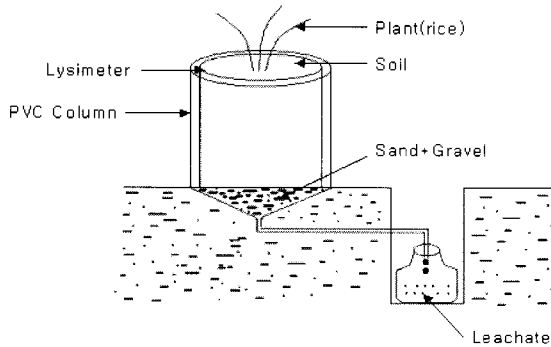


Fig. 3. Layout of the field lysimeter with rice growing.

배수가 약간 양호한 사양토로써 lysimeter 실험에 적합한 강서토이었으며 화학적 특성은 표 1에 물리적 특성과 토층단면은 표 2와 그림 3에 각각 나타내었다.

벼 재배 및 molinate의 처리

설치가 완료된 lysimeter에 5 cm의 담수심이 유지되도록 3주 동안 물을 지속적으로 공급하면서 벼 이앙 전에 기비로 N-P-K를 120-90-110 kg ha⁻¹ 수준으로 시비하고 32일 자란 동진벼(*Oryza sativa* L.)를 3주씩 9 지점에 이앙하고 관행법에 따라 벼를 재배하였다. 또한 질소는 30 kg ha⁻¹ 수준으로 출수기에 추비하였다. 벼 이앙 후 11일째에 추천살포량인 1.5 kg(a.i.) ha⁻¹에 상당하는 molinate와 혼합제로 사용되는 pyrazosulfuron-ethyl 21 g(a.i.) ha⁻¹ 처리하였다. 즉 molinate의 전체량이 37.5 mg이 되도록 ¹⁴C-molinate(7.44 MBq)와 비표지 molinate 및 pyrazosulfuron-ethyl 0.525 mg을 methanol에 녹여 250 g의 토양에 미리 처리하고 methanol을 완전히 휘발시킨 후 균일하게 섞고 담수상태의 lysimeter 표면에 골고루 살포하였다. 처리 후에도 물이 마르지 않도록 일정한 담수상태를 유지하였다. Molinate를 처리한 lysimeter에 관행법에 따라 벼를 2년간 연속적으로 재배하면서 molinate의 행적을 추적하였다.

벼 재배기간 중 Molinate의 휘발성 물질과 ¹⁴CO₂의 포집

Lysimeter에 벼를 재배하는 동안 표면수와 토양으로

부터 방출되는 휘발성 물질과 ¹⁴CO₂를 측정하기 위하여 길이 25 cm, 내경 7.5 cm Pyrex[®]유리로 제작된 원통형 용기를 lysimeter 표면 4지점에 설치하고, 펌프를 이용하여 공기를 20~50 mL min⁻¹ 유속으로 흡입시키면서 공기중 ¹⁴CO₂와 휘발성 유기화합물을 포집하였다. Lysimeter 토양 표면에 설치된 포집장치의 표면적은 lysimeter 표면적의 약 1/50인 50.24 cm²이었다. 즉, 그림 4와 같이 유리원통에 각각 공기의 입구 및 출구를 만들고 토양표층에서 토심 20 cm 깊이까지 심은 후 공기가 들어가는 입구에는 유입 공기 중에 함유된 ¹⁴CO₂를 제거하기 위해 sodalime trap을 연결하였고 출구에는 50~100 mL의 0.1N-H₂SO₄용액이 함유된 trap과 역류 방지용 trap, 50~100 mL의 2N-NaOH용액이 함유된 trap 2개를 차례로 연결하고, 여기에 펌프를 연결하여 20~50 mL min⁻¹의 유속으로 공기를 흡입하면서 휘발성 유기물질과 ¹⁴CO₂가 포집되도록 하였다.

Sodalime 교환시기는 한달에 1회 교환했으며, 시료 채취 시기는 2주마다 정기적으로 채취하였고, 휘발성 유기화합물이 포집된 0.1N-H₂SO₄와 ¹⁴CO₂가 포집된 2N-NaOH용액을 5 mL를 각각 취해서 Aquasol[®] 15 mL와 잘 혼합하여 하룻밤 정치 후 LSC에서 방사능을 측정하였다.

식물체와 토양의 시료조제

1년차 벼 재배 후 lysimeter 토양의 층위별 방사능 분포를 측정하기 위해 토양표면으로부터 토심 50 cm 깊이까지 각 10 cm 깊이별로 나누어 4지점에서 직경 3 cm 토양 시료 채취기(오거)를 이용하여 채취하였다. 시료채취 후에는 반드시 시료채취 지점(soil core hole)을 농약이 처리되지 않은 토양으로 채우고 다져서 다음의 시험에 영향을 최소화하였으며, 플라스틱막대로 표지하여 동일 지점에서 연속적인 시료채취를 방지하였다. 채취한 시료는 음건 후 0.2 mm 체를 통과시켜 잘 혼합한 후 막자사발을 이용하여 미세하게 마쇄하여 0.4~0.6 g 범위를 취해서 3반복으로 sample oxidizer에서 연소시켜 방사능을 측정하였다. 또한 2년차 실험도 토층을 파괴시키지 않으면서 10 cm 간격

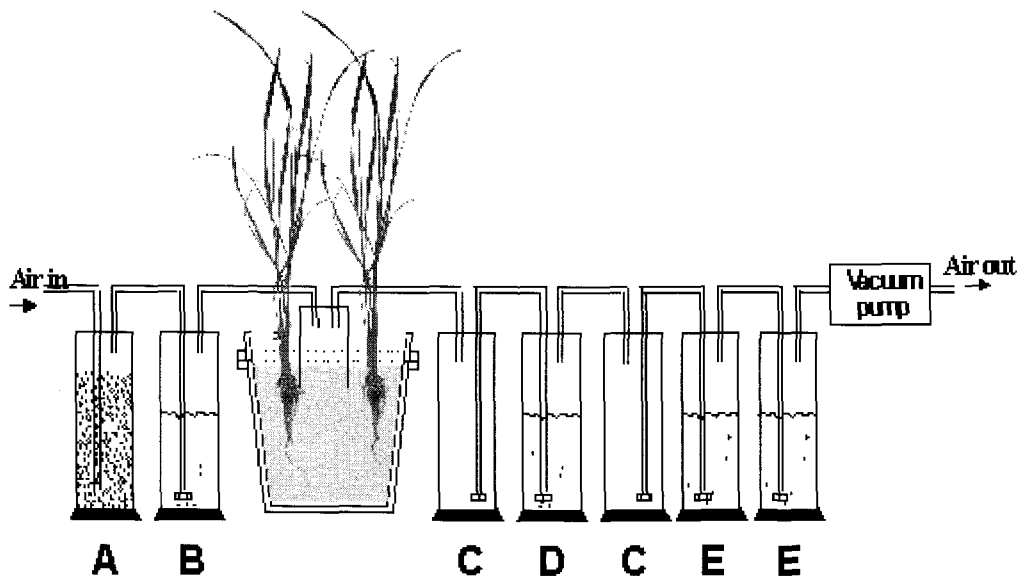


Fig. 4. Layout of the trap system used for capture of evolved ^{14}C -volatile organic compounds and $^{14}\text{CO}_2$ from lysimeter soil and surface water.

- A : Trap filled with soda lime to eliminate CO_2 in air
- B : Gas-washing bottle containing water
- C : Empty bottle to prevent the backward flow
- D : 0.1N- H_2SO_4 trap to collect ^{14}C -volatile organic compounds
- E : 1N- NaOH trap to absorb $^{14}\text{CO}_2$ evolved.

으로 나누어서 토양을 채취하여 음건 후 분석시료를 조제하여 상기 과정과 같은 절차를 거쳐 방사능을 측정하였다.

식물체 시료인 벼는 황엽기가 되었을 때 토양표면이 건조되도록 관수를 중단하여 시험약제 처리 후 108일에 지상부위를 토양표면에 최대한 인접하도록 채취하였다. 채취된 시료는 벼짚과 낱알 및 낱알을 제거한 이삭부위로 나누어 먼저 음건하고 열풍건조기에서 50°C 로 48시간 건조 후 벼 시료의 건물중을 구하였다. 벼짚 및 이삭은 가위로 0.5~1.0 cm 크기로 잘게 잘라 food mixer(HMW-1800, 현주전자)로 마쇄하여 분말상태로 만들었으며, 정조(正租)는 현미기를 이용하여 왕겨와 현미로 분리한 후 위와 같은 방법으로 마쇄하여 분석시료로 하였다.

^{14}C 방사능 계측

^{14}C -Molinate를 처리 후 lysimeter 토양으로부터 용탈되는 용탈수 중 방사능 계측은 2주마다 받아 모은 용탈수의 총부피를 조사한 다음 이 용액 5 mL을 20 mL vial에 넣고 LSC cocktail인 Aquasol[®] 15 mL와 잘 혼합하여 하룻밤 암조건에서 정치 한 후 LSC에서 계측하였다.

조제된 토양시료는 400~600 mg을 Combusto-cone에

정확히 칭량하여 넣고 연소를 촉진시키기 위한 보조제로 microgranular cellulose powder를 0.5 g 가한 후 Combusto-pad로 덮은 후 pellet press로 압축하여 tablet 형태로 만들어 sample oxidizer로 2분간 연소시켰으며, 연소시 발생된 $^{14}\text{CO}_2$ 는 10 mL의 Carbosorb E 8 mL의 PermaFlour E⁺에 포집시킨 다음 하룻밤 동안 암조건에서 정치한 후 LSC에서 계측하였다.

조제된 식물체 시료는 200~400 mg을 Combusto-cone에 정확히 칭량하여 넣고 토양시료와 같이 tablet으로 만들어서 sample oxidizer로 1.5분간 연소시켜 발생된 $^{14}\text{CO}_2$ 의 양을 10 mL의 Carbosorb E 8 mL의 PermaFlour E⁺로 포집시켜 하룻밤 동안 암조건에서 정치한 후 LSC에서 계측하였다.

결과 및 고찰

용 탈

Lysimeter 토양 중 용탈된 ^{14}C -molinate의 방사능은 그림 5에 나타난 바와 같았다. ^{14}C -Molinate를 처리한 후 20주 동안 용탈된 방사능은 1년차 실험에서는 처리 방사능의 1.05%, 2년차 실험에서 0.34% 수준이었다.

1년차 실험에서 용탈수에서의 방사능의 검출 경향은 약제 처리 후 4주째부터 용탈되기 시작하여 검출

Table 2. Physical characteristic of the soil profile used for lysimeter experiment

Profile	Characteristics
0~14 cm A _{pg}	Dark gray(2.5Y 4/0), Silt loam ; few distinct dark brown (7.5YR 4/4) mottles, friable, slightly sticky and slightly plastic ; many fine rice roots ; weak fine granular structure ; clear smooth boundary
14~25 cm B ₁	Dark gray(10YR 4/1), fine sandy loam ; common fine to medium distinct dark brown(7.54YR 4/4) mottles ; many fine rice roots and common fine verticle tubular pores ; slightly sticky and plastic moderate and coarse prismatic structure ; clear smooth boundary
25~45 cm B ₂	Dark grayish brown(10YR 4/2), fine sandy loam ; common fine faint gray (10YR 5/1) and common fine medium distinct dark brown (7.5YR 3/2) mottles ; slightly sticky and slightly plastic ; weak coarse prismatic structure ; clear smooth boundary
45~69 cm B ₃	Lihgt yellowish brown(10YR 6/4), fine loamy sand ; common fine to medium reddish brown (5YR 4/4) and few fine gray(10YR 5/1) mottles ; loose and non plastic ; very weak subangular blocky structure ; clear smooth boundary
69 cm B ₃	Gray(7.5YR N5/), silt loam ; common medium to coarse distinct reddish brown(5YR 5/4) mottles, slightly sticky and slightly plastic ; weak subangular blocky structure

초기에는 시간이 경과할수록 용탈수 중 방사능이 증가 하였으나 시간이 지남에 따라 거의 일정한 경향으로 검출되었다. 실험한 lysimeter의 토층은 표 2에 나타낸 바와 같이 4가지 토층으로 구성되어 있었고 각 토성은 silt loam(0~14 cm), fine sandy loam(14~45 cm), fine loamy sand(45~69 cm), silt loam(69~75 cm) 이었다. 각 토층의 입자 밀도는 공극이 없는 암석 자체의 밀도와 동일한 값으로 일반 경작지에 적용하는 값인 2.65 g cm^{-3} 을 적용하였으며, 용적밀도는 각 토층의 토성에 따라 정해진 값을 적용하여 공극율을 구하였으며, 토양공극이 차지하는 용적을 1 pore volume으로 하였다(조 등, 1992). Lysimeter 토양의 총부피는 0.1875 m^3 이고, pore volume은 $7,427 \text{ mL}$ 이었다. 시험 기간 동안 총용탈수량은 $217,465 \text{ mL}$ 이었고, pore volume의 2.31배에 해당하는 용탈수가 용탈되었다. 또한 각 토성별 pore volume수는 표 3과 같다. 이와 같은 토층교란이 안된 lysimeter 실험은 자연 상태의 포장과 동일한 조건으로 볼 때 위와 같은 토성으로 구성된 포장에서 벼 재배 기간 동안 논물의 지하수로 이동은 이와 같은 수준으로 용탈될 것으로 예측되며, 1 pore volume이 용탈되는 기간은 7주가 걸렸다. 1년 차 실험 기간 동안에 용탈수로 용탈된 방사능은 처리 방사능의 1.05%이었다.

독일의 농약등록을 위한 지하 이동성에 관한 guideline은 반감기가 21일 이상이고, 수용해도가 30 mg L^{-1} 이상이면서 Kd값이 10보다 작고 Koc값이 $500 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 보다 작으면, PRZM나 PELMO와 같은 예측모델 계산식에 최악의 상황값을 적용해서 $0.1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 수

준 이상으로 검출되면 lysimeter 실험을 수행해야 된다(Nolting과 Schinkel, 1998; Nordmeyer와 Aderhold, 1994).

Lysimeter 실험결과 $0.1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 이상이 검출되고 ERC(Ecologically Relevant Concentration)과 TRC(Toxicologically Relevant Concentration) 값이 1 이상이면 등록은 보류된다. 이와 같은 기준으로 볼 때 molinate는 수용해도가 $970 \text{ mg L}^{-1}(25^\circ\text{C})$ 이고, 토성별 평균 K_{oc} 값이 $199 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이므로 lysimeter 실험을 수행해야 되며, 실제로 본 실험에서 총용탈수량 대비 검출된 용탈 방사능량을 추천살포량(150 g ha^{-1})으로 계산한 결과 $1.74 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 로 나왔다. 그러나 용탈된 방사능량이 분해되지 않았다는 가정이며, 이 용탈수의 방사능물질을 TLC로 확인해 본 결과 대부분 대사물질인 것으로 확인되었다. Nicholl(1988)은 토양 중 약제의 용탈에서 $\log K_{ow}$ 값이 중요한 인자로 관여하며, 이 값이 1보다 작으면 토양에 비교적 약하게 흡착되기 때문에 용탈가능성이 높은 반면 1보다 큰 값을 갖는 농약들은 토양에 흡착되므로 용탈 가능성이 낮다고 보고하였다.

이러한 보고를 참고로 할 때 molinate는 $\log K_{ow}$ 값이 2.88로 용탈보다는 흡착이 용이 할 것으로 나타났지만 GUS(groundwater ubiquity score)는 1.9~4.6으로 지하수 용탈 가능성이 있는 것으로 판명되었고 실제 실험에서는 용탈이 상당히 이루어짐을 확인할 수 있었다. 참고로 GUS 모델식 [$GUS = (\log DT_{50}) - (4 - \log K_{oc})$] 은 농약의 토양 중 반감기와 유기탄소기준 흡착분배 계수를 이용하는 지하수 오염가능성에 대한 평가기준

Table 3. Bulk densities and porosities of used soil profile in lysimeter and total leachate volume during 1st experiment for 20 weeks

Profile (cm)	Soil ^{a)}	Bulk density (g mL ⁻¹)	Porosity (%)	Pore volume (L)	Leachate	
					Total volume (L)	No. of PV ^{b)}
0~14	SiL	1.15	56.6	19.81	217.465	10.98
14~45	fSL	1.30	50.9	39.45	217.465	5.51
45~69	fLS	1.48	44.2	26.52	217.465	8.20
69~75	SiL	1.15	56.6	8.49	217.465	25.61
Total				94.27	217.465	2.31

^{a)}SiL : silt loam, fSL:fine sandy loam, fLS:fine loamy sand.

^{b)}PV : pore volume.

으로 2.8 이상이면 용탈 가능성이 있는 물질이고, 1.8 이하이면 지하수 용탈 가능성이 없는 물질로 판정한다(Marco와 Enzo, 1995).

2년차 시험시작 전 lysimeter 토양 깊이별 방사능은 그림 7에서 보는 바와 같이 0~10 cm는 14.3%, 10~20 cm는 3.2%, 20~30 cm는 1.1%, 30~40 cm는 1.2%로 처리 방사능의 19.8%가 분포하였는데, 2년차 실험 중 용탈 방사능은 처리 방사능의 0.34%가 검출되었다. 이 시험기간 동안 총용탈수량은 305,460 mL이었고, 3.82의 pore volume의 용탈수가 용탈되었다. 용탈수량 대비 검출된 용탈 방사능량을 추천 살포량(150 g ha⁻¹)으로 계산한 결과 2.05 µg L⁻¹로 검출되어 1년차 보다 다소 높게 검출되었는데, ¹⁴C-방사능 물질이 시간이 지남에 따라 토양하층으로 이동되기 때문인 것으로 생각된다.

벼 재배기간 중 ¹⁴CO₂ 및 휘발성 물질의 조사

1년차 실험에서 ¹⁴C-molinate를 처리한 후 16주 동안 토양에서 방출된 ¹⁴CO₂는 그림 6에서 보는 바와 같이 처리방사능의 6.47%이었다. 또한 2년차 실험에서는 1년차 처리 방사능의 0.013%로 약 500배 가량 감소되어 검출되었다. 여러 연구자들(Imai와 Kuwatsuka, 1986, 1988; Nicholls, 1988; Williams 등, 1976)은 화합물이 ¹⁴CO₂로 무기화되는 것은 화학적인 분해와 미생물적인 분해에 기인한다고 보고하였고, ¹⁴C-molinate 처리후 초기 6주 동안 ¹⁴CO₂의 발생이 급격히 증가되었는데 앞에서 언급한 바와 같이 molinate의 가수분해는 잘 일어나지 않으므로 어린묘의 담수조건에서 태양광에 의해 광분해가 일어난 것으로 추정되며, 벼가 성장하면서 지표에 도달하는 광량이 줄어들고, 물 중의 농도도 휘산, 흡착, 용탈등에 의해 낮아지면서 ¹⁴CO₂ 발생도 줄어지는 경향이라 생각된다. Charles 등

(1977)은 벼 재배환경에서 molinate 소실의 가장 중요한 요인은 휘산이며, 분해는 광분해에 의해서 주로 이루어진다고 보고하고 있고, Deuel 등(1978)은 미생물분해가 일차적으로 일어난다고 제안하고 있으며 토양 중 분해에 관여하는 미생물은 주로 *Mycobacterium* sp., *Flavobacterium* sp. *Streptomyces* sp.이라고 보고하고 있다. 일반적으로 농약을 처리하지 않은 대조구 토양보다 농약을 처리한 토양에 벼를 재배하였을 때 근권에 존재하는 bacteria나 효소가 많이 서식하고 있다는 연구보고 등이 있어 미생물들이 분해에 관여했을 것으로 생각된다. 2년차 실험에서 ¹⁴CO₂로의 무기화율은 0.013% 낮았는데, 시험전 표층(0~10 cm)의 방사능량은 처리량의 14.3% 분포되어 있어서 이 중 속박율이 72.6%로 높아 molinate가 토양에 강하게 흡착되어 화학적인 분해는 물론 미생물의 의한 분해율도 감소하여 ¹⁴CO₂의 발생이 낮은 것으로 생각되었다.

한편 시험기간 중 0.1N-H₂SO₄ trap에 모아진 휘발성 물질의 생성율은 1년차 실험에서 처리량의 0.02% 수준으로 검출되었으나, 2년차 실험에서는 자연방사능 수준으로 낮았다. 결과적으로 본 실험의 벼 재배환경에서 molinate 분해는 화학적, 생물학적 분해가 동시에 이루어지며, 논물과 토양을 통해 무기화에 의한 소실가능성은 7% 이내로 휘산과 토양흡착과 비교해 보면 낮다고 판단되었다.

벼 재배 후 토심별 ¹⁴C 방사능의 분포

¹⁴C-Molinate 처리 1년차 벼 재배 후부터 2년차 벼 재배 수확 후 까지 토심별 방사능의 분포를 조사한 결과는 그림 7에서 보는 바와 같다. 1년차 실험은 벼 수확 후 토심 40 cm 깊이까지 10 cm 간격으로 방사능의 분포를 조사하였을 때, 토심 10 cm까지 처리량의 18.0%, 10~20 cm까지 처리량의 4.3%, 20~30 cm

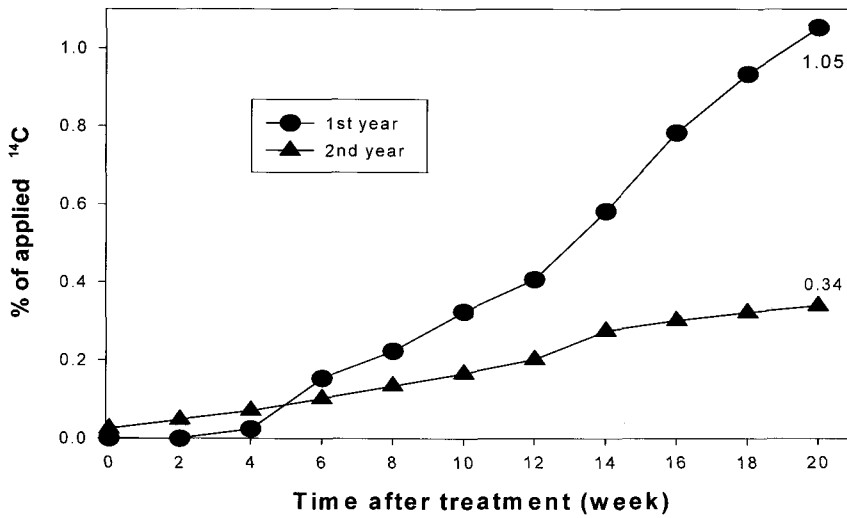


Fig. 5. Cumulative ¹⁴C-activity in leachates during two consecutive years from the soil lysimeter.

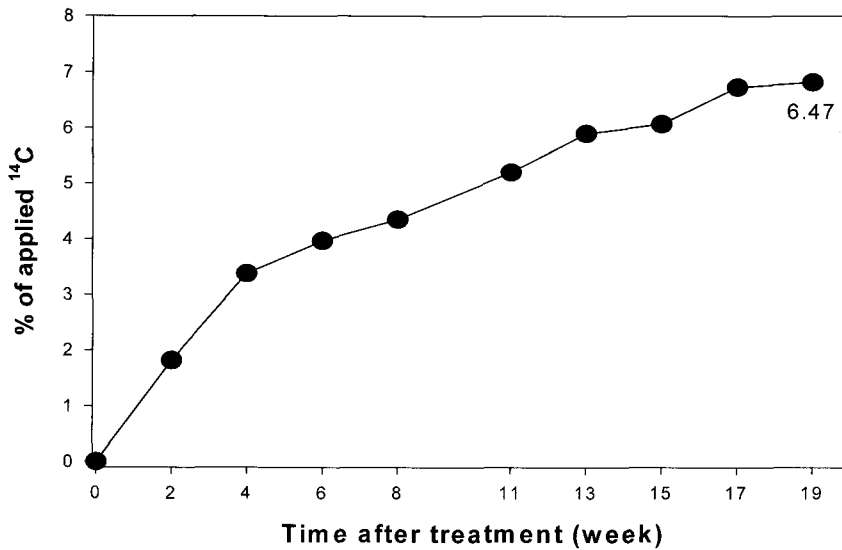


Fig. 6. Cumulative release rate of ¹⁴CO₂ released from the soil lysimeter during 1st experiment for 19 weeks.

처리량의 1.8% 그리고 40 cm 깊이에서는 0.7%가 검출되었으며, 토양 중 잔류방사능의 90%가 토심 20 cm 이내에 분포되었고, 처리 방사능의 24.8%가 잔류되었다. 또한 lysimeter에 벚를 재배하지 않은 휴경기간(10월 하순~5월 하순)을 거쳐 2년차 실험을 하기전 토양방사능은 토심 10 cm까지 처리량의 14.3%, 10~

20 cm까지 처리량의 3.2%, 20~30 cm 처리량의 1.1%, 30~40 cm 토층에서 처리량의 1.2%가 검출되었는데, 총처리 방사능의 19.8%가 분포하였다. 이는 1년차 실험 후 토양에 분포한 방사능의 20%가 소실되었으며, 30~40 cm 토층에서는 1년차 실험보다 많은 양이 분포하였는데, 이유는 휴경기간 동안 lysimeter 토양의

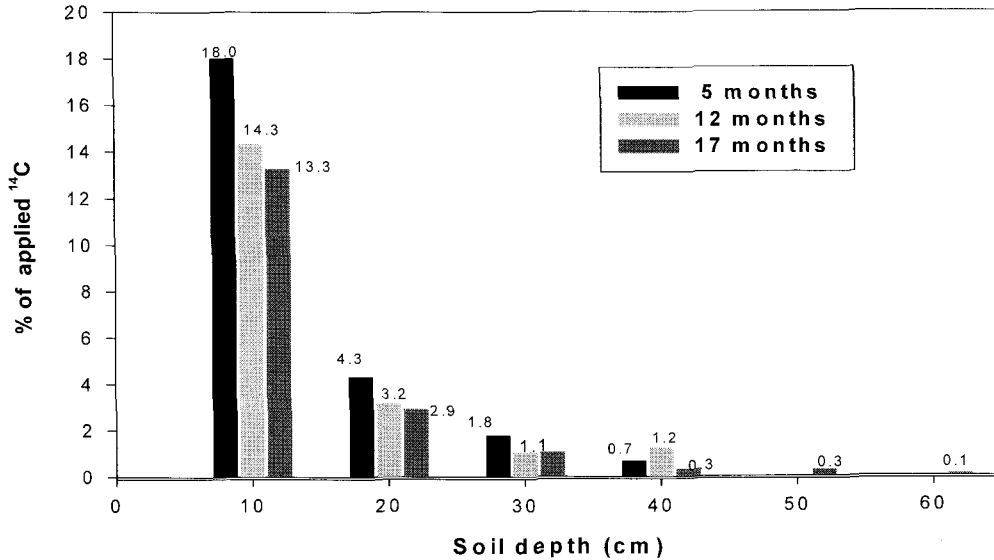


Fig. 7. Distribution of applied ¹⁴C in the soil segments of lysimeter.

건조를 방지하기 위하여 물을 자연상태와 비슷하게 공급해주어 분해와 용탈이 계속해서 진행되었기 때문인 것으로 생각된다.

2년차 벼 재배 후 토심 60 cm 깊이까지 10 cm 간격으로 방사능 분포를 조사 하였을 때, 토심 10 cm 까지 처리량의 13.3%, 10~20 cm에는 처리량의 2.9%, 20~30 cm에는 1.1% 그리고 40 cm 이하의 깊이에서는 0.7%가 검출되어 총 처리 방사능의 18.0%가 lysimeter 토양에 잔류되었다. 처리방사능의 경시적인 변화는 시간이 지남에 따라 토양 중 잔류량이 적게 분포되었는데 벼에 흡수이행되거나 분해, 용탈되어 소실되기 때문인 것으로 생각되며, 또한 벼 재배가 계속되는 동안 토양 하층으로 방사능 분포가 이행되는 것으로 확인되었다.

이와 같은 결과를 종합해 보면 토심 20 cm 이내에 토양 분포량의 90% 이상이 잔류되었고, 유기물 함량이 가장 높은 토심 10 cm에서 다른 토심에 비해 방사능이 4배 이상까지 높게 검출되어 molinate의 토양 잔류는 토양에 의한 흡착과 유기물 함량과 매우 밀접한 관계를 가질 수 있음을 시사하였다. 이와 같은 사실을 Johnson과 Lavy(1995)는 molinate 성분이 토양 유기물에 bound residue 되어 생물 이용성이 감소한다고 보고하고 있다. 또한 Celis 등(1997)의 보고에 의하면 농약의 토양 중 흡착에는 유기물함량과 점토광물이

주로 관여하는데, 화합물의 물에 대한 용해도가 10⁻³M 이하이면 점토에 대부분 흡착한다고 하였다. 이러한 보고를 볼 때 molinate는 물에 대한 용해도가 5.23×10⁻³M(25℃)로써 지하수로 용탈보다는 토양에 흡착될 가능성이 높을 것으로 생각되었다.

수확 벼 중 방사능의 분포

수확기까지 재배한 벼를 각 부위별로 방사능의 분포를 조사하기 위하여 건물중을 평량하였다. 표 4에서 처럼 지상부의 건물중이 719.9 g으로 줄기와 잎이 63.2%, 이삭 1.2%, 현미 29.3% 그리고 왕겨가 6.3%를 차지하였다. 한편 벼 중 방사능 분포는 표 5에 나타난 바와 같이 1년차 실험 수확 작물체에서 처리방사능의 11.46%를 흡수하였는데, 그의 분포량은 줄기와 잎에 11.11%, 현미 0.24%, 왕겨 0.08%, 그리고 이삭이 0.03% 순으로 방사능의 분포 비가 벼의 건물중과 비례하고 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 2년차 실험에서는 방사능처리량의 0.063%가 검출되어 1년차 실험의 180배 이상이 감소되어 검출되었다. 이런 이유는 2년차 시험전 토양에 잔류되어 있는 방사능은 초기 처리 방사능량의 약 20% 가량이 존재되어 있으나 그중 70% 이상이 생물이용성이 없는 bound residue로 존재해 있어 벼에 의해서 흡수·이행이 되지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

Table 4. Weight portion of rice plant after harvest in 2000

Classification	Straw	Ear	Brown rice grain	Chaff	Total
Dry weight(g)	455.2	8.8	210.4	45.5	719.9
Weight ratio(%)	63.2	1.2	29.3	6.3	100

Table 5. Distribution of applied ¹⁴C from rice plant after harvest in lysimeter (Unit : %)

Time	Straw	Ear	Brown rice grain	Chaff	Total
1st year	11.1	0.03	0.24	0.08	11.46
2nd year	0.061	0.001	-	0.001	0.063

Table 6. Amount of ¹⁴C-molinate equivalents^{a)} remaining in the different parts of rice plant after harvest

Time	¹⁴ C-Radioactivity remaining (mg kg ⁻¹)			
	Straw	Ear	Brown rice grain	Chaff
1st year	0.345	0.053	0.016	0.025
2nd year	0.009	0.003	0.002	0.003

^{a)}Calculated on the basis of the specific ¹⁴C-activity of the ¹⁴C-molinate applied.

부위별로 존재하는 방사성 물질을 전부 모화합물의 형태라고 가정하고 molinate로 환산해 보면 표 6에서와 같이 1년차 실험에서 수확한 벼 시료 중 잎과 줄기는 0.345, 이삭 0.053, 왕겨 0.025 그리고 현미 0.016 mg kg⁻¹ 수준으로 검출되었다.

이것을 보면 단위 무게 당 방사능이 가장 많이 분

포된 부분은 잎과 줄기였고, 가장 낮은 부위는 현미로 나타났다.

Lysimeter 중 방사능 분포

종합적으로 1년차 실험 후 벼 재배 환경에서 벼 수확 후 lysimeter의 전반에 분포된 방사능을 보면 그림

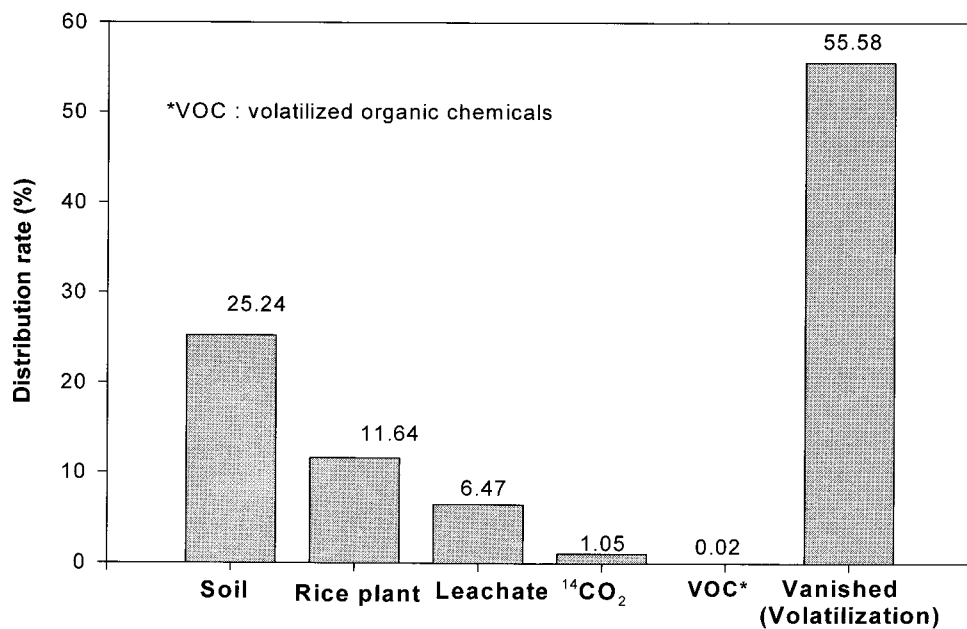


Fig. 8. Distribution of ¹⁴C-radioactivity in the lysimeter after 1st year experiment.

8에서와 같이 최초 처리한 방사능의 25.24%는 토양에, 11.64%는 벼식물체에 분포하였으며, 1.05%는 용탈수로 용탈되었고, 0.02%는 휘산성유기화합물로 전환되었으며, 6.47%는 ¹⁴CO₂로 무기화되어 lysimeter에서 회수율은 44.42%이었다. 처리한 총 방사능량의 55.58%는 소실되고 없었다. Charles 등(1977)은 벼 재배환경에서 molinate는 4일 이내에 24% 이상이 휘산되며 결국 처리량의 75~85%가 휘산에 의해서 소실된다고 보고하고 있는 것과 같이 이 실험에서 회수되지 않은 ¹⁴C-molinate는 주로 물 중에서의 휘산과 수도체에 이행 흡수되어 휘산되었을 것으로 추정되며, 벼 재배 환경에서 molinate의 주요 소실인자는 휘산에 의한 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구의 시험물질인 ¹⁴C-molinate은 Astra Zeneca (현 Syngenta)에서 제공받아 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

인용문헌

- Burauel, P. and F. Fuhr (2000) Formation and long-term fate of non-extractable residues in outdoor lysimeter studies. *Environmental Pollution* 108(1):45~52.
- Burauel, P., A. Wais and F. Fuhr (1998) Soil-bond residue. Chapter 13. American Chemical Society.
- Celis, R., L. Cox, M. C. Hermosin and J. Cornejo (1997) Sorption of thiazafuron by iron- and humic acid-coated montmorillonite. *J. Environ. Qual.* 26:472~479.
- Charles J. S., B. B. James and D. G. Crosby (1977) Dissipation of molinate in a rice field. *Agri. Food Chem.* 25:940~945.
- Deuel, L. E., F. T. Turner, K. W. Brow and J. D. Price (1978) Persistence and factors affecting dissipation of molinate under flooded rice culture. *J. Environ. Qual.* 7:373~377.
- Imai, Y. and S. Kuwatsuka (1982) Degradation of the herbicide molinate in soils. *J. Pesti. Sci.* 7:487~497.
- Imai, Y. and S. Kuwatsuka (1988) Residues of the herbicide molinate and its degradation products in pot soil and rice plants. *J. Pesti. Sci.* 13:247~252.
- Imai, Y. and S. Kuwatsuka (1984) Uptake, translocation, and metabolic fate of the herbicide molinate in plants. *J. Pesti. Sci.* 9:79~90.
- Imai, Y. and S. Kuwatsuka (1986a) Substrate specificity and induction of degrading activity for the herbicide molinate in three microbes isolated from soil. *J. Pesti. Sci.* 11:563~572.
- Imai, Y. and S. Kuwatsuka (1986b) The mode of metabolism of the herbicide molinate by four strains of microorganisms isolated from soil. *J. Pesti. Sci.* 11:111~117.
- Johnson, W. G. and T. L. Lavy (1995) Persistence of carbofuran and molinate in flooded rice culture. *J. Environ. Qual.* 24:487~493.
- Kim, I. S., L. A. Beaudette, J. H. Shim, J. T. Trevors and Y. T. Suh (2002) Environmental fate of the triazole fungicide propiconazole in a rice-paddy-soil lysimeter. *Plant and Soil* 239:321~331.
- Kordel, W., M. Herrchen and W. Klein (1991) Experimental assessment of pesticide leaching using undisturbed lysimeters. *Pesti. Sci.* 31:337~348.
- Marco V. and E. Funari (1995) Pesticide risk in groundwater. CRC press. USA.
- Nicholls, P. H. (1988) Factors influencing entry of pesticides into soil water. *Pestic. Sci.* 22:123~137.
- Nolting, H. G. and K. Schinkel (1998) Lysimeter data in pesticide authorization. *ACS Symposium Series* 699:238~245.
- Nordmeyer, H. and D. Aderhold (1994) Engineering and operation of a lysimeter station for the estimation of pesticide leaching through soil profiles. *Zeitschrift fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde* 157(2):93~98.
- Rudel, H., S. Schmidt, W. Kordel and W. Klein (1993) Degradation of pesticide in soil-comparison of laboratory experiments in a biometer system and outdoor lysimeter experiments. *Science of the Total Environment* 132(2~3):181~200.
- Schwarzenbach, R. P., P. M. Gschwend and D. M. Imboden (1993) *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons Inc. Press, USA.
- Steffens, W., W. Mittelstaedt, A. Stork, and F. Fuhr (1992) The lysimeter station at the institute of radioagronomy of the research center Juelich GMBH (KFA). *Lysimeter studies of the fate of pesticides in the soil*. British Crop Protection Council, Monograph

- No 53:21~34.
- Tomlin, C. (1997) The pesticide manual, 13th ed. Crop Protection Publication.
- Williams, I. H., H. S. Pepin and M. T. Brown (1976) Degradation of carbofuran by soil microorganisms. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 15:244~250.
- 박병준, 박현주, 이병무, 임양빈, 최주현, 류갑희 (2005a) 논 토양 환경 중 제초제 molinate의 잔류성과 분해 특성. 한국농약과학회지 9(1):60~69.
- 박병준, 최주현, 김찬섭, 임건재, 오병렬, 심재한 (2005b) 벼 재배 환경 중 molinate의 휘산과 공기 중 고추약해 발현 농도. 한국농약과학회지 9(1):70~80.
- 박병준, 박현주, 이병무, 임양빈, 최주현, 류갑희 조성진, 박천서, 엄대익 (1992) 삼정토양학. 향문사.

Distribution and Mobility of Herbicide ^{14}C -Molinate in a Rice-Paddy-Soil Lysimeter

Byung-Jun Park*, Chan-Sub Kim, Kyung-Hun Park, Hyeon-Ju Park¹, Geon-Jae Im, Ju-Hyeon Choi, Jae-Han Shim² and Gab-Hee Ryu (*National Institute of Agricultural Science & Technology. RDA, Suwon 441-707, Korea*, ¹*Research Management Bureau, Rural Development Administration, Suwon 441-707, Korea*, ²*Division of Applied Bioscience and Biotechnology and Institute of Agricultural Science and Technology, Gwangju 500-757, Korea*)

Abstract : This study was designed to assess molinate fate in the lysimeter by measuring the total radioactivity in the leachate, evolved $^{14}\text{CO}_2$, and ^{14}C -residues in soil and rice plant. The amounts of applied ^{14}C in the leachate from the lysimeter for 20 weeks were 1.05% in 2.31 pore volume (217,465 mL) at the first and 0.34% in the second year, respectively. The amount of $^{14}\text{CO}_2$ evolved from the lysimeter accounted for 6.47% and 0.03% of applied ^{14}C in the first and second year. The ^{14}C -activities in the soil layer of the lysimeter were distributed 18.0% (1st) and 13.3%(2nd) in the depth of 0 to 10 cm, 4.3 (1st) and 1.1% (2nd) in the depth of 10 to 20 cm. Most of the applied ^{14}C was detected in the top 20 cm soil layer. Total ^{14}C in rice plants grown at lysimeter were detected 11.46% of applied ^{14}C . 11.11% in straw, 0.24% in brown rice grain, 0.08% in chaff and 0.03% in ears were distributed in the first year. Consequently, environmental fate of molinate using lysimeter simulating a paddy rice field were investigated 25.24% in soil, 11.64% in rice plant, 1.05% in leachate, 6.74% in evolved $^{14}\text{CO}_2$ and 0.02% in volatilized organic chemicals in the first year.

Key words : ^{14}C -molinate, lysimeter, rice plant, rice-paddy-soil, distribution, mobility

*Corresponding author (Fax : +82-31-290-0506, E-mail : bjpark@rda.go.kr)