

## 土壤中 2,4-D 와 MCPP 의 殘留特性

李 泳 得\* · 李 海 根\* · 朴 英 善\*

(1983년 11월 16일 접수)

## Persistence of 2,4-D and MCPP in Soil

Young Deuk Lee\*, Hae Keun Lee\* and Young Sun Park\*

### Abstract

A study was undertaken to investigate the persistence of 2,4-D and MCPP in two different Suweon soils under field conditions. MCPP was extracted from soil with aqueous calcium hydroxide solution and then derivatized to pentafluorobenzyl ester to enhance the electron capture sensitivity. Total recovery of MCPP from soil was 85.6% and the detection limit for 20 g sample was 0.02 ppm. Ethyl ester of 2,4-D applied to soil was rapidly hydrolysed to 2,4-D with the half-life of less than 1 day. Half-life of total 2,4-D ethyl ester, including 2,4-D, incorporated into soils at a rate of 0.045 kg a.i./10 a was 4~7 days and that of under laboratory conditions was 7~8 days. Half-life of MCPP applied at a rate of 0.25 kg a.i./10 a under field conditions was 9~12 days and that of under laboratory conditions was 12~23 days.

### 緒 言

2,4-D(2,4-dichlorophenoxyacetic acid)와 MCPP[2(4-chloro-2-methylphenoxy) propionic acid]는 phenoxy系 선택적除草劑로서 廣葉雜草防除에 效果가 있다고 알려져있다<sup>(1)</sup>. 國內에서는 2,4-D의 경우 에틸에스테르와 아민鹽이 雜草防除藥劑로 流通, 使用되고 있으나 MCPP는 아직 우리나라에 登錄되어 있지않은 藥劑이다<sup>(2)</sup>. 이들 두 藥劑中 2,4-D의 除草 및 生長調節作用, 選擇性, 植物體內代謝等에 對하여는 많은 研究報文이 發表되어 있으며<sup>(1)</sup>, 또한 MCPP에 對하여는 이 藥劑가 잔디밭 크로마防除에 效果가 있고<sup>(3)</sup> 土壤中에서 微生物의 呼吸 및 窒素變換에 關여한다고 報告된 바 있다<sup>(4)</sup>.

土壤中의 2,4-D 殘留分은 植物體로 移行外에 揮散, 溶脫, 吸着 및 水分, 有機物含量等 土壤의 物理化學의 特性에 따른 分解, 그리고 土壤微生物에 의한 分解等

여러 經路를 通하여 消失되나 이들 因子들이 關與하는 程度에 따라 그 殘留期間에는 상당한 差異를 보이게 된다<sup>(5,6,7)</sup>. 따라서 相異한 自然環境下에서 2,4-D의 殘留消長에 대한 검색이 필요하다. 또한 MCPP의 土壤中 殘留分析法 및 그 殘留消長에 대한 研究報文은 國內에서 아직 發表된 바 없다.

따라서 本實驗에서는 2,4-D 水和劑 및 MCPP 液劑를 供試하여 圃場條件下에서의 土壤中 殘留消長을 究明하고 아울러 土壤中 MCPP 殘留分의 實用的 分析法을 檢討하고자 하였다.

### 材料 및 方法

#### 1. 圃場試驗

2,4-D 및 MCPP의 土壤殘留性 試驗圃場으로는 農村振興廳 構內 2個土壤을 選定, 供試하였는데 각 圃場의 土壤特性은 Table 1에서와 같다.

試驗區당 面積은 1.44m<sup>2</sup>로 하여 各 處理당 3反覆으

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

Table 1. Physical and chemical characteristics of soils used

Soil source	Soil texture	Soil separate			pH	Organic matter (%)	Cation exchange capacity (me/100g)
		Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)			
Suweon A	L	36.1	43.0	20.9	5.8	2.4	13.0
Suweon B	SL	68.0	22.3	9.7	5.5	1.5	7.4

로 하였다. 藥劑別로 對照區를 包含시켰으며 各 試驗區間은 ぼ도블럭을 使用, 隔離시켰다.

藥劑撒布는 1回施用량을 2,4-D의 경우 2,4-D水和劑(ethyl ester, 18%) 0.045 kg a.i./10 a, MCPP의 경우 MCPP液劑(potassium salt, 50%) 0.25 kg a.i./10 a로 하여 土壤表面에 均一하게 撒布하였으며 藥劑別로 水原A土壤에는 1주일 간격으로 1回, 2回撒布하였고, 水原B土壤에서는 1回撒布區에 2倍量撒布區를 追加하였다

土壤試料 採取 및 調製는 最終藥劑 撒布後 0, 3, 7, 15, 30, 60日에 區當 5個地點에서 auger를 利用, 採取하고 잘 混合하여 均一한 試料를 얻은 후 10 mesh로 篩別하여 分析試料로 使用하였다.

2. 實驗室試驗

圃場과 實驗室條件下에서의 殘留消長을 比較하기 위하여 實驗室試驗을 遂行하였다. 즉 圃場試驗 供試土壤을 10 mesh로 節別하고 acetone에 녹인 2,4-D ethyl ester 및 MCPP 標準溶液을 各各 1.0 ppm, 2.5 ppm이 되도록 注加, 混和한 후 圃場容水量狀態가 되도록 蒸溜水를 加하였다. 이 土壤을 試驗管(3×20 cm)에 20 g씩 달아넣고 aluminium foil로 덮은 후 恒溫器에 넣어 30±2°C를 維持하면서 藥劑處理後 0, 3, 7, 15, 30, 60日에 各各 試料를 採取, 土壤中の 2,4-D ethyl ester 및 2,4-D와 MCPP 殘留量을 分析하였다.

3. 試料抽出 및 精製

가. 2,4-D ethyl ester : 土壤 20 g(oven-dry basis)에 蒸溜水 15 ml를 加하고 15分間 放置한 후 다시 여기에 acetone 100 ml를 加하여 2時間동안 振盪抽出하였다. 抽出物을 減壓濾過한 後 30 ml acetone으로 殘渣 및 容器를 씻어내려 앞서의 濾液과 합하였다. 이 두 濾液을 1 l 分液濾斗에 옮겨 hexane 80 ml, 飽和食鹽水 50 ml, 蒸溜水 500 ml를 차례로 가한 후 1分間 격렬하게 흔들었다. 靜置하여 水溶液層을 버리고 hexane層을 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 通過시켜 脫水한 후 減壓濃縮, 乾固하여 10 ml hexane에 再溶解하였다.

이 hexane 抽出液을 精製하기 위하여 Florisil column chromatography를 行하였다. 즉 精製用 硝子管(9 mm i.d.×30 cm)에 3 g의 Florisil(Floridin Co., 100~200

mesh, 130°C에서 12時間以上 活性化)을 充填하고 그 위에 2 cm 높이로 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 채운후 50 ml hexane으로 씻어내렸다. 여기에 上記 hexane 抽出液 5 ml를 가하고 소량의 hexane으로 硝子管벽면을 씻어내리고 表面이 露出되기 直前 10% ethyl ether-hexane(v/v) 30 ml로 溶出, 이 分割을 버린후 25% ethyl ether-hexane(v/v) 25 ml로 再次 溶出시켰다. 이 分割을 減壓濃縮, 乾固한후 5 ml hexane에 再溶解하여 GLC-ECD 供試液으로 하였다.

나. 2,4-D : 土壤 20 g에 蒸溜水 10 ml, 18 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 5 ml를 가하여 pH 3 이하가 되도록 調節한후 15分間 放置하고 여기에 ethyl ether 100ml를 正確히 加하여 密封, 3時間동안 振盪抽出하였다. 抽出物을 Celite 545-無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>層에 通過시키고 土壤 10 g에 해당하는 抽出液 50 ml를 250 ml 分液濾斗에 옮겼다. 이 抽出物을 0.5N NaOH 溶液 50ml로 2回抽出한후 NaOH 抽出液을 50 ml chloroform으로 씻고 18 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 ml를 加하여 pH 2 이하가 되도록 하였다. 여기에 80 ml ethyl ether를 가하여 1分間 격렬하게 흔들고 靜置한후 ether層을 脫水, 減壓濃縮, 乾固하여 5 ml methanol에 再溶解하였다. 이 methanol 溶液 2 ml를 15 ml 試驗管에 取하여 1ml BF<sub>3</sub>-methanol(和光純藥, GC用)을 添加, 90°C 水浴上에서 10分間 ester 化시켰다. 試驗管을 식힌후 7% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 10 ml, hexane 3 ml를 차례로 가하고 密封하여 1分間 격렬하게 흔들후 靜置, 分離된 hexane層 一定量을 GLC-ECD에 注入하였다.

다. MCPP : 土壤 20 g에 Ca(OH)<sub>2</sub> 2 g을 가하여 잘 混合하고 100 ml 蒸溜水를 正確히 가하여 密封, 하룻밤 동안 放置하였다. 다시 1時間동안 振盪抽出한후 靜置, 上澄液을 濾過하고 土壤 10 g에 해당하는 濾液 50 ml를 250 ml 分液濾斗에 옮겼다. 여기에 18 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가하여 pH 2 이하가 되도록 한 후 chloroform 40 ml로 2回 抽出하고 chloroform層을 脫水, 減壓濃縮, 乾固하여 5 ml acetone에 再溶解하였다. 이 acetone 溶液 2 ml를 取하여 15 ml 試驗管에 옮긴후 acetone에 녹인 1% pentafluorobenzyl bromide 溶液(東京化成) 0.2 ml와 30% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 0.03 ml를 차례로 가하고 하룻밤동안 反應시켰다. 여기에 7% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 8 ml, hexane 2 ml를 차례로 가하고 격렬하게 흔들후 靜置하여 層을 分離시

켰다.

이 hexane 層을 精製하기 위하여 silica gel chromatography 를 行하였다. 즉 內經 6 mm 硝子管에 1 g silica gel 60(Merck Co., column chromatography 用, 70~230 mesh)를 充塡하고 1 cm 높이로 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 채운후 hexane 10 ml 로 씻어내렸다. 여기에 上記 hexane 抽出液 1 ml 를 加한후 소량의 hexane 으로 表面을 씻어내리고 表面이 露出되기 直前 25% benzene-hexane (v/v) 10 ml 로 溶出시켜 GLC-ECD 供試液으로 하였다.

4. GLC 分析

本 實驗에서 2,4-D ethyl ester, 2,4-D, MCPP 分析時 使用한 GLC 分析條件은 다음과 같다.

Instrument: Hitachi Model 063 Gas Chromatograph  
 Detector: <sup>63</sup>Ni electron capture detector  
 Column: 2 m×2 mm i.d. spiral glass column packed with 3% OV-17 on Chromosorb W, HP(80~100 mesh)  
 Temperature(°C):  
 Column oven 205 (2,4-D methyl ester)  
 210 (2,4-D ethyl ester)  
 215 (MCPP-PFB ester)  
 Detector block 280  
 Injection port 260  
 Gas pressure(kg/cm<sup>2</sup>): Carrier N<sub>2</sub> 2.4  
 Scavenger N<sub>2</sub> 1.0  
 Injection volume: 2~3 μl  
 Chart speed: 5~10 mm/min

Table 2. Recovery of 2,4-D ethyl ester, 2,4-D and MCPP from fortified soil

Soil	2,4-D ethyl ester		2,4-D		MCPP	
	Fortification (ppm)	Recovery* (%)	Fortification (ppm)	Recovery (%)	Fortification (ppm)	Recovery (%)
Suweon A	0.1	75.0±2.4	0.5	81.8±12.0	0.1	84.2±2.9
	0.5	80.0±2.0	1.0	84.3± 5.5	1.0	84.3±4.4
Suweon B	0.1	83.4±4.7	0.5	87.5± 8.0	0.1	88.3±6.3
	0.5	84.6±2.8	1.0	80.4± 1.0	1.0	84.9±5.6

\*mean values for triplicate samples with standard errors

5. 回收率

無處理 土壤試料에 acetone 에 녹인 2,4-D ethyl ester, 2,4-D 와 MCPP 標準溶液을 0.1~1.0 ppm 이 되도록 處理, 混和한후 위의 分析過程으로 回收率을 算出하였다.

結果 및 考察

1. 回收率 및 檢出限界

土壤試料 및 處理水準에 따른 2,4-D ethyl ester, 2,4-D 및 MCPP 의 回收率과 分析誤差는 Table 2와 같다.

土壤試料 및 處理水準에 關係없이 回收率은 75% 이상이었으며 그 分析誤差도 水原A土壤에서 2,4-D 0.5 ppm 處理時 다소 컸던 것을 제외하고는 좋은 結果를 얻었다. 2,4-D ethyl ester, 2,4-D 및 MCPP 의 GLC-ECD 最少檢出量은 各各 0.06, 0.04, 0.01 ng 이었으며 이에 따른 分析法의 最少檢出限界는 各各 0.01, 0.02, 0.02 ppm 으로 이는 實驗의 分析值와 一致하였다.

MCPP 殘留分析時 土壤抽出物의 gas chromatogram 의 한 例는 Fig. 1과 같다.

MCPP 는 그 分子構造上 單純한 ester 化에 의해서는

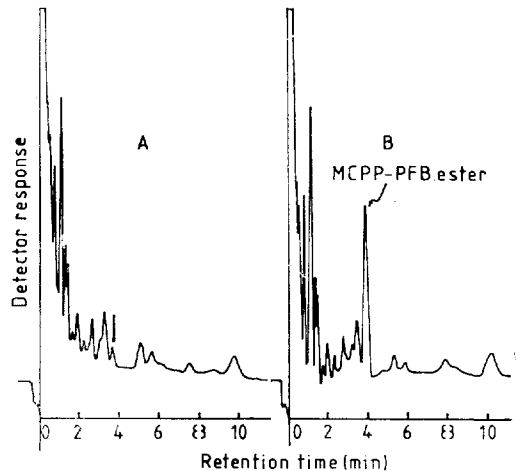


Fig. 1. Gas chromatograms of soil extracts  
 A: Control, B: Soil fortified with MCPP at 0.1 ppm

GLC-ECD 에 대한 感度가 낮아 殘留分析이 不可能하였으므로 Agemian 等<sup>(9)</sup>의 方法을 變更, pentafluorobenzyl ester 로 變換시켰는데 이는 Khan<sup>(6)</sup>이 使用한 brominated methyl ester 에 비해 GLC-ECD 에 對한 感度

가 우수한 것으로 판단되었다. 그러나 pentafluorobenzoylation 에 따라 土壤抽出液中 방해물질의混入이 심하여 복잡한 精製過程을 要하였다. 한편 Cotterill 의 方法<sup>(10)</sup>을 變更한 試料의 抽出 및 精製法은 상당히 우수한 回收率과 精密度(分析誤差)를 보여 土壤中 MCPP

殘留分析에 實用的으로 使用될 수 있다고 생각된다.

2. 土壤中 2,4-D ethyl ester 의 殘留消長

水原의 2個圃場條件下에서 土壤中 2,4-D ethyl ester 의 殘留消長은 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다.

圃場別 및 撒布水準에 關係없이 그 殘留消長은 비슷하여 2,4-D ethyl ester 는 半減期가 1日이 채 안되는 빠른 速度로 2,4-D 로 分解되었는데 이는 Smith<sup>(11)</sup>가 2,4-D 의 iso-propyl, butyl 및 iso-octyl ester 는 土壤中에서 迅速히 加水分解되어 2,4-D 로 變換된다고 報告한 바를 감안할 때 ethyl ester 結合의 취약성때문이라고 생각된다. 藥劑撒布 7日後에 2,4-D ethyl ester 의 殘留量은 全 試料에서 檢出限界未滿이었으며 그 이후는 生成된 2,4-D 에 의한 殘留消長을 보였다.

回歸曲線式에 의해 구한 總 2,4-D ethyl ester 의 土壤中 半減期를 보면 A土壤에서는 1回撒布時 4日, 2回撒布時 5日이었으며 B土壤에서는 1回撒布時 5日, 倍量撒布時 7日로 藥劑撒布回數 및 水準이 증가함에 따라, 그리고 A土壤에 비해 B土壤에서의 半減期가 다소 긴 경향을 보였다.

實驗室條件下에서의 2,4-D ethyl ester 의 殘留消長은 Fig. 4와 같다.

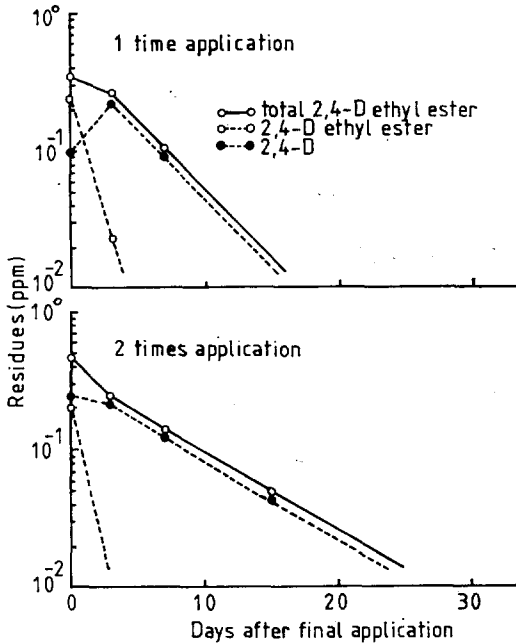


Fig. 2. Persistence of 2,4-D ethyl ester in Suweon A soil under field conditions

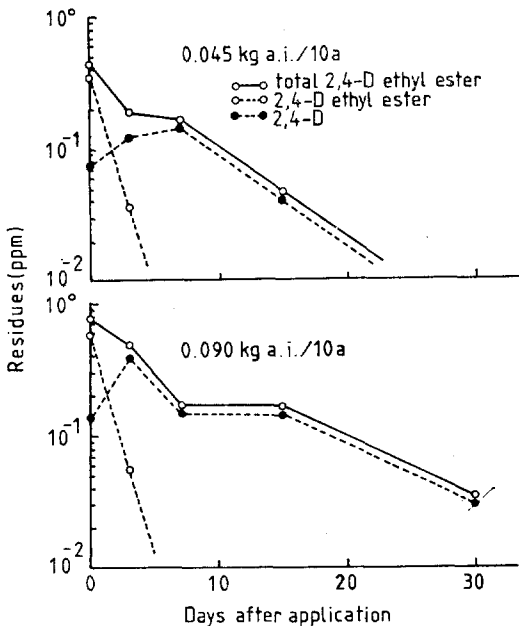


Fig. 3. Persistence of 2,4-D ethyl ester in Suweon B soil under field conditions

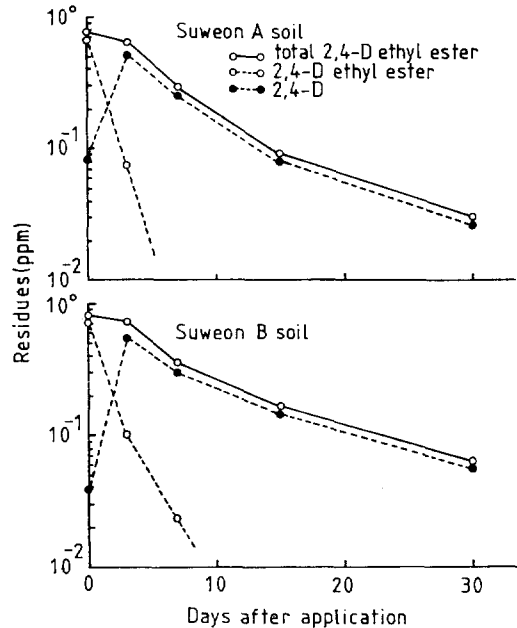


Fig. 4. Persistence of 2,4-D ethyl ester in two Suweon soils under laboratory conditions

A土壤에서는 그 半減期가 6.9日, B土壤에서는 7.9日로 圃場狀態에 비해 다소 긴 半減期를 보였다.

3. 土壤中 MCPP 的 殘留消長

水原 2個圃場條件下에서의 MCPP 殘留消長은 各各 Fig. 5 및 Fig. 6과 같다.

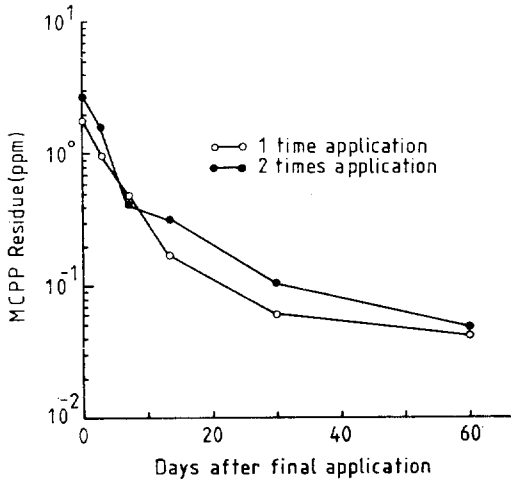


Fig. 5. Persistence of MCPP in Suweon A soil under field conditions

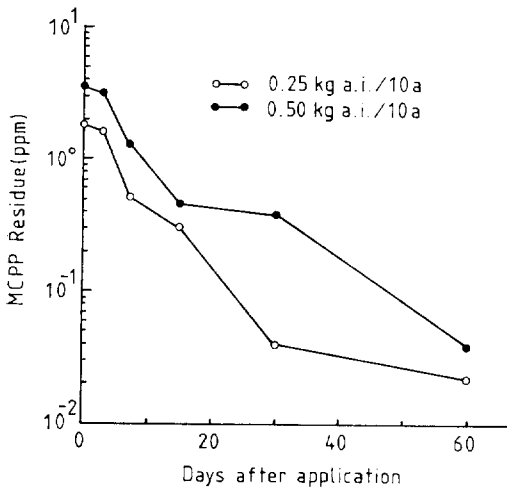


Fig. 6. Persistence of MCPP in Suweon B soil under field conditions

藥劑 撒布回數와 水準에 關係없이 그 殘留消長은 비슷하였다. 各 土壤 및 處理別 半減期는 A土壤에서 1回撒布時 12日, 2回撒布時 11日이었고 B土壤에서는 1回撒布時 9日, 倍量撒布時 10日로 B土壤에서 다소 짧은 半減期를 보였으나 撒布回數 및 水準에 따라서는 별 차이가 없었다.

實驗室條件下에서의 MCPP 殘留消長은 Fig. 7과 같다.

A土壤에서의 半減期는 12.4日, B土壤에서는 23.1日로 圃場狀態와는 차이를 나타냈으며 그 半減期는 다

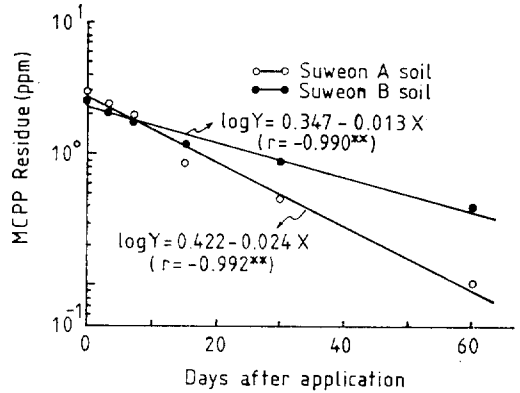


Fig. 7. Persistence of MCPP in two Suweon soils under laboratory conditions

소 긴 경향을 보였다.

要 約

水原所在 2個土壤에서 2,4-D ethyl ester 및 MCPP 的 土壤中 殘留消長을 調査한 結果는 다음과 같다.

1) 撒布한 2,4-D ethyl ester는 土壤中에서 迅速히 加水分解되어 2,4-D를 生成하였다.

2) 圃場條件下에서 2,4-D 殘留分을 포함한 總 2,4-D ethyl ester의 半減期는 4~7日이였으며 實驗室條件下에서는 다소 긴 7~8日이였다.

3) 圃場條件下에서의 土壤中 MCPP의 半減期는 9~12日이였고 實驗室條件下에서는 다소 긴 12~23日의 半減期를 보였다.

參 考 文 獻

1. Audus, L. J. (1976): *Herbicides, physiology, biochemistry, and ecology*, Vol. I, II, Academic Press, New York.
2. 農藥工業協會: 農藥年報 (1982).
3. 鄭永浩, 李秉武 (1981): 잔디밭 主要雜草클로라마 防除에 關한 試驗, 農藥研 試驗研究報告書, 72.
4. Marsh, J. A. P. and Davies, H. A. (1981): Effects of dichlorprop and mecoprop on respiration and transformation of nitrogen in two soils, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 26, 108.
5. Altom, J. D. and Stritzke, J. F. (1973): Degradation of dicamba, picolam, and four phenoxy herbicides in soils, *Weed Sci.*, 21, 556.
6. Plumb, T. R., Norris, L. A., and Montgomery,

- M. L. (1977): Persistence of 2,4-D and 2,4,5-T in chaparral soil and vegetation, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **17**, 1.
7. Stewart, D. K. R. and Gaul, S. O. (1977): Persistence of 2,4-D, 2,4,5-T and dicamba in a dykeland soil, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **18**, 210.
8. Khan, S. U. (1975): Electron capture gas-liquid chromatographic method for the simultaneous analysis of 2,4-D, dicamba, and mecoprop residues in soil, wheat, and barley, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **58**, 1027.
9. Agemian, H. and Chau, A. S. Y. (1977): Analysis of pesticide residues by chemical derivatization. V. multiresidue analysis of eight phenoxyalkanoic acid herbicides in natural water, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **60**, 1070.
10. Cotterill, E. G. (1978): Determination of 3,6-dichloropicolinic acid residues in soil by gas chromatography of the 1-butyl ester, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **19**, 471.
11. Smith, A. E. (1972): The hydrolysis of 2,4-dichlorophenoxyacetate esters to 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in Saskatchewan soils, *Weed Res.*, **12**, 364.