

Carbofuran, Bentazon 및 TCAB 잔류물의 토양중 용탈

이재구 · 오경석

Leaching Behavior of the Residues of Carbofuran, Bentazon, and TCAB in Soil

Jae Koo Lee and Kyeong Seok Oh

Abstract

The leaching behavior of ^{14}C -carbofuran, ^{14}C -bentazon, and ^{14}C -3,3,4,4'-tetrachloroazobenzene(TCAB) in the forms of freshly treated, 3-month-aged, and 6-month-aged residues, respectively, was investigated in a loamy soil column system. The degradation and mobility of pesticides in soil and the possibility of the contamination of groundwater were followed by this approach: The ambient temperature of $15\pm 2^\circ\text{C}$, irrigation by the constant-head method on soil columns, and leaching with 1332 ml of simulated precipitation during 90 days. While the fresh residues of ^{14}C -carbofuran and ^{14}C -bentazon were very mobile, the aged ones were remarkably reduced in their mobility. Fresh and aged residues of ^{14}C -TCAB were very immobile, instead. 3-Keto carbofuran phenol(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-3-oxo-7-benzofuranol) was the major degradation product present in the leachate from the soil column containing freshly treated ^{14}C -carbofuran, while no metabolites could be detected in the leachates from the columns containing ^{14}C -bentazon or ^{14}C -TCAB.

서 론

최근 경작지에 살포된 농약에 의한 지하수 오염의 가능성이 보고됨에 따라 이들의 환경중 행적을 구명하는 연구가 활발히 진행되고 있다. Bilkert 등¹⁾에 의하면

미국의 여러 지역 지하수에서 살선충제 등을 비롯한 여러 농약들이 검출되어 혼중형 살선충제가 사용금지된 후 Aldicarb, Oxamyl, Carbofuran 및 Fenamiphos와 같은 비혼중형 살선충제의 사용이 증가되어 이들에 대한 Monitoring을 실시한 결과, 미국 여러 주의 지하수 시

충북대학교 농과대학 농화학과

Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Chung Buk National University, 360-763, Cheong Ju, Korea

료중에서 Aldicarb, Oxamyl 및 Carbofuran 등이 여전히 검출되었다고 하며, Åkerblom 등²⁾ 은 지표수 및 음용수중에서 다중분석법으로 Bentazon을 비롯한 수종의 농약을 검출하였다고 보고하였다. 이러한 농약들이 작물생산과 보호차원에서 사용된 후 농약 본래의 목적을 달성한 뒤에 토양중에 유입 및 용탈되어 지하수오염 가능성을 야기하고 있기 때문에 이들 농약의 환경중행적을 구명하는 연구가 중요시되고 있을뿐만 아니라 그 분석방법에 있어서 보다 정확한 방법이 시도되어져 왔다. 즉 기존의 비표지화합물을 이용한 일반적인 방법은 환경시료중의 유기용매에 의하여 추출 되지 않는 농약잔류물을 분석할 수 없으므로 이들 농약에 대한 행방을 정확히 구명할 수 없는 문제점이 있었다. 그러나 근래에는 방사성동위원소를 비롯한 추적자를 사용하여 식물에 의한 농약의 흡수, 토양에 의한 흡착, 휘발, CO₂로의 분해, 그리고 용탈(Leaching) 등을 정확히 구명할 수 있게 되었으며, 이 추적자 방법을 이용한 농약의 이동성 연구로는 Soil thin-layer chromatography,^{3,4)} Soil column^{5,6,7)} 및 Lysimeter⁷⁾ 를 이용한 것들이 있다.

본 연구에서는 각종 농약잔류물에 의한 지하수오염의 가능성을 검토하기 위하여 ¹⁴C-Carbofuran, ¹⁴C-Bentazon 그리고 ¹⁴C-3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene (TCAB)의 신선잔류물(Fresh residues)과 토양중에서 3개월 및 6개월간 Aging하여 얻은 숙성잔류물(Aged residues)을 특수하게 제작한 Soil column에 처리하여 화합물의 종류와 잔류물의 형태에 따른 용탈특성을 구명하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 공시토양

청주시 가경동소재 논에서 채취한 토양을 음건하고 1.18mm체로 통과시켜 공시토양으로 사용하였고, 그 물리화학적 특성은 pH(KCl,1:5) 5.4, 유기물 함량 1.3%, C.E.C. 10.2me/100g, 그리고 토성은 양토(Loam)이었다.

2. 표지화합물

본 실험에 사용된 ¹⁴C-Carbofuran(Specific activity: 3.48

MBq/mg)은 국제원자력기구(IAEA)로부터, ¹⁴C-Bentazon (Specific activity: 1.62 MBq/mg)은 독일의 BASF사 (Limburgerhof, Germany)로부터 각각 분양받았으며, 이들 화합물은 사용전에 Autoradiography에 의하여 순도를 확인한 결과 ¹⁴C-Bentazon은 99.5% 이상의 순도이므로 그대로 사용하였고, ¹⁴C-Carbofuran은 함유된 소량의 불순물을 Petroleum ether-Chloroform-Ethanol absolute(7:2:1, v/v/v) 혼합액을 이용한 Column chromatography로 99.5% 이상의 순도까지 정제한 후 사용하였다. 한편 ¹⁴C-TCAB는 Benzene ring이 균일하게 표지된 ¹⁴C-3,4-DCA (3,4-dichloroaniline, Specific activity: 226.44 MBq/mg)로부터 Lee 등⁸⁾의 방법에 준하여 합성하고 Silicic acid column상에서 n-Hexane-Benzene (8:2, v/v) 혼합액으로 정제하였으며 (Specific activity: 0.60 MBq/mg), 이를 Autoradiography에 의해 그 순도를 확인한 결과 99.5% 이상이었다.

3. Thin-layer chromatography(TLC)와 Autoradiography

표지화합물의 방사화학적 순도와 분해산물 확인에는 Autoradiography를 이용하였고, 이 때 사용한 Film은 FUJI X-ray Film, Medical(FUJI Photo Film Co., LTD, Japan, 20.3 x 25.4 cm), 현상액은 X-DOL(X-ray film developer, Poohung Photo-chemical Co., LTD, Korea), 정착액은 X-FIX(X-ray Film용, Poohung Photo chemical Co., LTD, Korea), TLC는 Silica gel 60F₂₅₄ (20 x 20 cm, 0.2 mm, E. Merck, Germany)를 사용하였다.

4. 용탈(Leaching)

용탈실험은 Brumhard 등⁷⁾의 방법에 준하여 실시하였으며, 1.18mm체로 통과시킨 토양을 Soil column(5cm I.D. x 34 cm L)에 진동시키며 22cm(토양 약 520g)까지 충전한 후 증류수로 Column을 밑으로부터 포화시킨 다음 그 상부에 표지화합물이 함유된 토양(60g)을 채우고 증류수로 Mariotte법에 의한 정수두법(Constant-head method)⁹⁾으로 청주지역 6, 7, 8월의 10년 평균 강수량¹⁰⁾인 678.86mm에 해당하는 모조강우량 1332 ml를 관수하여 3개월 동안 용탈시켰다. 한편 실험에 사용된

처리배경이 다른 표지화합물(¹⁴C-Carbofuran, ¹⁴C-Bentazon, ¹⁴C-TCAB)의 토양잔류물 방사능은 Aged residue의 경우는 3개월과 6개월간 호기적으로 Aging한 후 방사능을 계측하여 토양에 처리하였고, Fresh residue의 경우는 Aged residue의 방사능 수준으로 처리하였다.(표 1 참조).

Table 1. Treatment levels of ¹⁴C-labeled chemicals in the soil column for the leaching experiment

Chemical	Residue type	Radioactivity (KBq/60g soil)	Total Concentration (mg/60g soil)
Carbofuran	Fresh	7.03	0.3
	3-month-aged	6.50	0.3
	6-month-aged	6.62	0.3
Bentazon	Fresh	7.03	0.3
	3-month-aged	6.73	0.3
	6-month-aged	6.98	0.3
TCAB	Fresh	6.48	0.3
	3-month-aged	6.42	0.3
	6-month-aged	6.60	0.3

5. Leachate 분석

(1) Leachate의 방사능 계측

Leachate는 매 3일 간격으로 채취하였고 1개월 간격으로 Fraction I, II, III로 구분하였으며, 각 Fraction의 Leachate 5ml를 취하여 Aquasol cocktail (DU PONT, NEN Research Products, U.S.A.)을 사용하여 Liquid Scintillation Counter(LSC, Philips, PW 4700)로 그 방사능을 계측하였다. 모든 시료의 방사능 계측에는 각 시료를 Cocktail과 균일하게 섞고 4℃의 냉장고에서 24시간 안정시킨 후 LSC를 사용하였다.

(2) Leachate 방사능의 수상(Aqueous phase)과 유기상(Organic phase)간의 분배

¹⁴C-Carbofuran의 Leachate fraction I 과 II를 각각 5ml씩 취하여 Dichloromethane 5ml를 넣고 세계 진탕

하여 정지한 후 수상과 유기상에서 각각 2ml씩 취해 수상은 Aquasol로 그리고 유기상은 휘발시킨 후 Toluene cocktail (PPO 4g + POPOP 0.5 g/L Toluene)을 각각 사용하여 LSC로 그 방사능을 계측하였고, ¹⁴C-Bentazon은 Leachate를 pH 2로 맞춘 Fraction I 과 II에서 각각 5ml씩 취해 Ethyl acetate 5ml를 넣고 세계 진탕하여 정지한 후 상기의 방법으로 수상과 유기상의 방사능을 계측하였다. ¹⁴C-TCAB에 대하여는 Leachate에 방사능이 전혀 없으므로 실시하지 않았다.

6. Carbofuran의 분해산물 확인

¹⁴C-Carbofuran 신생잔류물(Fresh residue)을 처리한 Soil column으로부터 용탈된 시료에 포함된 분해산물의 확인은 Leachate중 Fraction I을 20 ml까지 Rotary evaporator(ROTAVAPOR R110, Switzerland)로 농축한 후 그 잔사를 Dichloromethane 20ml씩으로 3회 추출하고 다시 Rotary evaporator로 건조될 때 까지 농축하였다. 이것을 소량의 Dichloromethane에 녹여 TLC를 행한 다음 Autoradiography에 의하여 Carbofuran의 분해산물을 확인하였으며, TLC 전개용매로는 앞서 말한 Petroleum ether-Chloroform-Ethanol absolute(7:2:1, v/v/v) 혼합액을 사용하였다.

7. 용탈실험 후의 토양분석

(1) 방사능 계측

용탈실험이 끝난 후 각 Column은 7일간에 걸쳐 물을 제거하고 -30℃에서 냉동시킨 후 각 Column속의 토양을 10cm 간격의 절편(Segment)으로 절단한 다음 각 절편을 음건하여 마쇄한 토양 약 0.3g을 Biological oxidizer(R. J. Harvey Instrument Corporation, New Jersey, U.S.A.)로 연소하여 LSC로 토양중의 방사능을 계측하였다. 이 때 Biological Oxidizer의 조건은 산소와 질소의 Flow rate 가 각각 300ml/min., Catalyst zone과 Combustion zone의 온도를 각각 700℃와 900℃로 맞추고 연소시간은 4분으로 하였다.

(2) 유기용매에 의한 추출

토양의 유기용매에 의한 추출은 각 절편중에서 잔류 방사능이 높은 Column 상부의 0-10cm 부분을 하였으며,

^{14}C -Carbofuran과 ^{14}C -Bentazon은 토양 각 100g에 Methanol¹¹⁾ 과 H_2O ¹²⁾ 를 각각 70ml씩 넣고 2시간 진탕한 후 13,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 상정액을 모으는 방법으로 추출액의 방사능이 자연방사능 수준이 될 때까지 반복추출 후 토양과 추출액중의 방사능을 계측하였다. 한편 ^{14}C -TCAB은 토양 50g에 Acetone 50ml를 넣고 2시간 진탕한 후 상기 방법으로 3회 추출하였고, 이를 다시 Benzene 50ml로 추출액의 방사능이 자연방사능수준이 될 때까지 반복추출 후 토양과 추출액중의 방사능을 계측하였다.

(3) 토양추출액의 수상과 유기상간의 분배

토양추출액의 수상과 유기상간의 분배는 Leachate의 분석방법과 동일하게 실시하였다.

(4) 각 화합물의 추출불가 토양흡착 잔류물의 분석

유기용매에 의하여 추출된 상기 토양 약 5g을 취하여 0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 으로 추출액의 방사능이 자연방사능 수준이 될 때까지 다시 추출하고, 그 추출액에 Conc. HCl을 넣어 침전시킨 후 10,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 침전물(Humic acid)을 분리한 다음 상정액(Fulvic acid)에는 바로 Aquasol을 첨가하고 침전물은 0.1N NaOH로 용해한 후 Aquasol을 첨가하여 방사능을 계측하였으며, 추출이 끝난 토양(Humin)은 Biological oxidizer로 연소한 후 포집된 $^{14}\text{CO}_2$ 의 방사능을 LSC로 계측하였다.

결과 및 고찰

1. 용탈실험 후 토양 및 Leachate의 방사능 계측

농약 잔류물의 토층을 통한 용탈에 의한 지하수오염 가능성과 토양층위별 분포상태를 구명하기 위하여 각 Soil Column에 ^{14}C -Carbofuran, ^{14}C -Bentazon, 그리고 ^{14}C -TCAB의 신생(Fresh) 및 숙성(Aged) 잔류물을 각각 처리하여 3개월 동안 용탈실험을 행한 결과는 표 2에서 보는 바와 같다. 즉 ^{14}C -Carbofuran의 경우에는 신생 잔류물 처리구의 Fraction I, II와 III에 존재하는 방사능은 각각 총처리방사능의 약 69%, 21%, 그리고 2%로써 주로 Fraction I에 분포할 뿐만 아니라 총처리방사능의 약 92%가 용탈되었으며 이는 Carbofuran의 물에

대한 용해도(320ppm)¹³⁾가 비교적 크기 때문에 물에 용해하는 속도가 빠르고 분해도 신속¹⁴⁾하여 Soil column에 처리한 ^{14}C -Carbofuran이 수용성 형태로 변화되어 Soil Column중의 물에 의하여 많은 양이 용탈되었을 뿐만 아니라 Leachate에서 분해산물이 검출된 것으로 보인다. (그림 1 참조). 한편 3개월과 6개월간 숙성한 잔류물 처리구에서는 Fraction I에서 총처리방사능의 약 37%와 21%가 검출되어 신생잔류물에 비하여 감소하는 경향이었고, 3개월간 용탈실험 후 용탈된 총방사능은 총처리방사능의 각각 약 59%와 38%로써 Aging 기간이 길어 질수록 Carbofuran 또는 그 분해산물들이 토양에 강하게 흡착 또는 결합되어 감소된 것으로 보인다. 이와 같이 Carbofuran은 Soil column을 통하여 용이하게 용탈되기 때문에 지하수를 오염시킬 가능성이 있을 것으로 생각되나, 농약잔류물의 토양중 이동성은 토양 유기물함량에 의하여 영향을 받을 뿐만 아니라, Carbofuran이 작물에 의하여 쉽게 흡수¹⁵⁾되기 때문에 특히 논에 처리된 Carbofuran은 벼에 흡수¹⁶⁾되어 많은 양이 증발손실¹⁷⁾되어 작물존재시에는 그 양상이 다를 것으로 보인다.

^{14}C -Bentazon의 경우에는 신생잔류물 처리구의 Fraction I, II와 III에서 각각 총처리 방사능의 약 96%, 6%, 그리고 0.5%가 검출되어 대부분 Fraction I에 분포됨을 알 수 있으며, 나머지 방사능 (약 3%)은 Soil column의 상부 0-10cm 부위에 분포하였다. 이 결과는 토양중 ^{14}C -Bentazon의 이동성이 Clay 함량보다는 유기물함량에 의해 지연된다는 Abernathy 등⁵⁾의 연구 결과와 일치하였다. 한편 3개월과 6개월간 숙성한 잔류물을 처리한 Soil column에서는 각각 총처리량의 약 24%와 16%가 검출되었는데 이는 신생잔류물보다 현저히 감소되었으며, 또한 Soil column 상부 0~10 cm에 ^{14}C 방사능의 약 72~76% 정도가 잔류해 있었다. 결과적으로 Bentazon은 숙성잔류물을 토양에 처리하였을 때는 70% 이상이 용탈되지 않았으며, 이것은 Bentazon이 숙성기간이 길어짐에 따라 숙성기간중 토양 성분¹⁸⁾에 흡착 또는 결합되어 용탈되지 않는 것으로 보여진다.

^{14}C -TCAB의 경우에는 Aging 기간에 관계없이 Soil column에서 용탈되지 않고 Soil column의 상부 0-10cm

Table 2. Leaching behaviour of the chemicals in soil column. Radioactivity applied =100%

Chemical	Residue type	¹⁴ C activity(%) in						Recovery (%)
		Soil segment from top(cm)			Percolate* Fraction			
		0-10	10-20	20-30	I	II	III	
Carbofuran	Fresh	2.54	2.82	1.42	68.62	20.94	2.04	98.38
	3-month-aged	38.23	4.29	2.11	37.00	18.55	3.45	103.63
	6-month-aged	53.58	5.35	2.10	20.77	13.62	3.20	98.62
Bentazon	Fresh	3.17	-	-	95.70	5.58	0.45	104.90
	3-month-aged	72.53	3.55	0.83	14.74	6.87	2.22	100.74
	6-month-aged	75.49	5.57	1.49	8.02	5.62	1.88	98.07
TCAB	Fresh	102.04	-	-	-	-	-	102.04
	3-month-aged	103.10	-	-	-	-	-	103.10
	6-month-aged	98.30	-	-	-	-	-	98.30

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

부위에 모두 잔류해 있었다. 이 결과는 TCAB가 극히 비극성화합물이기 때문에 물에 용해되지 않고 그대로 토양에 잔류해 있음을 말해준다. 따라서 TCAB의 토층을 통한 용탈 가능성은 전혀 없을 것으로 생각된다.

2. Leachate 방사능의 수상과 유기상간의 분배

Soil column에 처리한 표지화합물이 용탈되는 동안에 극성화합물로 변한 정도를 알아보기 위하여 계측한 Leachate 방사능의 수상과 유기상간의 분배는 표 3에서 보는 바와 같이 ¹⁴C-Carbofuran의 신생잔류물에서는 Fraction I보다 II에서 약 4배 정도 수상으로 분배된 반면 숙성잔류물의 경우에는 그 반대현상을 보이고 있다. 이 현상은 Carbofuran이 담수상태의 Soil column을 통과하는 동안 시일이 경과됨에 따라 화학적 분해¹⁷⁾ 및 미생물에 의한 분해¹⁸⁾ 등에 의해 쉽게 분해되어 극성 물질로 변화되었음을 말해 주는 것이다. 이에 반하여 Carbofuran 숙성잔류물의 경우는 숙성기간 동안 이미 많은 양이 극성화합물로 분해되어 Soil column내의 물에 용해되어 Fraction I으로 신속히 용탈되었을 것이다.

한편 ¹⁴C-Bentazon의 경우에는 신생 및 숙성잔류물 모두 Fraction I보다 II에서 더 많이 수상으로 분배된 것을 보여주고 있다. 이는 Bentazon은 담수상태가 아니고

수분함량이 최대용수량의 60%인 조건하에서 숙성시키는 기간보다 담수상태인 Soil column에서 용탈되는 동안에 더 많은 양이 극성화합물로 분해되었음을 시사한다. 또한 숙성기간이 긴 잔류물일수록 많은 양이 수상으로 분배되었는데, 이는 Bentazon을 Aging하는 동안 시간에 비례하여 극성화합물로 분해되었고 다시 담수상태인 Soil column을 통과하는 과정에서 또한 극성분해산물로 분해되었기 때문으로 생각된다.

3. Leachate중 Carbofuran 분해산물의 Autoradiography 및 그 분해경로

그림 1은 ¹⁴C-Carbofuran의 신생잔류물 처리구의 Leachate중에 존재하는 분해산물의 Autoradiogram으로써 Leachate중에 78.05%가 Carbofuran 그 자체로 잔류해 있고, 주분해산물인 3-Keto carbofuran phenol(20.43%)과 소량의 3-Hydroxy carbofuran(0.60%) 및 3-Hydroxy carbofuran phenol(0.41%)의 생성을 확인하였다. 이러한 결과는 Carbofuran이 담수상태에서 주로 Hydroxylation된 후 계속하여 가수분해되는 것을 보여주고 있다. 즉 Benzofuran ring의 3번 탄소는 Ring hydroxylation되며, 7-Hydroxy 반응을 초래하는 Carbamate의 가수분해도

Table 3. Partition of ¹⁴C activity present in the leachates between aqueous and organic phases.
Aqueous phase ¹⁴C + Organic phase ¹⁴C = 100%

Chemical	Residue type	Fraction	¹⁴ C activity(%) in	
			Aqueous phase	Organic phase
Carbofuran	Fresh	I	5.66	94.34
		II	21.51	78.49
	3-month-aged	I	57.74	42.26
		II	26.05	73.95
	6-month-aged	I	69.91	30.09
		II	38.00	62.00
Bentazon	Fresh	I	0.60	99.40
		II	7.18	92.82
	3-month-aged	I	10.48	89.52
		II	19.93	80.07
	6-month-aged	I	23.53	76.47
		II	23.11	76.89

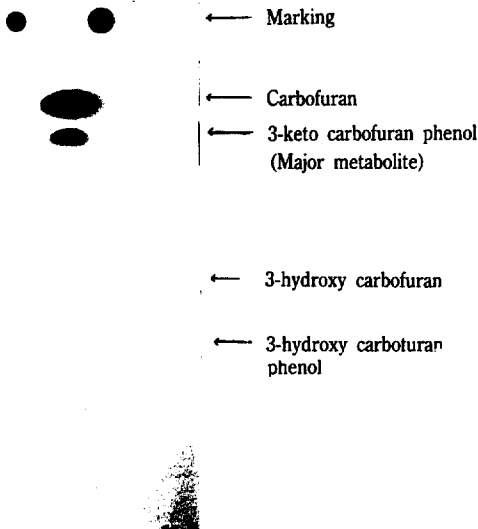


Fig. 1. Autoradiogram of the leachate from the soil column added with the fresh residue of ¹⁴C-Carbofuran

동시에 일어남을 알수있다.^{18, 20)} 이는 Getzin²⁰⁾ 이 토양중에서 행한 Carbofuran 분해실험과 유사한 경향을 보이고 있다.

4. 용탈실험후 토양의 용매에 의한 추출

표 4에서 보는 바와 같이 용탈실험후 토양의 용매에 의한 추출결과 ¹⁴C-carbofuran, ¹⁴C-bentazon 및 ¹⁴C-TCAB의 Non-extractable bound residue가 현저히 증가하였는데, 이는 수용성 잔류물은 실험기간중 대부분이 용탈되고 나머지 잔류물이 토양성분에 강하게 흡착 또는 결합하고 있기 때문인 것으로 생각된다.

5. 토양추출액 방사능의 수상과 유기상간의 분배

토양추출액 방사능의 용탈실험 전후의 수상과 유기상간의 분배는 표 5에서 보는 바와 같이 Carbofuran의 경우 용탈실험전에 비하여 용탈실험후에 3개월과 6개월 숙성한 토양에서 모두 5% 미만이 수상으로 분배되었으며, 이것은 Carbofuran의 수용성인것은 대부분 용탈된 때문일 것이다. Bentazon의 경우는 용탈전보다 용탈후에 각각 약 18%와 22%가 수상으로 더 분배되었으며, 이는

Table 4. Changes in the formation of the non-extractable bound residues of carbofuran, bentazon, and TCAB from the top layer(0-10 cm) in the soil column as affected by aging and leaching of the residues. The total radioactivities of the soil samples = 100%

Chemical	Residue type	Extractable (%)		Bound (%)		Recovery (%)	
		Before leaching	After leaching	Before leaching	After leaching	Before leaching	After leaching
Carbofuran	Fresh	93.56	19.18	8.33	75.72	101.89	94.90
	3-month-aged	55.09	6.60	37.92	85.23	93.01	91.83
	6-month-aged	41.26	4.66	54.63	92.73	95.89	97.39
Bentazon	Fresh	97.30	12.13	3.30	84.73	100.60	96.86
	3-month-aged	31.80	5.74	71.20	97.57	103.00	103.31
	6-month-aged	28.20	4.94	75.30	91.41	103.50	96.35
TCAB	Fresh	98.02	85.72	1.42	21.82	99.44	107.54
	3-month-aged	91.78	83.62	8.93	23.43	100.71	107.05
	6-month-aged	86.81	79.92	15.88	25.12	102.69	105.04

6-OH bentazon, 8-OH bentazon과 같은 극성대사산물 때문일 것으로 추측되어지나 이들을 직접 검출할 수는 없었다. 한편 TCAB의 경우에는 신생, 3개월 그리고 6개월간 숙성한 토양잔류물에서 모두 1% 미만이 수상

으로 분배되었고 용탈실험 전후에도 별차이가 없는 것으로 보아 TCAB는 담수상태하 3개월간의 용탈실험 기간중에도 아무런 변화를 받지 않는 극히 안정한 비극성화합물임을 확인할 수 있었다.

Table 5. Distribution of ^{14}C radioactivity of the soil extracts from the top layer(0-10cm) in the soil column between aqueous and organic phase before/after the leaching experiment. Aqueous phase ^{14}C + Organic phase ^{14}C = 100%

Chemical	Residue type	Distribution of ^{14}C after partitioning (%)			
		Aqueous phase		Organic phase	
		Before leaching	After leaching	Before leaching	After leaching
Carbofuran	3-month-aged	2.96	6.41	97.13	93.59
	6-month-aged	6.33	8.11	93.67	91.89
Bentazon	3-month-aged	21.32	38.81	78.68	61.19
	6-month-aged	34.25	55.96	65.75	44.04
TCAB	Fresh	0.01	0.39	99.99	99.61
	3-month-aged	0.01	0.22	99.99	99.78
	6-month-aged	0.01	0.80	99.99	99.20

Table 6. Changes in the non-extractable ¹⁴C after applied to the soil column as ¹⁴C-carbofuran, ¹⁴C-bentazon, and ¹⁴C-TCAB before/after the leaching experiment.

$$^{14}\text{C in Fulvic acid} + ^{14}\text{C in Humic acid} + ^{14}\text{C in Humin} = 100\%$$

Chemical	Residue type	¹⁴ C in					
		Fulvic acid		Humic acid		Humin	
		Before leaching	After leaching	Before leaching	After leaching	Before leaching	After leaching
Carbofuran	3-month-aged	53.11	47.78	18.41	8.92	28.48	43.30
	6-month-aged	48.55	45.35	12.72	8.04	38.73	46.61
Bentazon	3-month-aged	35.25	41.99	24.64	12.78	40.12	45.23
	6-month-aged	32.96	45.14	24.41	14.61	42.63	40.15
TCAB	Fresh	21.61	15.34	18.98	6.49	59.41	78.17
	3-month-aged	20.30	6.83	14.26	8.29	65.44	84.88
	6-month-aged	3.89	10.95	18.97	6.87	77.14	82.18

6. 추출불가 토양흡착 잔류물의 변화

3개월간 Soil column에서 용탈실험을 행한 후 각 화합물로부터 생성된 추출불가 흡착잔류물을 용탈실험전과 비교한 결과는 표 6에서 보는 바와 같이 Carbofuran과 TCAB의 경우에는 3개월과 6개월 숙성한 토양에서 Humin에 존재하는 ¹⁴C 방사능은 증가한 반면 Fulvic acid와 Humic acid의 방사능이 대체로 감소하였으며, 이러한 결과는 각 화합물이 Fulvic acid와 Humic acid에 잠정적으로 흡착 또는 결합되었던 것이 담수상태하에서 탈착되어 용탈된 때문일 것이다. 한편 Bentazon의 경우에는 Humic acid의 방사능은 감소하였고, Fulvic acid의 방사능은 증가하였는데 이는 Soil column상에서 용탈 실험을 행하는 동안 생성된 극성의 분해산물들이 Fulvic acid 부분에 많이 혼입되어 있었기 때문이라 추정된다. 그리고 이들 화합물을 n-octanol-물 분배계수의 측면에서 고찰해 보면 LogK_{ow} 값이 4.71로 가장 높은 TCAB는 LogK_{ow} 값이 낮은 Bentazon(LogK_{ow}: -0.46)이나 Carbofuran(LogK_{ow}: 1.23~1.42)에서 보다 Humin 부분에 훨씬 많은 양이 혼입되며 용탈실험 후에도 많은 양이 증가되는

것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 Carbofuran의 Humin 경우에서도 관찰할 수 있다.

요 약

¹⁴C-Carbofuran, ¹⁴C-Bentazon, 그리고 ¹⁴C-TCAB(3,3', 4,4'-tetrachloroazobenzene)의 신생잔류물 및 3개월과 6개월 숙성잔류물의 용탈행적을 Soil column중에서 연구하였다. 농약의 토양중 분해, 이동성, 그리고 지하수의 오염가능성 등을 검토하기 위하여 본 실험에서는 온도 15± 2℃, Soil column에는 정수두법에 의한 관수, 그리고 1,332ml의 모조강우량을 90일간 용출시켜 실시하였다. ¹⁴C-Carbofuran과 ¹⁴C-Bentazon의 신생잔류물은 매우 큰 이동성을 보였으나, 숙성잔류물은 이동성이 현저히 감소하였다. 반면, ¹⁴C-TCAB의 신생 및 숙성잔류물은 이동성이 전혀 없었다. 3-Keto carbofuran phenol(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-3-oxo-7-benzofuranol)은 ¹⁴C-carbofuran의 신생잔류물로 처리한 Soil column의 Leachate중에서 주분해산물로 검출되었지만, ¹⁴C-bentazon과 ¹⁴C-

TCAB를 처리한 Soil column의 Leachate중에서는 분해 산물을 검출할 수 없었다.

참고문헌

1. Bilkert, J. N. and Rao, P. S. C.(1985): Sorption and leaching of three nonfumigant nematicides in soils, *J. Environ. Sci. Health*, B20(1), 1.
2. Åkerblom, M. and Jonsäll, G.: Multiresidue determinations of pesticides in water, *7th International Congress of Pesticide Chemistry*, Hamburg, August 1990, Poster no 8B-21.
3. Helling, C. S. and Turner, B. C.(1968): Pesticide mobility: Determination by soil thin-layer chromatography, *Science*, 162, 562.
4. Ambrosi, D. and Helling, C. S. (1977): Leaching of oxadiazon and phosalone in soils, *J. Agric. Food Chem.*, 25(1), 215.
5. Abernathy, J. R. and Wax, L. M.(1973): Bentazon mobility and adsorption in twelve Illinois soils, *Weed sci.*, 21, 224.
6. Harris, C. I.(1969): Movement of pesticides in soil, *J. Agric. Food Chem.*, 17, 80.
7. Brumhard, B., Führ, F., and Mittelstaedt, W.(1987): Leaching behaviour of aged pesticides: standardized soil column experiments with ¹⁴C-Metamitron and ¹⁴C-Methabenzthiazuron, *Weeds*, 585.
8. Lee, J. K., Fournier, J-C., and Catroux, G.(1977): A study on the evolution of 3,4-DCA and TCAB in some selected soils (part I), *J. Korean Agr. Chem. Soc.*, 20, 109.
9. Black, C. A., Evans, D. D., Ensminger, L. E., White, J. L., and Clark, F. E. (1965): *Methods of soil analysis*, Am. Soc. of Agronomy, Inc., Publisher, Madison, Wisconsin, U.S.A., 21.
10. Korea Meteorological Service, Seoul, Republic of Korea(1985): *Precipitation data of Korea*, 3, 61.
11. 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.
12. Lee, J. K., Führ, F., and Mittelstaedt, W.(1988): Formation and bioavailability of Bentazon residues in a German and Korean agricultural soil, *Chemosphere*, 17, 441.
13. Worthing, C. R.(1991): *The Pesticide Manual*, 9th Edition, 126.
14. 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.
15. Arunachalam, K. and Lakshmanan, M.(1982): Translocation, accumulation and persistence of Carbofuran in paddy, ground nut, and cotton, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 28, 230.
16. Siddaramappa, R. and Watanabe, I. J.(1979): Evidence for vapor loss of ¹⁴C-Carbofuran from rice plants, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 23, 544.
17. Siddaramappa, R., Tirol, A. C., Seiber, J. N., Heinrichs, E. A., and Watanabe, I. J.(1978), *J. Environ. Sci. Health*, B13, 69.
18. Park, C. K. and Oh, S. R.(1986): Fate of C-14 labelled carbofuran in paddy plants and soil, *Korean J. Environ. Agr.*, 5(2), 85.
19. Venkateswarlu, K. and Sethunathan, N.(1978): Degradation of carbofuran in rice soils as influenced by repeated applications and exposure to aerobic conditions following anaerobiosis, *J. Agric. Food Chem.*, 26, 1148.
20. Getzin, L.W(1973): Persistence and degradation of Carbofuran in soil, *Environ. Entomol.*, 2, 461.