

水稻體 및 湛水土壤中 ^{14}C -Carbofuran의 行跡에 관한 研究

李 泳 得*·李 庚 徽*·朴 昌 奎**

(1987. 5. 9 접수)

Fate of ^{14}C -Carbofuran in Rice Plant and Paddy Soil

Young Deuk Lee*, Kyung Hwi Lee* and Chang Kyu Park**

Abstract

A study was undertaken to investigate the absorption, translocation and metabolism of carbofuran in rice paddies. Ring- ^{14}C -carbofuran applied onto the paddy soil surface was rapidly absorbed and translocated into rice plants. Within 2 days after treatment, it was observed that carbofuran reached shoot tips and accumulated. More than 15% of total radioactivity was recovered in rice plant from 3 to 20 days after treatment. In organic soluble fraction of rice plant extract, 3-hydroxycarbofuran was the major metabolite recording 43% and 4% of total organic soluble radioactivity in shoot and root at 20 days respectively. 3-Ketocarbofuran and phenolic metabolites including carbofuran phenol, 3-hydroxycarbofuran phenol and 3-ketocarbofuran phenol were also detected in the organic soluble fractions. Some glycosidic conjugates of carbofuran metabolites were found in water soluble fraction of rice plant extract and 3-hydroxycarbofuran was the most abundant aglycone. Radioactivity in paddy soil was rapidly decreased until 3 days after treatment and then maintained almost constant level. A significant portion (42~56%) of the total radioactivity remained in soil as nonextractable residue from 5 to 20 days after treatment. The nonextractable radioactivity was mainly located in soil organic matter distributing in humin, fulvic acid and humic acid fractions with the decreasing order. Evolution of $^{14}\text{CO}_2$ from ring cleavage of 3- ^{14}C -carbofuran was negligible recording only 1.8% of total radioactivity during 20 days after treatment.

結 論

Carbofuran (2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-methylcarbamate)은 國內에서 널리 사용되고 있는 카바메이트系 殺虫劑의 하나로, 1985年 有効成分量으로 326%을 粒劑(3%) 形態로 供給, 撒布하였으 며 특히 水稻에서는 멸구류 및 이화명나방 防除에 널

리 쓰이고 있다.⁽¹⁾

Carbofuran의 쥐에 對한 急性經口毒性(LD_{50})은 8~14 mg/kg으로 상당히 強하나 急性經皮毒性은 弱한 편 이며 주로 土壤處理劑로 사용되는 浸透性 藥劑이다.⁽²⁾

土壤에 處理한 carbofuran은 그 藥劑特性上 植物體 內로 吸收, 移行되며 여러 代謝過程을 거쳐 消失되는 것으로 알려져 있다.⁽³⁾ 植物體內에서 일어나는 初期의 主要 代謝經路는 benzofuran核 3번탄소에서의 酸化反

*農村振興廳 農藥研究所 (Agricultural Chemicals Research Institute, RDA, Suwon, Korea 170)

**서울大學校 農科大學 農化學科 (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Seoul National University, Suwon, Korea 170)

應이며 그 外에 加水分解 및 N-酸化等이 報告된 바 있다.^(4,5,6,7,8) 初期 代謝過程에서 生成된 carbofuran의 代謝產物中 一部는 植物體內에 存在하는 糖類等의 生成成分과 反應, 水溶性의 conjugates를 形成하거나^(4,7,9,10) 植物體構成體로 混入되기도 한다.^(10,11) 이러한 過程은 植物體뿐만 아니라 昆蟲 및 圃乳動物에서도 잘 일어나나 關與物質의 種類 및 程度에 있어 서로 相異한 特徵을 보인다고 알려져 있다.^(10,12,13)

土壤中の carbofuran 殘留分은 揮發, 溶脫, 吸着 및 水分, 有機物含量等 土壤의 物理化學的 特性에 의한 分解, 그리고 土壤微生物에 의한 分解等 여러 經路를 通하여 消失되며 특히 土壤有機物로의 混入에 따른 bound 形態의 殘留分에 對한 報告가 있다.^(6,10) 그러나 이들 因子들의 關與程度에 따라 土壤中 carbofuran의 殘留樣相은 상당한 差異를 보이게 된다.⁽¹⁴⁾

Carbofuran의 栽培環境中 代謝 및 行跡에 對한 研究는 밭土壤狀態下에서 行하여진 것이 大部分으로 논土壤 및 水稻에 關한 研究報文은 그다지 많지 않으며^(15,16) 國內에서는 단편적 側面에서의 研究結果만이 發表되어 있을 뿐이다.^(17,18)

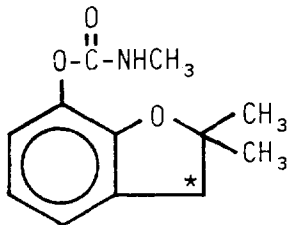
따라서 本 實驗에서는 湛水狀態의 土壤에 ¹⁴C-carbofuran을 處理하고 水稻體로의 吸收, 移行 및 代謝樣相을 究明하므로써 農藥의 水稻栽培環境中 行跡에 대한 基礎資料를 얻고자 하였다.

材料 및 方法

1. 標識 carbofuran 및 標準化合物

本 實驗에 使用한 ¹⁴C-carbofuran은 benzofuran核 3번 탄소가 ¹⁴C로 標識된 것으로 國際原子力機構(IAEA)로 부터 分讓받았다. 比放射能은 12.61 mCi/mmole이었으며 放射化學的 純度는 TLC radioscanner (Berthold Co., FRG)에 의해 確認하였다.

非標識 carbofuran, 3-hydroxycarbofuran 및 3-ketocarbofuran 標準品은 FMC Co.(USA)로부터 分讓받았으며 carbofuran phenol, 3-hydroxycarbofuran phenol



Carbofuran

및 3-ketocarbofuran phenol 標準品은 各各 해당하는 carbofuran 및 그 誘導體들을 0.5N methanolic KOH로 加水分解한 後 acid-base 抽出過程에 의하여 精製, 純度를 TLC로 確認하여 使用하였다.

各 分析用 標準品들의 分子構造는 SE-52가 覆복된 capillary column (fused silica, 0.45 mm×50 m)과 Superincos data system이 附着된 Finnigan MAT (USA) Model 4510B GC/MS (EI mode, 50eV)를 使用하여 얻은 mass spectrum에 의해 確認하였다.

Carbofuran 및 主要 代謝產物의 버벌구(*Nilaparvata lugens* Stal)에 對한 生理活性는 處理水準別로 感受性系統의 버벌구(우)를 30 마리씩 供試, topical 處理를 하고 24 時間후 致死率을 調査하여, probit法⁽¹⁹⁾에 의해 LD₅₀(μg/g)을 算出하였다.

2. 供試土壤

本 實驗에 使用한 土壤은 農村振興廳 인근 一般農家圃場 논土壤을 表土 30 cm 깊이로 採取, 風乾하여 10 mesh 체로 篩別한 細土를 使用하였으며 供試土壤의 特性은 Table 1과 같다.

3. 水稻栽培裝置

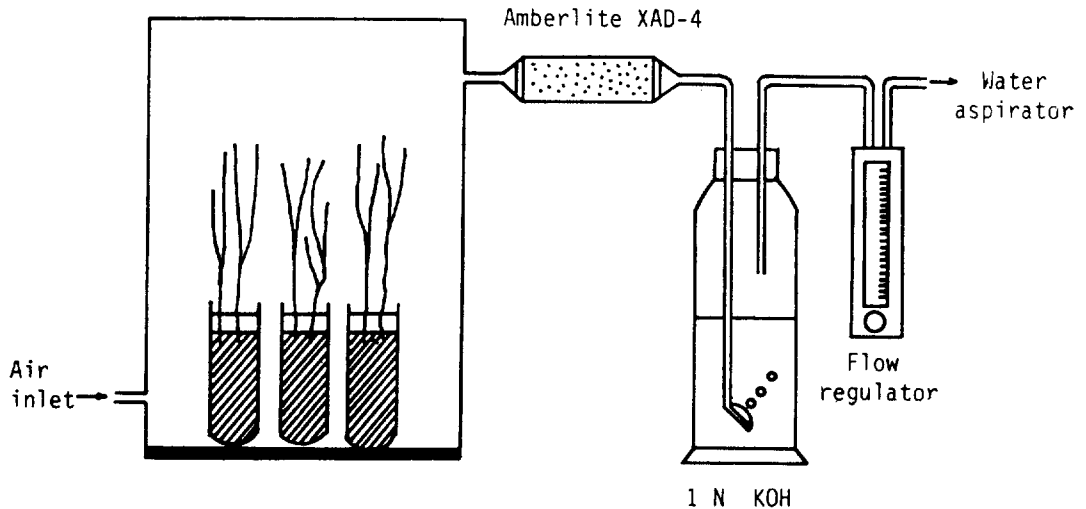
本 實驗에 使用한 水稻栽培裝置는 Fig. 1과 같다. 즉 密閉型 유리製 水稻栽培槽(27cm L×27cm W×50cm H)를 製作한 後 空氣出口쪽에 揮發性成分 및 ¹⁴CO₂를 捕集하기 위하여 8g의 Amberlite×AD-4 resin (Rohm and Haas Co.)를 채운 칼럼과 80 ml의 1N KOH 溶液을 담은 가스捕集瓶을 直列連結하였다. 捕集瓶 出口쪽에는 rotameter형 流速計(Brooks Co., USA)를 附着하고 最終的으로 water aspirator를 連結하였다.

4. 水稻栽培 및 藥劑處理

栽培用 試驗管(28 mm i.d.×12 cm)에 미리 標準量을 施肥한 供試土壤을 50g씩 坪量한 後 蒸溜水를 注加, 水深이 2cm가 되도록 유지하면서 30±2°C에서 恒溫 處理하여 湛水 논土壤 狀態가 되도록 하였다. 各 試驗管에 추정며 10日 幼苗를 2苗씩 移秧하고 自然光條件下의 溫室에서 栽培한 後, acetone-water(1:4, V/V)에 녹인 3-¹⁴C-carbofuran 溶液을 試驗管當 0.5 ml씩, 處理放射能水準이 0.38 μCi(8.45×10⁴dpm)이 되도록 土壤表面에 處理하였다. 이때 carbofuran 處理水準은 土壤 50g當 50 μg이 되도록 非標識 carbofuran 標準品과 미리 稀釋하였다. 處理한 試驗管 16個를 水稻栽培裝置內에 設置하였으며 autoradiography用으로 여분의 處理試驗管 5個를 同一한 條件下 別個의 栽培

Table 1. Some characteristics of soil used in the study

Soil texture	pH	Organic matter(%)	Total nitrogen(%)	Cation exchange capacity(meq/100g)	Exchangeable bases(ppm)		
					Ca	Mg	K
Sandy loam	5.9	3.6	0.07	13.1	22.3	12.3	3.4

Figure 1. Schematic drawing of laboratory chamber for study of ^{14}C -carbofuran metabolism

裝置에 追加로 供試하였다. 實驗期間中 蒸發散에 의한 水分損失分은 매일 補充하였으며 KOH 溶液은 2 日마다 교체하였다.

5. 試料採取 및 調製

藥劑處理後 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 日에 各各 2 個의 試驗管을 採取하여 水面 0.5 cm 部位를 切斷, 水稻體 地上部試料를 얻고 뿌리에 묻어있는 土壤을 떨어내어 根部 및 土壤試料를 얻었다. Autoradiography 用 試料는 藥劑處理後 1, 2, 3, 5, 7 日에 各各 採取, 土壤을 除去한 후 供試하였다.

6. 試料抽出 및 放射能測定

가. 水稻體 및 土壤

水稻體 地上部 및 根部試料를 약 0.5 cm 길이로 細切한 後 막자사발에서 50 ml 的 methanol 로 3 回 抽出하였다. 土壤試料의 경우는 100 ml 的 methanol 로 各 1 時間동안 3 回 진탕추출하였다. 抽出液을 sintered glass 를 통하여 減壓濾過하고 50 ml 的 methanol 로 殘渣 및 容器를 씻어내려 앞서의 濾液과 合하였다. 합친 濾液을 40°C 에서 약 5 ml 로 減壓濃縮하고 250 ml 分液濾斗에 옮긴 후 30 ml 的 蒸溜水를 가하여 50 ml 的 dichloromethane 및 50 ml 的 ethyl ether 로 各 2 回씩 抽出하였다. 합친 organic phase 를 無水 Na_2SO_4 에 通

過시켜 脫水한 後 40°C 에서 減壓濃縮하고 10 ml 的 methanol 에 再溶解하였다.

Methanol 抽出液(油溶性 放射能)中 1 ml 를 取하여 scintillation vial 에 옮기고 scintillation cocktail I [2, 5-diphenyloxazole(PPO) 6.0 g, 1, 4-bis (5-phenyl-2-oxazolyl) benzene (POPOP) 0.1 g 을 toluene 에 녹여 1 l 로 함] 10 ml 를 가한 後 liquid scintillation counter (Beckman Model LS 100 C, USA)로 放射能을 測定하였다. 測定時 quenching 補定은 ^{137}Cs -external standard 法을 使用하였다.

分液濾斗 上的 aqueous phase(水溶性 放射能)는 그 부피를 50 ml 가 되도록 調節, 1 ml 를 取하고 10 ml 的 scintillation cocktail II (PPO 4.0 g, POPOP 0.2 g, naphthalene 60 g, methanol 100 ml, ethylene glycol 20 ml 를 p-dioxane 에 녹여 1 l 로 함)를 가한 後 上記 方法에 의해 放射能을 測定하였다.

Sintered glass 에 남아있는 殘渣試料(非抽出性 放射能)는 風乾한 後 秤量하고, 水稻體試料는 30 mg, 土壤試料는 250 mg 을 各各 取하여 過量的 酸素下에서 Lindberg furnace (Fisher Co., USA)를 利用, dry combustion 하고 發生된 $^{14}\text{CO}_2$ 를 methanol 에 녹인 1.0 N hyamine hydroxide* 溶液 3 ml 와 scintillation cocktail I 10 ml 的 混合液에 捕集하여 放射能을 測定하였다.

나.揮發成分 및 $^{14}\text{CO}_2$

Amberlite×AD-4 resin에捕集된揮發成分은 50 ml의 acetone으로 3회 瓊脂抽出후 濾過, 濃縮하여 10 ml methanol에 再溶解하고 油溶性 放射能 測定時와 同一한 方法에 의하여 放射能을 測定하였다.

$^{14}\text{CO}_2$ 測定을 위하여는 KOH捕集溶液中 一定量을 取하고 過量의 1N HCl溶液을 注加, 捕集된 $^{14}\text{CO}_2$ 를 再放出시킨 後 非抽出性 放射能測定時와 同一한 過程에 의하여 $^{14}\text{CO}_2$ 를 再捕集, 測定하였다.

7. Thin layer chromatography (TLC)

油溶性 抽出液中 5 ml를 取하여 0.5 ml로 濃縮한 後 200 μl 를 silica gel HF₂₅₄가 피복된 TLC板 (precoated, 250 μm , Merck Co.)에 band application하였다. 各 展開溶媒 別로 15 cm 上向 展開시킨 後 1N methanolic KOH와 acetone-methanol (1:1, V/V)에 녹인 0.1% p-nitrobenzenediazonium fluoroborate를 차례로 撒布하여 發色시켰다.⁽⁸⁾ 標準 carbofuran 및 代謝產物과의 Co-chromatogram으로부터 해당되는 部位를 잡어내고 10 ml의 scintillation cocktail II를 가하여 放射能을 測定하였다.

TLC上에서 展開溶媒別 carbofuran 및 主要 代謝產物의 R_f 値는 Table 2와 같다.

8. 酸-酵素 加水分解

水稻體 地上部試料中 conjugates의 確認을 위하여 水溶性 抽出液의 一部分을 取하고 다음과 같이 酸 또는 酵素에 의한 加水分解를 行하였다.

酸加水分解는 0.25 N HCl溶液 條件下에서 1時間동안 還流하였고 酵素에 의한 加水分解는 cellulase (*Aspergillus niger*, Sigma Co.), β -glucosidase (Almonds, Sigma Co.), sulfatase(limpets, Sigma Co.)

및 β -glucuronidase (*E. coli*, Sigma Co.)를 使用, McIlvaine's citrate-phosphate buffer下에서 37°C, 24時間동안 恒溫處理하였다. Cellulase, β -glucosidase 및 sulfatase는 pH 5.0에서 恒溫處理 初期 및 12時間條에 各各 10 units (Sigma unit)씩을 가하였으며 β -glucuronidase는 pH 6.8에서 各各 1500 units를 가하였다. 處理後 各 反應物을 dichloromethane/ethyl ether로 抽出하여 油溶性 放射能을 測定하였으며 酸加水解時의 油溶性 抽出液은 TLC로 aglycons의 造成 및 分布를 調査하였다.

9. 土壤有機物中 非抽出性 放射能

土壤試料中 非抽出性 放射能의 有機物分劃別 分布를 調査하기 위하여 Schnitzer⁽²⁰⁾ 및 Khan等⁽²¹⁾의 方法에 따라 有機物을 fulvic acid, humic acid 및 humin分劃으로 分離하였다. 各 分劃은 동결건조 후 一定量을 dry combustion하여 放射能을 測定하였다.

10. Autoradiography

採取한 水稻體試料를 종이타올을 利用, blot-drying하고 -40°C에서 급속동결시킨 後에 X-ray film (Kodak X-Omat XL-6 film)에 2週間 露出し켰으며 TLC板은 前處理없이 직접 露出し켰다.

結果 및 考察

1. 時期別 ^{14}C -carbofuran의 吸收 및 移行

土壤에 處理한 carbofuran의 水稻體로 吸收 및 移行樣相을 時期別로 나타낸 autoradiogram은 Fig. 2와 같다.

Carbofuran은 根部를 通하여 地上部로 신속히 吸收,

Table 2. R_f values of carbofuran and metabolites on thin layer chromatograms

Compounds	R_f value			
	Solvent system*			
	I	II	III	IV
Carbofuran	0.31	0.43	0.51	0.54
3-Hydroxycarbofuran	0.07	0.18	0.30	0.18
3-Ketocarbofuran	0.28	0.40	0.47	0.30
Carbofuran phenol	0.51	0.59	0.66	0.55
3-Hydroxycarbofuran phenol	0.20	0.39	0.51	0.37
3-Ketocarbofuran phenol	0.40	0.52	0.59	0.45

*solvent system I; diethyl ether: benzene (1:3, v/v), II; diethyl ether: benzene (1:1, v/v), III; diethyl ether: benzene (3:1, v/v), IV; hexane: diethyl ether (1:3, v/v)

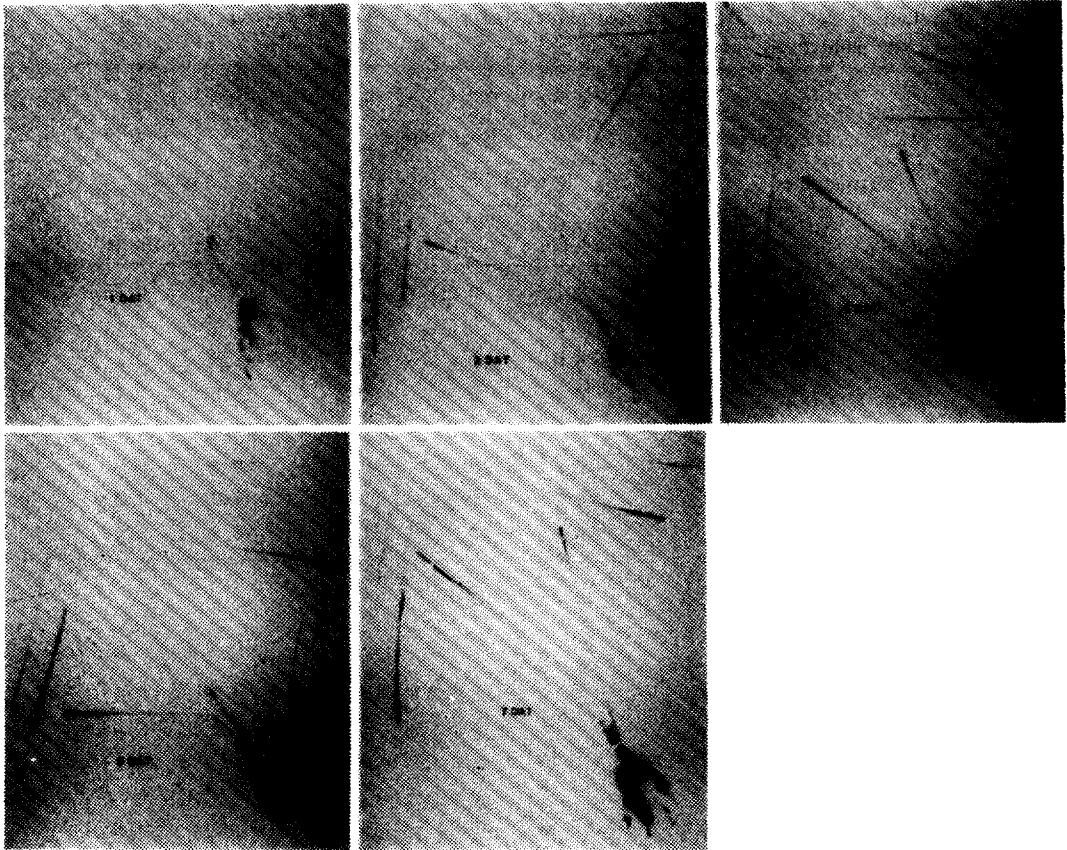


Figure 2. Autoradiogram showing the translocation and accumulation of ^{14}C -acrbofuran in rice plant at different days after treatment on paddy soil surface

移行되어 處理 1~2日 後에는 葉先端에 도달하였다. 또한 處理 後 時間이 經過함에 따라 葉先端部位가 다른 部位에 비해 강한 黑化度를 보여 吸收된 carbofuran 이

蓄積되는 傾向을 보였는데 이는 Siddaramappa 等⁽²²⁾ 및 Arunachalam 等⁽²³⁾이 報告한 水耕栽培液中 carbofuran 의 水稻體로의 吸收樣相과 비슷한 傾向이었다.

Table 3. Distribution of radioactivity after application of $[3-^{14}\text{C}]$ carbofuran onto the paddy soil surface*

Days after treatment	Radioactivity recovered (% of the dose applied)**					
	Rice plant		Paddy soil	Volatiles	$^{14}\text{CO}_2$ evolved	Total recovery
Shoot	Root					
0	0.1	0.3	100.7	0.0	0.0	101.1
1	0.8	4.3	94.6	0.0	0.2	99.9
3	8.9	6.8	70.8	0.3	0.4	87.2
5	5.9	12.9	68.8	0.4	0.6	88.6
7	5.6	10.4	64.4	0.5	0.7	81.6
10	5.9	10.9	65.6	0.6	1.0	84.0
15	5.5	12.7	61.3	1.0	1.4	81.9
20	7.4	12.3	68.0	1.4	1.8	90.9

* $[3-^{14}\text{C}]$ Carbofuran was applied at 8.45×10^5 dpm per 50 g of soil

**average of duplicate samples

Table 4. Distribution of radioactivity in rice plants and paddy soil after application of [3-¹⁴C] carbofuran onto the paddy soil surface*

Days after treatment	Radioactivity recovered (% of the dose applied)**								
	Rice shoot			Rice root			Paddy soil		
	Extractable		Nonextractable	Extractable		Nonextractable	Extractable		Nonextractable
	Organic soluble	Water soluble		Organic soluble	Water soluble		Organic soluble	Water soluble	
0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.2	100.2	0.1	0.4
1	0.6	0.1	0.1	0.8	0.0	3.5	54.9	1.1	38.6
3	6.6	1.2	1.1	0.9	0.2	5.7	42.5	0.5	27.8
5	3.0	1.4	1.5	0.4	0.3	12.2	18.8	1.1	48.9
7	1.6	2.4	1.6	0.5	0.2	9.7	21.4	1.1	41.9
10	1.3	2.2	2.4	0.3	0.2	10.4	20.5	0.8	44.3
15	0.9	2.1	2.5	0.4	0.2	12.1	11.2	1.2	48.9
20	1.0	2.2	4.2	0.3	0.2	11.8	10.8	0.9	56.3

*[3-¹⁴C] Carbofuran was applied at 8.45×10⁵ dpm per 50 g of soil

**average of duplicate samples

2. 時間別 放射能 分布

¹⁴C-carbofuran 을 處理한 後 時期別로 水稻體, 土壤, 揮發成分 및 ¹⁴CO₂ 放出分中 放射能 分布를 調査한 結果는 Table 3 과 같다.

試料別 放射能 分布比率는 土壤>水稻體>¹⁴CO₂>揮發成分의 順이었으며 總 放射能 回收率은 全 實驗期間中 80%以上을 나타내었다. 水稻體의 경우 藥劑處理 後 時間이 經過함에 따라 그 放射能 分布率은 계속적으로 增加되어 處理 3日 以後 吸收된 放射能은 總 處理量의 15%以上이었다. 水稻體 地上部와 根部의 放射能 分布는 處理 後 3日째는 地上部에서 높았으나 全體의으로 根部에서 높은 分布率을 보였다. 土壤中 放射能은 處理 後 3日까지는 신속하게 減少하였으나 그 以後는 상당히 完만한 傾向이었다. 揮發成分의 경우 處理 20日 後까지 總 處理放射能의 1.4%를 보여 미미한 傾向이었고 benzofuran ring 의 開裂反應에 따른 ¹⁴CO₂ 放出도 處理 20日까지 1.8%로 매우 낮은 水準을 나타내었다.

時期別 水稻體 및 土壤中 油溶性, 水溶性 및 非抽出性 放射能의 分布樣相은 Table 4 와 같다.

水稻體 地上部中 油溶性 放射能은 빠른 速度로 增加 處理 3日 後에 最高值에 도달하였으며 그 以後는 서서히 減少되는 傾向을 보였다. 水溶性 및 非抽出性 放射能은 時間이 經過함에 따라 계속적으로 增加하였는데 이는 吸收된 carbofuran 이 初期 phase I 代謝反應을 거쳐 conjugation 等の phase II 反應과 水稻體 構成過程으로의 混入이 일어났음을 간접적으로 시사하고 있

다.^(9,10) 處理 7日 以後 水溶性 및 非抽出性 放射能이 油溶性에 比하여 더 높은 水準을 유지하였다.

根部에서도 地上部와 비슷한 傾向을 나타냈는데 油溶性 및 水溶性 放射能은 地上部に 比해 相對的으로 낮았으나 非抽出性 放射能은 상당히 높은 水準이었으며 이는 autoradiogram 에서도 간접적으로 확인될 수 있었다.

土壤中에서의 形態別 放射能 分布를 보면, 油溶性 放射能은 時間이 經過함에 따라 신속히 감소하여 處理 20日 後에는 總 處理量의 10%에 불과하였다. 水溶性 放射能은 水稻體와는 달리 매우 낮은 水準을 보였으며 非抽出性 放射能은 계속적 增加를 보여 處理 20日 後에는 總處理量의 50%以上을 차지하였다. 이러한 非抽出性 放射能의 높은 分布比率는 Bramaprakash 等⁽¹⁵⁾ 및 Rajagopal 等⁽¹⁶⁾이 湛水土壤에 carbofuran 을 恒溫 處理하여 調査한 結査와 一致하였다.

3. Carbofuran 및 代謝產物 分布

水稻體 地上部の 油溶性 抽出液中 carbofuran 및 그 代謝產物의 分布를 時期別로 調査한 結果는 Table 5 와 같다.

Carbofuran 은 時間이 經過함에 따라 全體 油溶性 成分에 對한 比率이 減少하여 處理 20日 後에는 32%만이 母化合物인 carbofuran 이었다. 이에 反하여 3-hydroxycarbofuran 등 代謝產物의 比率이 增加하는 傾向을 보였으며 특히 3-hydroxycarbofuran 은 處理 20日 後 全體 油溶性 放射能의 43%를 차지하여 主된 代謝產物로 確認되었다. 이러한 結果는 Metcalf 等⁽¹¹⁾이 cotton

Table 5. Distribution of carbofuran and its metabolites in organic soluble fraction of rice shoot extract

Days after treatment	Radioactivity recovered (% of total radiocarbon in organic soluble fraction)*						
	Carbofuran	3-Hydroxycarbofuran	3-Ketocarbofuran	Carbofuran phenol	3-Hydroxycarbofuran phenol	3-Ketocarbofuran phenol	Others
1	87.9	7.9	1.2	0.3	0.0	0.2	2.6
3	85.3	11.2	0.9	0.1	0.5	0.5	1.6
5	65.6	26.3	1.0	0.2	0.3	1.4	5.4
7	52.1	32.4	2.3	0.4	0.7	1.4	10.9
10	47.9	32.0	1.9	0.0	9.8	0.7	16.9
15	42.7	32.2	2.9	0.2	1.0	1.7	19.6
20	32.4	43.0	3.5	0.6	1.7	1.8	17.1

*average of duplicate samples

Table 6. Distribution of carbofuran and its metabolites in organic soluble fraction of rice root extract

Days after treatment	Radioactivity recovered (% of total radiocarbon in organic soluble fraction)*						
	Carbofuran	3-Hydroxycarbofuran	3-Ketocarbofuran	Carbofuran phenol	3-Hydroxycarbofuran phenol	3-Ketocarbofuran phenol	Others
1	86.2	4.2	0.5	0.1	1.5	1.7	5.9
3	87.5	0.9	0.8	0.2	1.0	1.7	8.0
5	50.4	7.2	2.8	3.2	1.5	2.4	32.8
7	63.3	4.2	1.4	1.2	1.8	3.0	25.4
10	54.8	4.1	8.3	0.0	1.7	1.7	29.7
15	43.3	10.7	1.4	1.4	0.5	3.0	39.0
20	52.7	4.1	1.8	0.0	2.8	2.2	36.5

*average of duplicate samples

Table 7. Distribution of carbofuran and its metabolites in organic soluble fraction of paddy soil extract

Days after treatment	Radioactivity recovered (% of total radiocarbon in organic soluble fraction)*						
	Carbofuran	3-Hydroxycarbofuran	3-Ketocarbofuran	Carbofuran phenol	3-Hydroxycarbofuran phenol	3-Ketocarbofuran phenol	Others
1	88.1	2.8	1.0	0.6	1.4	1.8	4.4
3	92.8	1.1	0.8	0.7	0.8	1.9	2.1
5	87.7	2.1	1.0	0.8	1.1	1.9	5.6
7	89.8	1.6	0.5	1.1	0.9	1.7	4.5
10	90.1	1.6	0.7	0.5	0.9	2.3	4.0
15	85.1	2.7	0.9	0.9	0.9	3.2	6.5
20	83.2	2.9	0.8	1.1	1.2	3.3	7.7

*average of duplicate samples

에서, Dorough⁽⁶⁵⁾가 대두에서, Knaak 등⁽⁶⁶⁾이 alfalfa 및 대두에서, Ashworth 등⁽⁷²⁾이 담배에서 그리고 Fuhrmann 등⁽⁶⁹⁾이 쿠리에서, Carbofuran의 주요代謝產物이 3-hydroxycarbofuran임을 報告한 바와 一致하였다. 3-Hydroxycarbofuran 외에 3-Ketocarbofuran이

상당량 檢出되었으며 加水分解產物인 phenol類는 상대적으로 적었다.

水稻體 根部 및 土壤의 油溶性 抽出液中 代謝產物 分布를 時期別로 調査한 結果는 Table 6 및 7과 같다. 根部의 경우 地上部와 비슷한 分布樣相을 보였는데

Table 8. Toxicity of carbofuran and its principal metabolites to brown planthopper (*Nilaparvata lugens* Stal)

Compound	Topical LD ₅₀ ($\mu\text{g/g}$)*
Carbofuran	0.33
3-Hydroxycarbofuran	4.36
3-Ketocarbofuran	3.35
Carbofuran phenol	>100
3-Hydroxycarbofuran phenol	>100
3-Ketocarbofuran phenol	>100

*24hrs after treatment

主要代謝產物인 3-hydroxycarbofuran 의 分布率은 地上部에 비해 낮았다.

土壤의 경우는 水稻體와는 달리 油溶性 放射能의 大部分이 母化合物인 carbofuran 이었으며 處理 20 日 後에도 全體의 80%以上을 차지하였다.

水稻에서 carbofuran 이 벼멸구 防除用을 가장 많이 使用되고 있는 點을 감안하여 確認된 主要代謝產物의 벼멸구에 대한 毒性을 調査한 바는 Table 8 과 같다.

主要 代謝產物인 3-hydroxycarbofuran 및 3-ketocarbofuran 은 carbofuran 에 비해 벼멸구에 對한 急性 毒性이 약 1/10 程度로 나타났으며 phenol 類의 경우는 그 毒性이 매우 낮아 100 $\mu\text{g/g}$ 處理時에도 致死率이 10%미만이었다. 이러한 點을 볼때 벼멸구의 흡즙부위인 地上部에서 carbofuran 의 代謝가 進行됨에 따라 그 藥效는 저하되는 것으로 생각된다.

4. 水溶性 conjugates 의 確認

水稻體 地上部의 水溶性 抽出液을 酸 및 酵素를 利

用, 加水分解한 後 放出된 油溶性 放射能을 調査한 結果는 Table 9 와 같다.

酸에 의한 加水分解率은 42~50%범위로 時期別 試料에 對해 거의 一定하였다. 酵素處理別 加水分解程度를 보면 cellulase 에 의한 分解率이 가장 높았으며 또한 時期別 試料에 대해 一定한 分解率을 나타내었다. 한편 β -glucosidase 에 의한 分解率은 初期試料에 對하여는 높았으나 時間이 經過함에 따라 낮아지는 傾向을 보였으며 sulfatase 및 β -glucuronidase 에 의한 分解는 미미한 水準이었다. 이러한 點으로 미루어 carbofuran 代謝產物의 conjugates 는 主로 glycoside 結合形態이며 時間이 經過함에 따라 體內 cellulose 生成過程等に 混入되는 것으로 생각된다.^(4,10)

酸 加水分解에 의해 放出된 油溶性 aglycon 의 分布를 TLC 로 調査한 結果는 Table 10 과 같다.

調査된 代謝產物中 3-hydroxycarbofuran 이 主要 aglycon 이었으며 그의 少量의 phenol 類가 檢出되었는데 이는 Marshall等⁽¹¹⁾이 대두잎에서, Ashworth等⁽⁷⁾이 담배잎에서 報告한 바와 유사한 樣相을 보였다.

5. 土壤有機物中 放射能 分布

土壤中 非抽出性 放射能의 有機物 分割別 分布傾向을 調査한 結果는 Table 11 과 같다.

非抽出性 放射能의 有機物 分割別 分布는 humin> fulvic acid> humic acid 順이었으며 fulvic acid 分割中 放射能은 時間이 經過함에 따라 다소 減少하는 편이었고, 반면 humic acid 分割中 放射能이 점차 增加하는 傾向을 보였는데 이는 Schnitzer⁽²⁰⁾ 및 Kaufmann⁽¹⁰⁾等의 報告를 감안할 때 미생물에 의한 轉移로 생각된다.

Table 9. Liberation of organic soluble radioactivity from water soluble fraction of rice shoot extract after acidic or enzymatic cleavage

Treatment	Radioactivity recovered (% of total radiocarbon in water soluble fraction)					
	Days after ¹⁴ C-carbofuran treatment					
	3	5	7	10	15	20
HCl, 0.25 N	41.5	48.8	46.6	50.4	43.2	45.9
Buffer blank at pH 5.0	9.0	7.2	6.2	5.0	3.9	3.8
Cellulase	71.5	73.6	72.2	67.7	69.3	64.4
β -Glucosidase	45.4	44.0	42.8	37.6	32.2	25.4
Sulfatase	14.7	13.3	11.3	9.4	6.5	6.0
Buffer blank at pH 6.8	9.2	8.6	7.7	6.3	5.1	4.6
β -Glucuronidase	11.2	9.6	10.0	7.9	5.9	4.8

Table 10. Distribution of organic soluble aglycons liberated from water soluble fraction of rice shoot after acidic cleavage

Aglycon	Radioactivity recovered (% of total organic soluble radiocarbon)					
	Days after ¹⁴ C-carbofuran treatment					
	3	5	7	10	15	20
3-Hydroxycarbofuran	14.5	30.9	36.1	40.5	37.3	38.2
Carbofuran phenol	1.1	3.0	1.8	3.1	4.3	2.5
3-Hydroxycarbofuran phenol	1.4	3.0	3.9	6.5	6.9	6.0
3-Ketocarbofuran phenol	1.0	4.6	1.5	6.4	3.0	5.3
Others	82.0	58.5	56.7	43.5	48.5	48.0

Table 11. Distribution of nonextractable radioactivity in paddy soil with different organic matter fractions

Organic fraction	Radioactivity recovered (% of total nonextractable radiocarbon)						
	Days after ¹⁴ C-carbofuran treatment						
	1	3	5	7	10	15	20
Fulvic acid	38.6	35.8	32.1	34.5	33.6	31.9	31.8
Humic acid	9.0	9.2	9.1	9.3	10.1	10.4	11.3
Humin	52.4	55.0	58.8	56.2	56.3	57.7	56.9

處理後 20 日까지 1.8%로 미미한 水準을 나타내었다.

要 約

水稻體 및 湛水土壤中 carbofuran 의 行跡을 究明하기 위하여 土壤表面에 3-¹⁴C-carbofuran 을 處理하고 時期別로 水稻體로의 吸收, 移行 및 代謝樣相을 調査하였다.

土壤表面에 處理한 carbofuran 은 根部를 通하여 水稻體內로 신속히 吸收, 移行되었으며 處理後 2日以內에 葉先端에 도달하고 蓄積되는 傾向을 보였다. 藥劑 處理 20 日 後 水稻體로 吸收된 放射能은 總 處理放射能의 20%以上이었다.

水稻體中 carbofuran 의 主要 代謝產物은 3-hydroxycarbofuran 이었고, 3-ketocarbofuran 및 3種의 phenolic 代謝物이 檢出되었다. 水溶性 conjugates 의 大部分은 glycoside 結合形態이었으며 主要 aglycon 은 3-hydroxycarbofuran 이었다.

土壤中 放射能은 處理 3 日 後까지는 빠른 速度로 減少하였으나 그 以後 거의 一定한 水準을 보였다. 非抽出性 放射能은 時間이 經過함에 따라 增加, 處理 20 日 後 總 處理 放射能의 50%以上을 차지하였으며 有機物 分割別 分布는 humin>fulvic acid>humic acid 順이었다.

Benzofuran ring 의 開裂反應에 의한 ¹⁴CO₂ 放出은

參 考 文 獻

1. 農藥工業協會(1986) : 農藥年報
2. Worthing, C.R. and Walker, S.B.(1983) : *The Pesticide Manual*, 7th ed., p.91, British Crop Protection Council, Suffolk, UK.
3. Schlagbauer, B.G.L. and Schlagbauer, A.W.J. (1972) : The metabolism of carbamate pesticide-a literature analysis, *Residue Reviews*, **42**, 1.
4. Metcalf, R.L., Fukuto, T.R., Collins, C., Borck, K., El-Aziz, S.A., Munoz, R. and Cassil, C.C. (1968) : Metabolism of 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuranyl-7-N-methylcarbamate (Furadan) in plant, insects, and mammals, *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 300.
5. Dorough, H.W.(1968) : Fate of Furadan (NIA-10242) in bean plants, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **3**, 164.
6. Knaak, J.B., Munger, D.M. and McCarthy, J.F. (1970) : Metabolism of carbofuran in alfalfa and bean plants, *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 827.
7. Ashworth, R.J. and Sheets, T.J.(1972) : Meta-

- bolism of carbofuran in tobacco, *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 407.
8. Fuhremann, T.W. and Lichtenstein, E.P.(1980) : A comparative study of the persistence, movement and metabolism of six carbon-14 insecticides in soils and plants, *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 446.
 9. Hodgson, E. and Guthrie, F.E.(1982) : *Introduction to Biochemical Toxicology*, p.61, Elsevier Science Publishing Co., New York, USA.
 10. Kaufman, D.D., Still, G.G., Paulson, G.D. and Bandal, S.K.(1976) : *Bound and Conjugated Pesticide Residues-ACS Symposium Series 29*, p.1, ACS, Washington DC, USA
 11. Marshall, T.C. and Dorough, H.W.(1977) : Bioavailability in rats of bound and conjugated plant carbamate insecticide residues, *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 1003.
 12. Knaak, J.B., Munger, D.M., McCarthy, J.F. and Satter, L.D.(1970) : Metabolism of carbofuran alfalfa residues in the dairy cow, *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 832.
 13. Dorough, H.W.(1968) : Metabolism of Furadan (NIA-10242) in rats and houseflies, *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 319.
 14. Tu, C.M. and Miles, J.R.W.(1976) : Interactions between insecticides and soil microbes, *Residue Reviews*, **64**, 17.
 15. Brahmprakash, G.P. and Sethunathan, N. (1985) : Metabolism of carbaryl and carbofuran in soil planted to rice, *Agric. Ecosys. Environ.*, **13**, 33.
 16. Rajagopal, B.S. and Sethunathan, N.(1984) : Influence of nitrogen fertilizers on the persistence of carbaryl and carbofuran in flooded soils, *Pestic. Sci.*, **15**, 591.
 17. 朴昌奎, 諸年太(1983) : 湛水土壤中 BPMC 및 carbofuran 의 分解特性, 韓國環境農學會誌, **2**, 65.
 18. 洪茂基, 洪鍾旭(1984) : Carbofuran 粒劑의 水中溶出과 土壤中 分解特性, 韓國環境農學會誌, **3**, 9.
 19. Finney, D.J.(1964) : *Probit Analysis- a Statistical Treatment of the Sigmoidal Response Curve*, 2nd ed., p.1, Cambridge, UK.
 20. Schnitzer, M.(1982) : *Organic Matter Characterization-Methods of Soil Analysis Part 2; Chemical and Microbiological Properties*, 2nd ed., p.581, ASA-SSSA, Madison, WI, USA.
 21. Khan, S.U.(1982) : Distribution and Characteristics of bound residues of prometryn in an organic soil, *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 175.
 22. Siddaramappa, R. and Watanabe, I. (1979) : Evidence for vapor loss of ¹⁴C-carbofuran from rice plants, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **23**, 544.
 23. Arunachalam, K. and Lakshmanan, M.(1982) : Translocation, accumulation and persistence of carbofuran in paddy, ground nut and cotton, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **28**, 230.