

토양중 [¹⁴C]Carbofuran의 분해 및 비추출성 잔류분의 특성

이영득^{1*} · 박창규²

¹대구대학교 농화학과, ²서울대학교 농화학과

초록 : 침투성 살충제의 일종인 carbofuran을 대상으로 수분조건을 달리한 논과 밭상태의 토양중 분해경로상 차이점과 비추출성 잔류분의 특성을 비교, 검토하였다. 침수 및 습윤상태로 수분조건을 조절한 토양에 [¹⁴C]carbofuran을 정상적 포장살포약량인 1.0 mg/kg (87.8 kBq/50 g 토양)수준으로 처리하고 경시적으로 특성별 방사능과 분해산물의 분포를 조사하였다. 토양중 carbofuran의 초기분해경로는 수분조건에 따라 차이를 보여 침수상태에서는 가수분해가 우세하였던 반면 습윤상태에서는 산화가 주된 초기분해반응으로 나타났다. 또한 분해속도에 있어서도 토양중 반감기가 각각 34일 및 50일로 수분조건에 따라 차이를 보였다. 토양중에 처리한 carbofuran 및 분해산물중 상당량이 비추출성으로 전환, 처리 60일후 24~39%에 달하였으며 주로 토양유기물에 분포하였다. 비추출성 방사능의 토양유기물중 분포를 조사한 결과 처리후 시간이 경과함에 따라 carbofuran 및 그 분해산물들은 fulvic acid, humic acid 및 humin분획에 혼입되었으며 젤여파크로마토그래피에 의하여 분자량 10⁴ 이상의 혼입고분자화합물이 존재함을 밝혔다(1994년 12월 9일 접수, 1995년 2월 20일 수리).

서 론

Carbofuran(2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate)은 국내에서 널리 사용되고 있는 광범위 침투성 살충제의 하나로서 1993년 유효성분량으로 953톤이 입제(3%)형태로 수도와 당근, 담배, 옥수수, 파, 감자, 땅콩, 마늘을 포함하는 다양한 밭작물에 살포되었다.¹⁾ Carbofuran은 그 우수한 약효와는 달리 쥐에 대한 급성경구독성(LD₅₀)이 8~14 mg/kg으로 보고²⁾되는 등 인축에 대한 급성적 위해 유발가능성이 높아 주로 입제형태의 토양처리제로서 사용되고 있다. 따라서 이러한 살포형태를 감안할 때 작물체로 흡수, 이행되는 일부량을 제외한 carbofuran잔류분의 상당량이 토양에 잔존하게 되므로 토양중 분해대사경로의 구명은 잔효성과 잔류성의 측면 모두에서 중요한 연구과제로 생각된다.

Carbofuran의 논토양조건에서의 분해경로에 대하여는 일부 단편적 연구결과만이 보고³⁻⁴⁾되었을 뿐이며 국내에서는 이 등⁵⁾ 및 Lee 등⁶⁾이 침수토양에 처리한 carbofuran의 수도체로의 흡수, 이행 및 대사에 대한 연구과정중 토양중 잔류분에 대한 연구결과를 보고한 바 있으나 이러한 결과는 토양/수도환경조건하에서 수행되었기 때문에 토양자체내의 분해경로로 단정하기에는 어려운 점이 있다. 밭토양조건에서는 비교적 다수의 연구가 행하여졌으나⁷⁻¹⁰⁾ 연구자에 따라 초기분해경로상에 상당한 이견을 보여 가수분해와 산화반응중 어느 반응이 우세한지 아직 확실치 않고 특히 제한된 분해산물만을 조사한 부분으로 인하여 혼란을 야기하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 carbofuran이 수도 및 밭작물재배에 모두 널리 사용된다는 점을 감안하여 수분조건을 달리한 침수와 습윤토양조건에서 분해경로상의 차이점을 명확히 구명하고자 하였으며 아울러 상당한 수준으로 발견되는 비추출성 잔류분 이른바 bound residues에 대한 특성을 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

[¹⁴C]Carbofuran 및 표준화합물

본 연구에 사용한 [¹⁴C]carbofuran은 benzofuran고리 3번 탄소가 ¹⁴C로 표지된 것으로 국제원자력기구로부터 분양받았다. 비방사능은 687.5 MBq/mmol이었으며 방사화학적 순도는 thin layer chromatography(TLC) radio-scanner (Berthold LB2723, Germany)에 의하여 확인한 결과 99%이상이었다. 비표지 carbofuran, 3-hydroxycarbofuran (3-HCF, 2,3-dihydro-3-hydroxy-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate) 및 3-ketocarbofuran (3-KCF, 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-3-oxo-benzofuran-7-yl methylcarbamate) 표준품은 FMC Co.(USA)로부터 분양받아 사용하였으며 그 순도는 99%이었다. 상기 3종 화합물들의 가수분해산물인 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranol(CBF), 2,3-dihydro-3-hydroxy-2,2-dimethyl-7-benzofuranol(3-HBF) 및 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-3-oxo-7-benzofuranol (3-KBF)는 각각 해당하는 carbofuran 및 그 유도체들을 0.5 N methanolic KOH로 가수분해한 후 ion-association 추출법에 의하여 정제, 사용하였고 순도를 TLC로 검정한 결과 단일 spot임을 확인하였다. 각

찾는말 : carbofuran, 토양, 분해, 비추출성 잔류분
*연락처

표준품의 분자구조는 GC/MS (Finnigan MAT 4510B, USA, 0.25 mm i.d. X 50 m SE-52 capillary column장착, EI mode 50 eV)를 이용, 분자이온 및 N-methylisocyanate기 (CH_3NCO , m/z 57) 이탈에 따른 benzofuranolic ion을 검출하므로써 확인하였다.¹¹⁾

공시토양

본 연구에 사용한 토양은 경기도 수원시 서울대학교 농업생명과학대학 인근농가포장에서 동절기에 표토를 30 cm 깊이로 채취, 풍건한 후 2 mm 체를 통과시켜 사용하였다. 공시토양의 토성은 양토 (sand 36.4%, silt 49.8%, clay 13.8%)로서 pH 5.9, 유기물함량 3.6% 그리고 CEC 13.1 cmol/kg을 나타내어 국내에서의 일반적 토양특성을 보였다.

약제처리 및 시료채취

공시 풍건토양에 토양 50 g (air-dry basis)당 처리방사능이 87.8 kBq ($=5.27 \times 10^6$ dpm)이 되도록 acetone에 녹인 [^{14}C]carbofuran 표준용액을 혼화처리하였다. 이때 carbofuran의 처리수준은 1.0 mg/kg이 되도록 미리 비표지 carbofuran과 혼합, 표준용액을 조제하였다. 처리한 토양을 교반, acetone을 날려보낸 후 시험관 (32 mm i.d. X 15 cm)에 50 g씩 달아놓고 증류수를 첨가, 각각 침수 농도양상태 (2 cm 깊이)와 포장용수량 (1/3 bar) 발상태가 되도록 수분을 조절하였다. 시험관 입구를 알루미늄박막으로 가볍게 덮은 후 $28 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 항온처리하였으며 증발에 의한 수분손실분은 매 3일마다 보충하였다. 약제처리후 0, 7, 15, 30, 60일에 수분조건별로 각각 2개씩의 시험관을 채취, 방사능 및 분해산물 분석에 공시하였다.

시료추출 및 방사능측정

토양시료 50 g을 100 ml methanol로 3회 진탕추출하였다. 추출물을 소결유리깔대기(10~15 μm porosity)를 통하여 흡인여과하고 여분의 50 ml methanol로 잔사 및 용기를 씻어내려 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여액을 40°C 에서 약 5 ml로 감압농축, 농축액을 250 ml 분액여두에 옮기고 30 ml 증류수를 가한 후 50 ml dichloromethane 및 50 ml ethyl ether로 각각 2회씩 분배추출하였다. 합친 유기용매층을 무수 sodium sulfate에 통과시켜 탈수하고 40°C 에서 감압농축한 후 10 ml methanol에 재용해하였다. Methanol 용해액(유용성 방사능)중 0.5 ml를 취하여 10 ml의 READY-SOLV™ NA (Beckman, USA)를 가한 후 액체섬광계수기 (LSC, Beckman LS 100 C, USA)로 방사능을 측정하였다. 측정시 소광현상에 따른 계수효율의 감소는 ^{137}Cs -외부표준법¹²⁾으로 보정하였으며 통상적 계수효율은 배경계수 70 cpm에서 80% 이상이었다. 분액여두상에 남아있는 수용액층(수용성 방사능)은 50 ml로 그 부피를 조절하고 2 ml를 취하여 15 ml의 READY-SOLV HP (Beckman, USA)를 가한 후 앞서의 방법에 따라 방사능을 측정하였다. 유리깔대기에 남아있는 잔사(비추출성 방사능)은 풍건한 후 무게를

달고, 250 mg을 취하여 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ (5/1, w/w) 촉매분말을 덮은 후 산소기류(120 ml/min)하의 석영관 (11 mm i.d. X 55 cm)내에서 Lindberg furnace (Fischer, USA)를 이용, 1000°C 에서 건식연소하였다. 연소과정중 발생된 $^{14}\text{CO}_2$ 를 methanol에 녹인 1.0 M methylbenzethonium hydroxide 용액 (Sigma, USA) 3 ml와 READY-SOLV NA 10 ml 혼합액에 정량적으로 포집, LSC로 방사능을 측정하였다.¹³⁾ 이때 건식연소에 따른 $^{14}\text{CO}_2$ 회수율은 $98.0 \pm 0.4\%$ 이었다.

Carbofuran 및 분해산물 분석

유용성인 carbofuran과 초기분해산물들의 분석을 위하여 methanol 용해액중 5 ml를 취하고 질소기류하에서 0.5 ml로 농축한 후 TLC에 공시하였다. 즉 silica gel HF₂₅₄ TLC판 (precoated, 250 μm , Merck, Germany)에 농축액 200 μl 를 띠모양으로 점적하고 ethyl ether/benzene 혼합액 (1/3, v/v)으로 15 cm 상향전개한 후 1 N methanolic NaOH와 acetone/methanol (1/1, v/v)혼합액에 녹인 0.1% *p*-nitrobenzenediazonium fluoroborate (Fluka, Switzerland)용액을 차례로 분무하여 발색시켰다.⁹⁾ Carbofuran과 분해산물 표준품과의 co-chromatogram으로부터 각각 해당되는 부위를 긁어내고 10 ml의 READY-SOLV HP를 가하여 LSC로 방사능을 측정하였다. 상기 TLC조건에서 각 화합물별 R_f 는 carbofuran 0.31, 3-HCF 0.07, 3-KCF 0.28, CBF 0.51, 3-HBF 0.20, 3-KBF 0.40이었다. 또한 분해산물의 가시적 확인을 위하여 autoradiography를 행하였다. 즉 농축액 25 μl 를 점적하고 상기방법에 의하여 TLC를 행한 후 X-ray film (Kodak X-Omat XL-6, USA)에 -40°C 에서 25일간 노출시켰다.

비추출성 방사능분포 분석

토양유기물 분획별 비추출성 방사능 분포를 조사하기 위하여 추출후 남은 토양시료중 유기물을 Schnitzer¹⁴⁾와 Khan¹⁵⁾의 방법에 따라 fulvic acid, humic acid 및 humin으로 분리하였다. Fulvic acid분획은 READY-SOLV HP와 혼합하여 직접 LSC로 방사능을 측정하였고, humic acid와 humin분획은 동결건조후 앞서의 방법에 따라 건식연소하여 방사능을 측정하였다. [^{14}C]carbofuran 처리후 60일이 경과한 토양의 fulvic 및 humic acid분획에 대하여는 겔여과크로마토그래피 (GFC)를 행하였다. GFC용 칼럼 (25 mm i.d. X 70 cm, Spectrum Medical, USA)에 Sephadex G-50 (superfine, Pharmacia, Sweden)을 습식충진하고 [total bed volume(V_t): 318 ml] 토양 1.9 g에 해당하는 fulvic acid와 humic acid 분획을 5 ml의 0.025 M borate buffer (pH 9.5)에 녹여 각각 주입한 후 같은 조성의 이동상을 사용, 0.4 ml/min 유속으로 용출시켰다. 용출액을 4 ml 분획으로 받고 그 중 2 ml를 취하여 15 ml READY-SOLV HP와 혼합, LSC로 각 분획별 방사능을 측정하였다. 칼럼의 void volume(V_0)은 Blue dextran 2000(Sigma, USA)으로 측정하였으며 분자량보정용으로는 polyethylene glycols (PEGs), β -cyclodextrin

및 [^{3-¹⁴C}]CBF를 사용하였다.

결과 및 고찰

경시적 방사능 분포

침수 및 발상태 수분조건하에서 토양에 [¹⁴C]carbofuran을 처리하고 경시적으로 유용성, 수용성 및 비추출성 방사능의 분포를 조사한 결과는 Table 1과 같다. 유용성 방사능은 시간이 경과함에 따라 계속적 감소경향을 보여 처리 60일후 총 방사능의 47~55%로 감소하였으며 발상태에서의 감소속도가 논상태에 비하여 다소 빠르게 나타났다. 수용성 방사능의 경우는 처리 60일후 방사능 비율이 논과 발상태에서 각각 처리량의 2.0% 및 0.6%로서 그 수준이 유용성에 비하여 매우 낮았으며 발상태보다 논상태에서 다소 높은 경향이였다. 반면, 비추출성 방사능의 경우는 논과 발상태에서 모두 점진적으로 증가, 처리 60일후 각각 처리량의 24% 및 39%를 차지하였으며 발상태가 논상태에서보다 더 높은 수준을 나타내었다.

상이한 실험조건으로 인하여 직접 비교하기는 어려우나 논상태에서의 유용성 방사능의 감소율은 Brahma-prakash 등³⁾이나 Rajagopal 등⁴⁾이 충적토 (pH 6.2, 유기물함량 1.6%)에서 [¹⁴C]carbofuran을 1~20 ppm 수준으로 처리하였을 때 30~40일후 44~62%가 유용성 방사능으로 잔존하였다는 보고와 어느정도 유사한 결과를 나타내었으며 발상태에서는 Getzin⁷⁾이 [¹⁴C]carbofuran을 3종 토양 (유기물함량 1.0~7.2%)에 처리하고 56일후 조사한 유용성 방사능의 잔존률 10~80%의 평균적 수준을 보였다. 수용성 방사능이 유용성 방사능에 비하여 그 비율이 매우 낮게 나타난 것은 토양중 농약의 분해

대사실험에서 일반적으로 관찰되는데¹⁶⁾ 이는 다른 동식물체내와는 달리 토양내에서는 수용성 conjugates를 형성할 수 있는 遊離의 내생conjugate자원이 상대적으로 매우 부족하기 때문이라 생각되고 있다. 한편 비추출성 방사능의 높은 비율은 다른 연구에서도 관찰된 바 있어 식물체를 재배하지 않은 토양에서 carbofuran처리시 논상태 30~40일후 19~29%,^{3,4)} 발상태 56일후 33~53%⁷⁾로 보고된 바 있다. 본 연구에서 처리후 초기에는 비추출성 방사능의 증가속도가 빨랐으나 시간이 경과함에 따라 증가속도가 완만하여지는 경향을 보였는데 이는 유기용매에 대한 추출성 감소가 토양입자나 유기물표면에서의 강한 흡착 및 토양유기물 형성과정으로의 혼입에 다같이 기인한다고 가정할 때 두 작용간의 발현속도와 상대적 기여도 차이때문이라 생각된다.

Carbofuran 및 분해산물 분포

논과 발상태 토양에서의 유용성 추출액중 carbofuran 및 유용성 분해산물의 경시적 분포를 각각 Table 2와 3에 나타내었다. 논상태 토양의 경우 주요 분해산물은 CBF로 시간이 경과함에 따라 계속적 증가경향을 보여 처리 60일후 전체 유용성 방사능의 30%에 달하였다. 그외 상당량의 3-KBF와 3-HBF가 검출되었으나 3-HCF 및 3-KCF의 비율은 상대적으로 매우 낮았다. 3-KBF와 3-HBF가 각각 3-KCF와 3-HCF의 가수분해산물임을 감안하여 이들 4개 분해산물의 비율을 모두 합하더라도 처리 60일후 산화적 분해산물의 총량은 13.6%로서

Table 1. Changes in the distribution of radioactivity after treatment of [¹⁴C]carbofuran in soils under submerged and upland conditions.

Days after treatment	Radioactivity recovered (% of the dose applied)*			Total recovery
	Extractable	Non-extractable		
Submerged condition				
0	98.1**	0.2	0.5	98.8
7	91.5	0.5	7.3	99.3
15	83.0	0.8	10.9	94.7
30	71.3	1.2	18.8	91.3
60	54.9	2.0	24.2	81.1
Upland condition				
0	101.5	0.2	0.2	101.9
7	85.2	0.3	12.9	98.4
15	73.0	0.5	20.4	93.9
30	62.1	0.6	26.3	89.0
60	46.7	0.6	39.3	86.6

*Applied radioactivity: 87.8 kBq(=5.27×10⁶ dpm)/50 g soil

**Average of duplicate analyses

Table 2. Changes in the distribution of carbofuran and its degradation products in the organic-soluble extract from submerged soil.

Days after treatment	Radioactivity recovered (% of organic-soluble radiocarbon)						
	Carbofuran	3-HCF	3-KCF	CBF	3-HBF	3-KBF	Others
0	96.1*	1.3	0.8	0.2	0.6	0.3	0.7
7	94.0	1.1	1.6	1.7	0.5	0.5	0.6
15	84.4	2.3	1.6	8.1	0.9	1.7	1.0
30	76.4	2.3	3.4	12.3	0.9	3.3	1.4
60	50.8	2.6	1.4	29.8	2.0	7.6	5.8

*Average of duplicate analyses

Table 3. Changes in the distribution of carbofuran and its degradation products in the organic-soluble extract from upland soil.

Days after treatment	Radioactivity recovered (% of organic-soluble radiocarbon)						
	Carbofuran	3-HCF	3-KCF	CBF	3-HBF	3-KBF	Others
0	94.7*	2.4	0.8	0.4	0.6	0.4	0.7
7	93.8	0.9	2.8	0.1	1.7	0.2	0.5
15	91.3	0.7	3.4	0.3	2.8	1.0	0.5
30	89.8	0.8	4.5	0.3	3.0	0.9	0.7
60	86.3	1.2	6.3	0.5	2.3	2.4	1.0

*Average of duplicate analyses

CBF생성비율에는 크게 미치지 못하였다. 이러한 CBF의 높은 생성비율은 Brahma Prakash 등³⁾이나 Rajagopal¹⁴⁾ 등도 보고한 바 있으나 이들 연구자들은 산화 및 산화적 가수분해산물들을 조사대상에 포함시키지 않아 초기 주요분해경로가 가수분해인지를 확신하기 어려웠다. 따라서 본 연구결과 논상태에서의 carbofuran의 초기 주요분해경로는 주로 가수분해이며 산화반응도 일부 일어나고 있음을 알 수 있었다.

발상태에서는 논상태와는 달리 그 분해정도가 낮았는데 주요산물로는 처리 60일후 3-KCF가 6.3%, 3-KBF와 3-HBF가 각각 2.4% 및 2.3% 수준으로 상당량 검출되었고 상대적으로 3-HCF와 CBF의 비율은 매우 낮았다. 따라서 발상태에서의 주요 초기 분해경로는 산화반응이라고 판단되나 다른 동식물체에서 3-HCF가 3-KCF보다 매우 높은 수준으로 관찰되는 점^{5,6,17)}과는 다른 양상이었다. 이러한 3-KCF의 상대적으로 높은 생성비율은 Fuhremann 등⁹⁾과 Koeppe 등¹⁰⁾이 작물재배조건하에서 수행한 토양중 분해실험에서도 보고된 바 있어 동식물체내와 토양내 carbofuran의 산화기구간에 상이점이 있을 것으로 예상된다. 한편 3-HBF와 3-KBF의 생성은 CBF로부터의 산화반응결과라고 해석할 수도 있겠으나 Metcalf 등¹⁷⁾이 3-HCF와 3-KCF의 가수분해속도가 carbofuran에 비하여 매우 크다고 보고한 점을 감안할 때 CBF의 산화보다는 3-HCF와 3-KCF의 가수분해에 의한 것으로 생각된다.

논 및 발상태 토양에서의 유용성 추출액중 경시적 분해산물의 변화를 가시적으로 조사한 autoradiogram은 Fig. 1과 같다. 논상태에서는 carbofuran (R_f 0.31)의 감소와 더불어 주요산물로서 CBF (R_f 0.51)의 경시적 증가를, 그리고 발상태에서는 주요산물로서 3-KCF (R_f 0.

28), 3-KBF (R_f 0.40) 및 3-HBF (R_f 0.20)를 명확히 확인할 수 있었다. 이러한 수분조건별 분해경로상의 차이는 논과 발상태의 토양조건이 각각 혐기 및 호기적 조건임을 감안할 때 전자에서는 포화수분조건에 따른 가수분해가, 그리고 후자에서는 호기적 산화가 우세할 것으로 판단되며 이러한 가정은 다른 농약들의 수분조건별 토양중 분해경로의 차이에 대한 연구결과¹⁸⁾로도 뒷받침된다.

총 처리방사능과 유용성 방사능중 차지하는 비율을 근거로 산출한 토양중 carbofuran의 경시적 소실양상은 Fig. 2와 같다. 토양중 carbofuran의 소실은 1차분해반응의 경향을 나타내었으며 회귀곡선식에 의하여 논과 발상태에서의 토양중 반감기는 각각 34일 및 50일로 산출되었다. 이러한 토양중 반감기는 수도재배조건하 논토양에서의 6일,⁹⁾ 그리고 귀리재배조건하 발토양에서의 14일 이하⁹⁾에 비하여 상당히 길었는데 이는 carbofuran의 침투성으로 인한 작물체로의 흡수 및 근부의 토양에 대한 영향^{5,6)} 등에 기인한다고 생각된다.

비추출성 방사능분포 및 특성

논과 발상태 토양중 비추출성 방사능의 유기물 분획별 분포를 경시적으로 조사한 결과는 Table 4와 같다. 비추출성 방사능의 유기물 분획별 분포는 논과 발상태에 구별없이 fulvic acid > humin > humic acid 순이었으며 논상태에 비하여 발상태에서의 humic acid 분획중 방사능 분포율이 다소 높게 나타났다. 시간이 경과함에 따라 논과 발상태에 구별없이 fulvic acid 분획중 방사능 분포 비율은 감소하는 반면 humic acid 및 humin 중 비율이 증가하였는데 이는 carbofuran 또는 분해산물이 토양유기물 생성과정에 혼입되고 있음을 간접적으로 시사하고 있다. 즉 Schnitzer¹⁴⁾와 Khan¹⁵⁾이 fulvic acid에 비하여

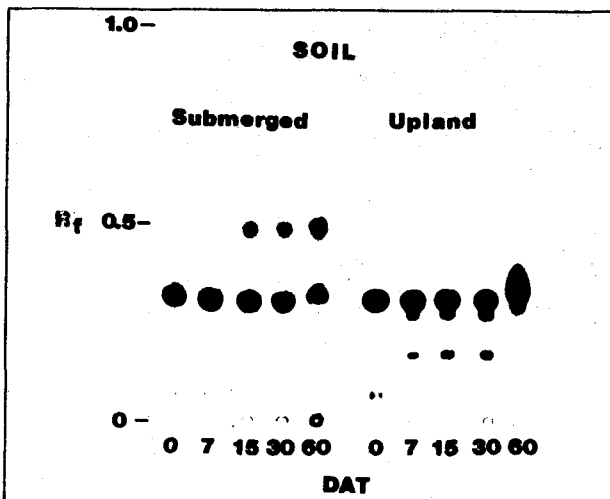


Fig. 1. Autoradiogram of the TLC plate chromatographed with organic-soluble extracts from submerged and upland soils at various incubation periods following treatment of [¹⁴C]carbofuran. The autoradiogram was exposed for 25 days. Days after treatment is abbreviated to DAT.

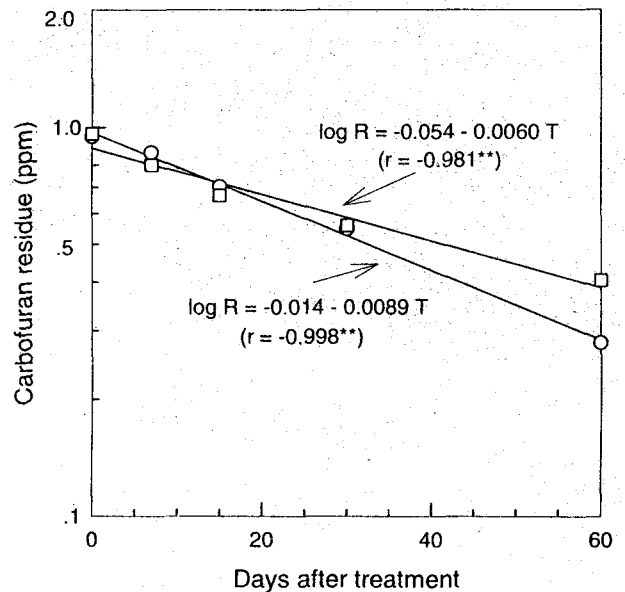


Fig. 2. Persistence of carbofuran in soils under submerged and upland conditions. ○-○, submerged; □-□, upland.

Table 4. Changes in the distribution of nonextractable radioactivity after treatment of [¹⁴C]carbofuran in soils under submerged and upland conditions.

Days after treatment	Radioactivity recovered (% of nonextractable radiocarbon)		
	Organic matter fraction		
	Fulvic acid	Humic acid	Humin
Submerged condition			
7	74.4*	6.8	18.8
15	72.7	7.0	20.3
30	68.5	8.0	23.5
60	65.0	8.5	26.5
Upland condition			
7	69.1	11.9	19.0
15	64.5	14.1	21.4
30	60.4	15.7	23.9
60	58.9	15.3	25.8

*Average of duplicate analyses

humic acid의 평균분자량이 크고 유기물생성과정을 더 장기간 받은 분획임을 보고한 바 있어 Table 4의 실험 결과에서 시간이 경과함에 따라 carbofuran 관련산물의 토양유기물로의 혼입이 더 진행되고 있는 것과 일치하기 때문이다.

이러한 추정에 대한 확인의 한 수단으로 처리 60일후 논과 밭상태의 토양유기물로부터 분리한 fulvic 및 humic acid 분획중 방사능의 분자량별 분포를 조사한 GFC결과는 Fig. 3과 같다. GFC에서 사용한 Sephadex G-50의 배제한계는 peptide나 구상단백질의 경우 30000, dextran의 경우 10000으로 알려져 있으며¹⁹⁾ Blue dextran 2000 (MW 2000000)으로 측정된 void volume (V₀)은 114 ml였다. 분자량보정은 $K_{av} = (V_e - V_0) / (V_t - V_0)$ 값에 의하여 행하였으며 보정용 화합물인 PEG 6000 (MW 7500), PEG 4000 (MW 4000), β-cyclodextrin (MW 1135), PEG 400 (MW 400), CBF (MW 164)의 log MW와 K_{av}값간에는 $K_{av} = 2.53 - 0.64 \log MW$ ($r = -0.975^{**}$)의 직선적 관계를 보였다.

논상태 토양유기물중 fulvic acid 분획의 GFC상에서는 K_{av}=0.62 (MW 1000)에서 작은 peak를 검출하였으나 대부분의 방사능은 K_{av}=0.97 (MW 300), K_{av}=1.03 (MW < 200) 및 K_{av}=1.15 (MW < 200)의 분자량이 작은 분획에서 용출되었고 gel과의 interaction이 일어나는 경향을 보였다.¹⁹⁾ 또한 fulvic acid 분획중 칼럼에 주입된 총방사능에 대한 GFC 용출방사능의 비율은 60%수준이었으므로 Fig. 3의 GFC에서 용출되지 않은 작은 분자량의 화합물들이 더 존재한다고 생각된다. 따라서 fulvic acid로 혼입된 carbofuran 또는 분해산물들은 대부분 작은 분자량상태로 존재할 가능성이 많으나 추출시 사용한 0.5 N NaOH는 매우 격렬한 시약이므로 추출과정중에 큰 분자량을 가진 화합물들이 분해되었을 가능성도 배제할 수 없다. 반면 humic acid 분획의 GFC에서는 K_{av}=0.0 (MW > 10000)에서 대부분의 방사능이 용출되었

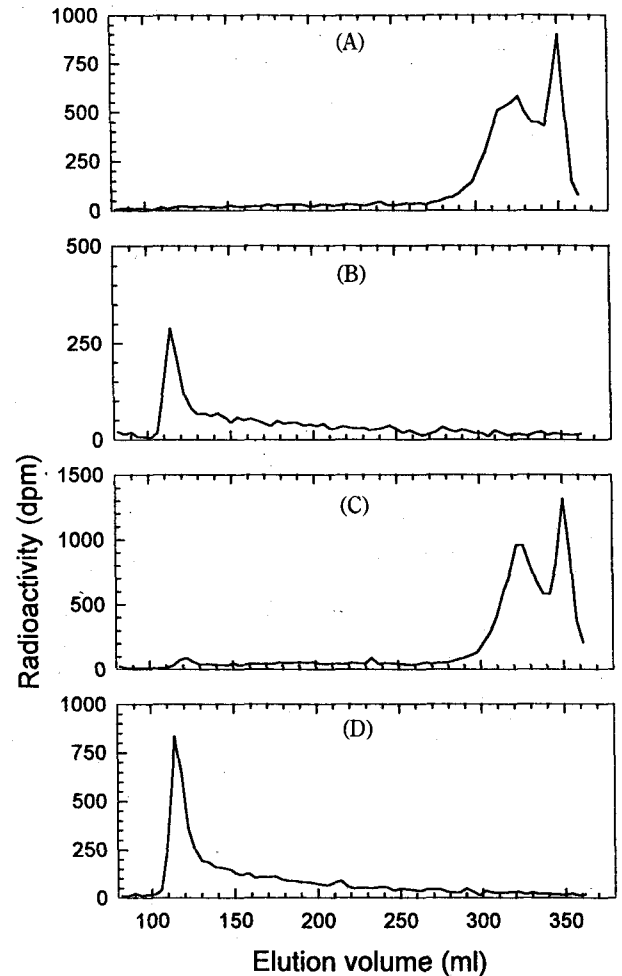


Fig. 3. Sephadex G-50 gel filtration chromatograms of fulvic and humic acid fractions from 0.5N NaOH extracts of submerged and upland soils incubated for 60 days after treatment of [¹⁴C] carbofuran. A, fulvic acid fraction from submerged soil; B, humic acid fraction from submerged soil; C, fulvic acid fraction from upland soil; D, humic acid fraction from upland soil.

으며 그의 K_{av}=0.14~0.80 (MW 900~5400)범위에서 여러 작은 peak들이 관찰되었다. 이러한 결과는 carbofuran 또는 분해산물들이 최소한 분자량이 10000 이상인 humic acid에 혼입되었다는 증거를 명확히 제시하고 있으며 그의 작은 peak들은 humic acid중 작은 분자량을 가진 화합물들이거나 NaOH추출시 분해된 형태라고 생각된다. 한편 밭상태 토양유기물중 fulvic acid 분획의 경우 그 용출양상이 논상태와 매우 유사하였으나 K_{av}=0.03 (MW 8100)에서 작은 peak가 추가로 검출되었다. 또한 humic acid의 경우도 논상태와 매우 유사한 결과를 보였으며 이러한 사실로 미루어 토양중 carbofuran 및 분해산물들은 시간이 경과함에 따라 토양유기물로 혼입되어 비추출성 잔류분을 형성하게 된다고 생각된다.

참고 문헌

1. 농약공업협회 (1994) 농약연보.

2. Worthing, C. R. (1991) 'The Pesticide Manual' 9th ed., p.126-127, British Crop Protection Council, Suffolk, UK.
3. Brahma Prakash, G. P. and N. Sethunathan (1985) Metabolism of carbaryl and carbofuran in soil planted to rice. *Agric. Ecosys. Environ.* **13**, 33-41.
4. Rajagopal, B. S. and N. Sethunathan (1984) Influence of nitrogen fertilizers on the persistence of carbaryl and carbofuran in flooded soils. *Pestic. Sci.* **15**, 591-599.
5. 이영득, 이경휘, 박창규 (1987) 수도채 및 침수토양중 ^{14}C -carbofuran의 행적에 관한 연구. *한국환경농학회지* **6**, 7-16.
6. 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**, 588-593.
7. Getzin, L. W. (1973) Persistence and degradation of carbofuran in soils. *Environ. Entomol.* **2**, 461-467.
8. Talekar, N. S., E. M. Lee, and L. T. Sun (1977) Absorption and translocation of soil and foliar applied ^{14}C -carbofuran and ^{14}C -phorate in soybean and mungbean seeds. *J. Econ. Entomol.* **70**, 685-688.
9. Fuhremann, T. W. and E. P. Lichtenstein (1980) A comparative study of the persistence, movement and metabolism of six carbon-14 insecticides in soils and plants. *J. Agric. Food Chem.* **28**, 446-452.
10. Koeppe, M. K. and E. P. Lichtenstein (1984) Effect of organic fertilizers on the fate of ^{14}C -carbofuran in an agro-microcosm under soil run-off conditions. *J. Econ. Entomol.* **77**, 1116-1122.
11. Safe, S. and O. Hutzinger (1973) 'Mass Spectrometry of Pesticides and Pollutants', p.135-146, CRC Press, OH, USA.
12. Horrocks, D. L. (1974) 'Application of Liquid Scintillation Counting', p.208-226, Academic Press, NY, USA.
13. Wang, C. H., D. L. Willis, and W. D. Loveland (1975) 'Radiotracer Methodology in the Biological, Environmental and Physical Sciences', p.248-261, Prentice-Hall, NJ, USA.
14. Schnitzer, M. (1982) Organic matter characterization. In 'Method of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties'; Agronomy Monograph No. 9, 2nd ed., p.581-594, ASA-SSSA, WI, USA.
15. Khan, S. U. (1982) Bound pesticide residues in soil and plants. *Residue Reviews* **84**, 1-24.
16. Kaufman, D. D. (1976) Bound and conjugated pesticide residues. In 'Bound and Conjugated Pesticide Residues' ACS Symp. Ser. **29**, p.1-10, ACS Washington DC, USA.
17. Metcalf, R. L., T. R. Fukuto, C. Collins, K. Borck, S. A. El-Aziz, R. Munoz, and C. C. Cassil (1968) Metabolism of 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuranyl-7-N-methylcarbamate (Furadan) in plants, insects and mammals. *J. Agric. Food Chem.* **16**, 300-311.
18. Sethunathan, N., T. K. Adhya, and K. Raghu (1982) Microbial degradation of pesticides in tropical soils. In 'Biodegradation of Pesticides', p.91-115, Plenum Press, NY, USA.
19. Anonymous (1982) 'Gel filtration: Theory and Practice', p.9-35, Pharmacia Fine Chemical, Uppsala, Sweden.

Degradation of [^{14}C]Carbofuran in Soils and Characterization of its Nonextractable Residues

Young-Deuk Lee^{1*} and Chang-Kyu Park² (¹Department of Agricultural Chemistry, Taegu University, Kyungbook 713-714 and ²Department of Agricultural Chemistry, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea)

Abstract: A study was undertaken to compare degradation patterns of carbofuran in soils between submerged and upland moisture conditions. [^{14}C]Carbofuran was treated in each soils at the rate of 1.0 mg/kg (87.8 kBq ^{14}C /50 g soil) and the time-course analysis for distribution of radioactivity and degradation products were conducted. Differences in the pathway and rate of carbofuran degradation in soils were observed between submerged and upland moisture conditions, major degradation being hydrolysis at 7-C position and oxidation at 3-C position, respectively. Carbofuran showed less persistence in soils of higher moisture contents. A significant portion, 24~39% of the total radioactivity, resided in soils as nonextractable residues at 60 days after treatment. The nonextractable radioactivity was mainly located in soil organic matter, fulvic acid, humic acid and humin fractions. Gel filtration chromatography confirmed the incorporation of carbofuran and its degradation products into the organic matter.

*Corresponding author