

農業環境의 汚染과 그 對策

第 1 報 몇가지 除草劑에 의한 土壤 吸着의 理論的 分析

韓大成* · 金鼎濟* · 申榮五**

(1984년 5월 23일 접수)

Pollution of Agricultural Environment

I. Adsorption of Several Herbicides on Soils and Theoretical Evaluation

Dae-sung Han*, Jeong-je Kim* and Young-oh Shin**

Abstract

The Freundlich-type adsorption isotherms were obtained in this study on the adsorption of linuron, bentazon, trifluralin and butachlor by soils.

A strong correlation was shown between soil organic matter content and the adsorption of linuron. Soils with high organic matter content adsorbed more linuron.

There was no significant correlation between the adsorption of bentazon and clay content. There was a tendency that increase in organic matter content acts against the adsorption of bentazon. Repulsive forces seemed to exist between negatively charged soil particle surfaces and bentazon molecules which become weakly charged negative ions in soil solution.

Organic matter content and cation exchange capacity appeared to be enhancing the adsorption of trifluralin and butachlor. Clay content was not significantly correlated with the adsorption of these herbicides.

Trifluralin was adsorptive to the greatest extent, followed by linuron and butachlor, bentazon being the least.

序 論

增産을 위해서 施用되는 農藥이 土壤中에서 어떠한 機作에 의하여 殘留, 吸着, 分解 또는 脫離되는가를 究明하는 일은 農業環境汚染中에서 가장 큰 비중을 차지하고 있는 것으로서, 土壤汚染을 測定하는데 있어서 제일 시급한 문제로 浮上되고 있다.

土壤中에서의 農藥의 吸着은 溶解度⁽¹⁾, 解離되었을

때의 分子內의 電子配置 및 極性^(2,3,4), 또는 分子의 크기^(1,5) 등에 의하여 지배되지만 이 이외에도 土壤中の 有機物의 含量^(6,7), 粘土의 含量⁽⁸⁾, 粘土의 종류⁽⁹⁾, pH^(10,11), C.E.C⁽¹²⁾와 施用된 濃度⁽¹³⁾ 등은 吸着에 중요한 因子로 作用한다.

대체로 土壤處理劑인 除草劑가 土壤粒子에 吸着되는 현상은 van der Waals force 등에 의한 物理的 吸着, ion exchange 또는 ligand exchange 등에 의한 化學的 吸着 및 水素結合에 의한 것인데^(5,13,14), 물에 解離되

*江原大學校 農科大學 (College of Agriculture, Kangwon National University, Chuncheon)

**延世大學校 理科大學 (College of Science, Yonsei University, Seoul)

어 陽이온성을 나타내는 除草劑는 土壤에 강하게 吸着되어 쉽사리 脫離되지 않으나^(13,15) 陰이온성을 띤 除草劑의 경우는 土壤粒子的 陰荷電에 의하여 反撥됨으로 쉽게 吸着이 일어나지 않는다⁽¹⁶⁾.

그러나 非이온성 除草劑는 van der Waals의 結合에 의하거나 土壤粒子的 物理化學的 性質 또는 土性에 의하여 그 吸着이 크게 좌우된다^(17,18).

土壤處理型 除草劑를 선택하는데 있어서는 對象作物 및 處理 對象雜草가 무엇인가도 중요하지만, 土壤의 理化學的 性質은 農藥의 土壤殘留와 밀접한 연관성을 갖는다고 보아, 본 論文은 보다 合理的인 除草劑의 選定과 施用藥量의 決定을 위한 基礎資料를 얻기 위하여 有機物含量, 粘土含量 및 C.E.C.를 달리하는 7개의 土壤에다 linuron, bentazon, trifluralin 및 butachlor를 각각 所定의 濃度로 處理하여 吸着實驗을 遂行한 바, 몇가지 結果를 얻었기에 여기 보고하는 바이다.

材料 및 方法

1. 供試材料

供試土壤은 江原道 洪川郡 北方面所在 本 大學校 演習林과, 京畿道 光陵所在 林業試驗場에서 採取하여 風乾시킨 후 2 mm체를 통과한 것을 사용하였다.

供試藥劑는 linuron[3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea], bentazon(Basagran)[3-(1-methylethyl)-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one-2,2-dioxide], trifluralin [a,a,a-trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine]과 butachlor(Machete)[2-chloro-2',6'-diethyl-N-(Butoxymethyl)-acetanilide]의 4종을 供試藥劑로 사용하였다.

2. 實驗方法

가. 供試土壤의 分析方法

○ pH; 土壤 10 g에 증류수 50 ml를 가하고 1시간후에 硝子電極法으로 測定하였다.

○ 有機態 炭素; Tyurin法으로 測定하였다.

○ 陽이온 置換容量(C.E.C.); IN-NH₄OAc로 浸出한 다음 一定量을 取하여 질소증류장치를 이용하여 定量하였다.

○ 粘土含量; 風乾細土를 30% H₂O₂로 分解시키고, 分散劑로 5% sodium hexametaphosphate를 써서 振盪시킨 후 pipette法으로 測定하였다.

나. 各 藥劑의 濃度와 吸着量의 測定

○ Linuron; 供試土壤 1 g을 250 ml용 삼각 flask에 취한 후 linuron濃度 0, 5, 10, 30 ppm液 100 ml씩을 가하고, 16±1°C에서 24시간 振盪하여 吸着시켰다. 振盪

후 高速冷凍遠心分離機(Kubota KR 200B)를 사용하여 17,300 xg로 20분간 遠心分離하였다. 遠心分離후 無處理區를 對照區로하여 246 nm에서 吸光度를 測定하여 定量하였다(UV/VIS Spectrophotometer, SHIMADZU 240).

○ Bentazon; 供試土壤 1 g을 取한 다음 bentazon濃度 0, 20, 50, 100 ppm용액 100 ml씩을 가하여 16±1°C에서 24시간 振盪한 후 17,300 xg로 20분간 遠心分離하였다. 遠心分離한 후, 無處理區를 對照區로하여 224 nm에서 吸光度를 測定하여 定量하였다.

○ Trifluralin; 供試土壤 2 g을 250 ml용 삼각 flask에 취한 후, trifluralin濃度 0.05, 0.1, 0.5 ppm용액 100 ml씩을 가하여 16±1°C에서 24시간동안 振盪하였다. 振盪한 다음 遠心分離機로 20분간 遠心分離하였다. 分離한 상등액 20 ml를 취한 다음 hexane 50 ml로 partition시켰으며 吸着量은 GLCECD를 사용하여 分析하였다.

Trifluralin分析에서의 GLC조건은 다음과 같다.

Instrument: Hitachi model 063GC

Detector: 63Ni ECD

Column: 2 m×2 mm i.d. spiral glass column packed with 1.5% OV-17/1.95% OV-210 on Chromosorb W, HP (100/120 mesh)

Temperature: Column oven 195°C

Detector block 275°C

Injection port 245°C

Gas pressure: Carrier N₂ 2.8 kg/cm²

Scavenger N₂ 1.1 kg/cm²

Electrometer Att.: 10×4

Polarizing voltage: 17.5 V

Chart speed: 10 mm/min

○ Butachlor; 供試土壤 2 g을 취한 후 Butachlor 0, 5, 1.0, 5.0 ppm용액 100 ml씩을 가하여 16±1°C에서 24시간 振盪하였다. 振盪한 후 遠心分離機를 사용하여 17,300 xg로 20분간 遠心分離하였다. 遠心分離한 다음 상등액 25 ml를 취하여 hexane 50 ml로 partition시켰으며, 吸着量은 GLC-ECD를 사용하여 分析하였다.

Butachlor 分析에서의 GLC조건은 다음과 같다.

Instrument: Hitachi model 063 GC

Detector: 63Ni ECD

Column: 1 m×2 mm i.d. spiral glass column packed with 3% OV-17 on Chromosorb W, HP (80/100 mesh)

Temperature: Column oven 230°C

Detector block 275°C

Injection port 235°C

Gas pressure: Carrier N₂ 3.0 kg/cm²
 Scavenger N₂ 1.0 kg/cm²
 Electrometer Att.: 10×4
 Polarizing voltage: 17.5 V
 Chart speed: 10 mm/min.

k, n : Freundlich 常數

Ceq : 平衡溶液의 濃度

*x/m*는 單位 土壤 무게 당 吸着된 藥劑의 量을 나타내므로 이를 *X*라고 한다면

$$X = KCeq^{1/n} \dots\dots\dots(5)$$

$$\log X = \log K + \frac{1}{n} \log Ceq \dots\dots\dots(6)$$

따라서 $\log Ceq$ 에 대해 $\log X$ 의 座標를 그려 $1/n$ 값과 K 값을 구할 수 있다.

한편 分配法則은 다음과 같이 표시할 수 있는데

$$x/m = Kd \cdot Ceq \dots\dots\dots(7)$$

여기서 *x, m, Ceq*항은 Freundlich의 吸着方程式에서와 같은 항이며 *Kd*는 分配係數(distribution coefficient)이다. 이것과 Freundlich方程式을 비교해 볼때 $1/n$ 항이 1이라면 Freundlich方程式은 分配法則과 똑같아지며 K 값과 *Kd*값은 같게 된다.

이와같은 理論的인 배경을 바탕으로, 본 실험과 같이 낮은 濃度의 實驗에서는, 理論式인 Langmuir式이 實驗式인 Freundlich式과 分配係數가 서로 일치되기 때문에 본 실험에서는 Freundlich式과 分配法則을 적용하여 분석을 행하였다.

다. 吸着量의 計算

溶液中에서의 吸着을 나타내는 方法에는 Freundlich의 實驗式과 간단한 分配法則(Distribution Law)을 사용하는 方法이 있는데 이 두가지는 매우 稀薄한 溶液일 경우 Langmuir의 式과 同一한 結果를 보여준다(14, 21).

理論的 吸着方程式인 Langmuir adsorption isotherm equation은 일반적으로 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{X}{M} = \frac{Xm \cdot Ceq \cdot Kl}{1 + Ceq \cdot Kl} \dots\dots\dots(1)$$

$\frac{X}{M}$: 單位 土壤에 吸着된 量

Xm : 總 吸着容量

Ceq : 平衡溶液에서의 濃度

Kl : Langmuir常數

특히 본 實驗에서와 같이 극히 낮은 濃度에서는 $Ceq \cdot Kl \ll 1$ 이므로 (1)式的 $1 + Ceq \cdot Kl$ 항은 1로 볼 수 있다.

$$\text{따라서 } \frac{X}{M} = Xm \cdot Ceq \cdot Kl \dots\dots\dots(2)$$

로 표시할 수 있으므로

$$\frac{X}{M \cdot Ceq} = Xm \cdot Kl \dots\dots\dots(3)$$

이 되며

$$\frac{X}{M \cdot Ceq} = Kd \text{와 같은 식이 유도되기 때문에 Langmuir式은 分配係數}(Kd) \text{와 같게 된다.}$$

또한 實驗式인 Freundlich 方程式과 分配法則과의 관계식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$x/m = KCeq^{1/n} \dots\dots\dots(4)$$

x : 土壤에 吸着된 量

m : 土壤의 무게

結果 및 考察

본 實驗에서 사용한 linuron은 非電解質의 分子로서 물에 대한 溶解度가 극히 낮다(약 80 ppm). 또 다른 藥劑인 bentazon은 보통 trifluralin과 함께 사용되는 除草劑로써(19) 일반적으로 나트륨염의 형태로 조제되어 시중에 판매됨으로 linuron보다는 溶解度가 높다. 따라서 水溶液에서는 bentazon이 약한 陰이온(-)의 형태를 취할 것이라고 생각된다(16).

非電解質인 linuron의 용액이 土壤粒子和 서로 작용하는것은 化學的인 結合이라기 보다는 物理的인 힘이 라고 생각하는 것이 合理的이며, 이때 발생하는 作用熱(heat of reaction)은 linuron과 土壤粒子間에서 由來

Table 1. Some chemical and physical properties of soils

Soil No.	pH	Organic matter (%)	Clay (%)	Cation exchange capacity (m.e/100 g)	Remark
1	5.0	0.84	31.2	6.38	K.N.U. Experimental Plantation
2	5.4	1.46	13.8	6.82	Forestry Experiment Station
3	5.7	2.98	15.3	9.68	K.N.U Experimental Plantation
4	5.1	4.17	14.0	7.48	K.N.U Experimental Plantation
5	5.2	5.05	13.7	8.58	K.N.U Experimentai Plantation
6	5.5	6.05	17.9	10.34	K.N.U Experimental Plantation
7	5.9	9.52	15.3	12.98	Forestry Experiment Station

한다기 보다는 溶液과 土壤粒子間의 相互作用에서 出來하는 것이라고 생각하는 것이 타당하고⁽²⁰⁾ 약하긴 하지만 電氣인 성질을 띠고있는 bentazon은 土壤粒子와의 相互作用에서 linuron과는 理論的으로 약간 다른 機作을 보여 줄 것으로 推定된다.

本 實驗에 使用한 土壤의 理化學的 性質은 Table 1 과 같다.

Linuron과 bentazone의 adsorption constant는 Table 2와 같다.

Table 2. Adsorption constants of linuron and bentazon by soils

Soil No.	Linuron			Bentazon		
	K	1/n	Kd	K	1/n	Kd
1	1.20	0.98	15.57	1.88	1.28	8.02
2	0.89	0.84	2.26	6.41	1.02	6.97
3	1.05	0.69	3.57	8.52	0.94	7.15
4	0.96	0.93	6.53	8.78	0.96	6.66
5	1.07	0.83	5.97	5.73	1.08	7.91
6	1.69	0.55	9.47	17.31	0.77	5.66
7	1.54	0.95	26.01	8.05	0.94	5.27

Linuron의 경우 K의 값이 1.69~0.89의 범위이고, Kd의 값은 26.01~2.26의 범위로 두 係數 모두 1번과 7번 土壤의 값이 크게 나타났다. 이중 1번의 경우는 粘土의 含量이, 7번의 경우는 有機物의 含量이 많아 값이 커진것으로 推定된다. 1/n의 값은 6번 土壤을 제외하고는 1에 근사함을 알 수 있었는데, K와 Kd의 절대값의 差異가 나는것을 정확히 구명할 수는 없었으나, 增加率인 같은 傾向임은 확인할 수 있었다.

Bentazon의 경우 K의 값이 17.31~1.88의 범위이고, Kd값은 8.02~5.27의 범위였다. 1/n값은 1번과 6번 土壤을 제외하고는 1에 근사한 값이었는데, 실제 實驗過程中的 誤差를 감안한다면 1/n값을 1로 생각하는 것이 지나친 推算이 아니며, 따라서 K와 Kd값이 거의 같은 數值를 나타내고 있음은 당연하다고 할 수 있겠다. 또한 1/n값이 1이라고 하는것은 본 實驗에서 使用한 供試藥劑의 濃度에는 관계없이 이 濃度의 범위안에서는 Kd가 일정함을 보여주는 것이고, linuron과 bentazon의 吸着은 一次方程式으로 쉽게 표시할 수 있다. 또 linuron과 bentazon의 吸着이 Freundlich吸着方程式으로 잘 표시될 수 있다는것은 Khan⁽⁶⁾과 Grover⁽²¹⁾의 연구결과와도 일치된다. Linuron과 bentazon의 吸着方程式은 각각 그림 1과 그림 2에 나타났다.

Linuron은 土壤에 撒布하거나 섞여준 土壤層位 이하로는 더 깊이 溶脫되어 蓄積되지 않고^(5,22), 數年동안 撒

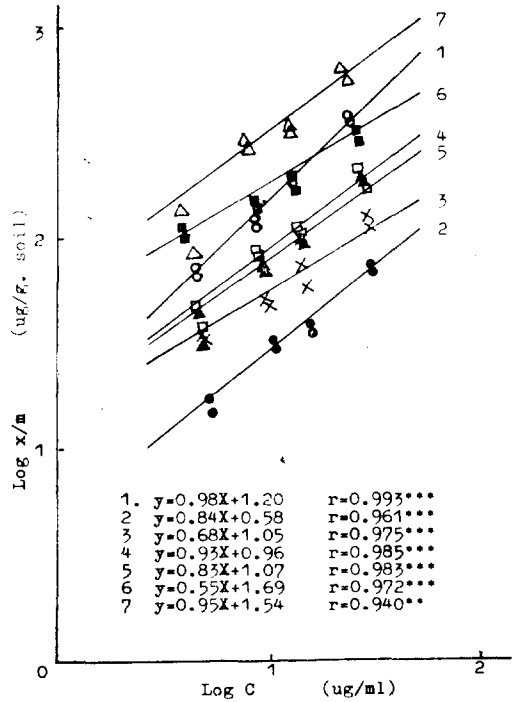


Fig. 1. Freundlich adsorption isotherms for linuron

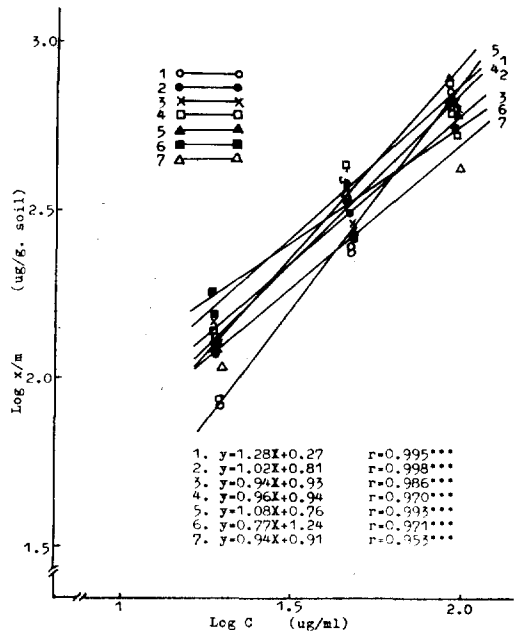


Fig. 2. Freundlich adsorption isotherms for bentazon

布한 그 부위에 그대로 殘留하여 分解되는 것으로 알려져 있다^(10,23). Linuron이 溶脫되지 않는다는 사실은

土壤에 의해서 대부분이 吸着되기 때문이라고 推定하고 있으며, 일반적으로 粘土含量이 높고, 陽이온 置換容量(C.E.C)이 큰 土壤이 吸着能力을 많이 가지고 있다고 관찰하고 있으나, 본 實驗에서는 有機物含量이 linuron의 吸着에 있어서 가장 뚜렷한 역할을 하고 있음을 보여 주었다. Fig. 3이 보여주는 바와같이 1번 土壤을 제외한 모든 土壤에 있어서 linuron吸着과 有機物含量과의 관계는 서로 正比例함을 나타내고 있으며, 이 결과는 지금까지 보고된 연구와 잘 符合한다(1,6,7,9,22,24).

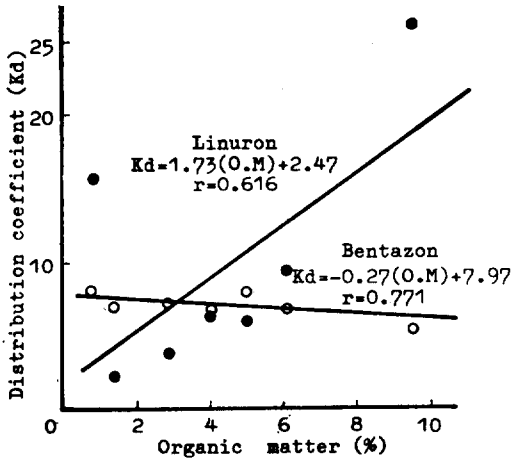


Fig. 3. Relationship between soil organic matter contents and Kd's of linuron and bentazon

Bentazon의 吸着은 土壤의 粘土含量이나 C.E.C 또는 有機物含量과는 아무런 관계가 없는것으로 나타났다(그림 3). Abernathy와 Wax(16)가 미국 Illinois土壤을 가지고 實驗한 結果에 의하면 bentazon은 土壤에 吸着되지 않는 것으로 나타났으며, 이 현상은 實驗에 쓰인 土壤의 有機物含量이 增加함에 따라 土壤粒子的 陰電荷(negative charge)가 커짐으로 土壤有機物-bentazon의 結合과 C.E.C-bentazon의 反撥이 서로 相殺되기 때문 일것이라고 推定할 수 있다. 이와같은 說明은 溶液속에서 陽電荷를 띠게되는 paraquat가 粘土含量이 큰 土壤에 많이 吸着되는 현상에 비추어보아 좀더 자세한 연구가 필요함을 示唆해 준다(13,15).

Trifluralin과 butachlor는 물에 대한 溶解도가 극히 낮은 非電解質 有機分子이다. 그러므로 水溶液에서 土壤粒子에 의해서 일어나는 吸着現象은 化學的인 結合보다는 物理的인 힘에 의한다고 알려져있다(20).

실제로 여러가지 物質에 의한 trifluralin의 吸着은 이와같이 說明할 수가 있으며(12), 溶解도가 극히 낮은 物質이 溶液속에서 나타내는 吸着現象은 Freundlich-type adsorption isotherm으로 적절하게 표시할 수 있

다.

Trifluralin과 butachlor에 대한 實驗으로 얻어진 adsorption constant는 Table 3과 같다.

Table 3. Adsorption constants of trifluralin and butachlor by soils

Soil No.	Trifluralin			Butachlor		
	K	1/n	Kd	K	1/n	Kd
1	17.29	0.84	18.49	3.73	0.99	4.01
2	9.89	0.48	22.12	9.30	0.96	8.69
3	28.51	0.85	31.25	11.02	0.93	10.07
4	27.67	0.71	32.83	18.98	0.87	16.13
5	18.69	0.59	35.78	29.28	0.99	26.66
6	34.04	0.65	46.13	36.85	0.97	35.78
7	34.49	0.54	56.75	67.62	0.80	53.39

Trifluralin의 경우, K값은 9.89~34.49이었고, Kd 값은 18.49~56.75의 범위였으며 두값 모두 일정치가 않았다. 1/n값 역시 0.48~0.85의 범위로 일정치 않았고 1에 근사한 값을 나타내지 않았는데 정확한 이유를 究明할 수는 없었다.

Butachlor의 경우, K값은 3.73~67.62이었고, Kd의 값은 4.01~53.39의 범위로 K와 Kd값 공히 有機

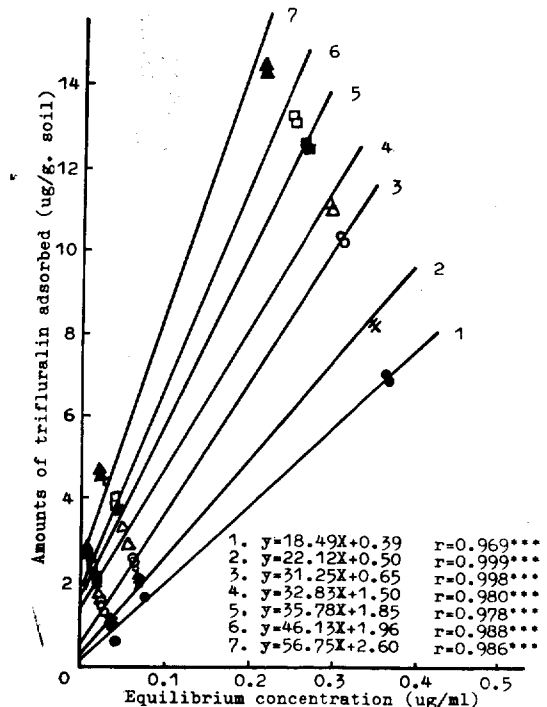


Fig. 4. Adsorption isotherms of trifluralin on soils

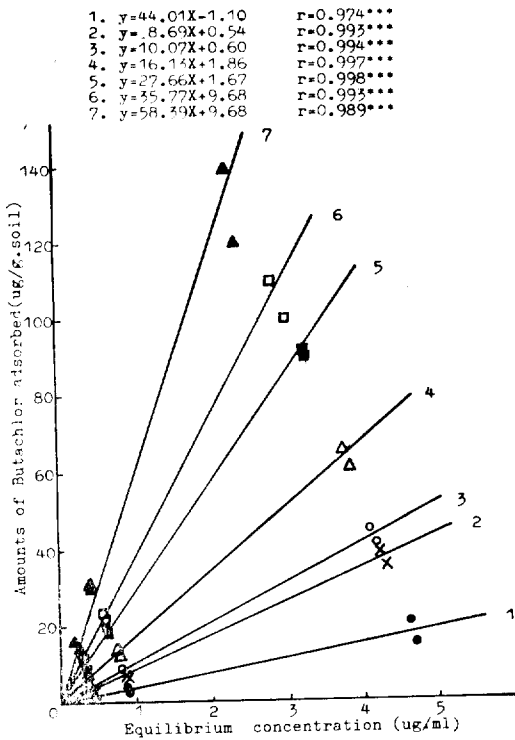


Fig. 5. Adsorption isotherms of butachlor on soils

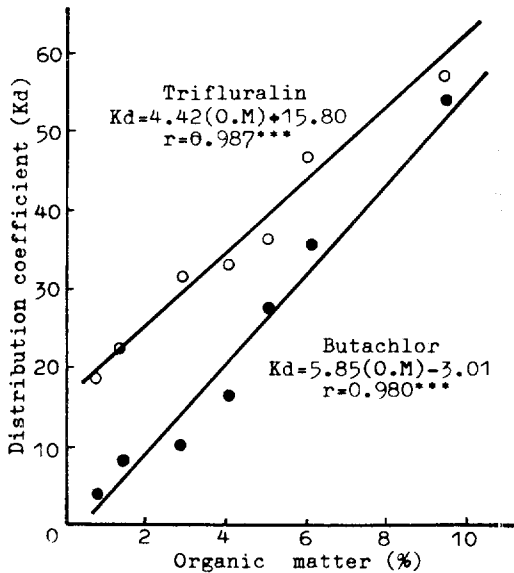


Fig. 6. Relationship between soil organic matter contents and the adsorption of trifluralin and butachlor expressed by using K_d 's

物的 含量이 많을수록 값은 커지고 두 값을 비교할 때 큰 차이가 없었다. $1/n$ 값은 0.80~0.99의 범위로 거의 1에 근사한 값이었다.

Trifluralin과 butachlor의 吸着方程式은 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다. Fig. 4와 Fig. 5에서 보는 바와 같이 土壤에 의한 trifluralin과 butachlor의 吸着은 一次方程式으로 잘 나타낼 수 있었으며, 본 實驗에 사용한 두가지 供試藥劑의 溶解度 범위안에서는 濃도에 관계없이 K_d 값은 일정했다.

Trifluralin을 土壤에 撒布하면 그중의 일부가 쉽게 揮散해 버린다고 하며 (8, 25~27), 또한 土壤內部에서는 별로 移動을 하지 않을 뿐만 아니라 (11), 撒布한 土壤層位 밑으로도 溶脫되지 않는 것으로 보고 (8, 17, 23, 29) 되어 있다.

空氣中으로 揮散해 버리는 現象이나 土壤內部에서의 移動과 溶脫 등은 土壤의 吸着作用과 밀접한 관계가 있다. 그러므로 土壤成分中에서 어떤 것이 이와같은 農藥의 吸着에 중요한 역할을 하느냐 하는 것을 알기 위해 分配係數(K_d)를 가지고 평가해 보면 trifluralin의 경우 土壤의 有機物含量과 C.E.C.와는 밀접한 관계가 있다. 그런데 土壤의 C.E.C.는 有機物の 증가에 따른 것이 분명하므로 결국 trifluralin의 吸着에 있어서 중요한 因子는 土壤의 有機物含量이라고 볼 수 있으며 이 실험 결과는 지금까지 보고된 여러 연구결과와 잘 일치하였다 (2, 4, 18, 30, 31). 또 土壤中 粘土含量이 有機物含量과 함께 trifluralin의 吸着에 相乘的인 影響을 미친다는 보고 (2, 31, 32)도 있으나 본 연구에서는 뚜렷한 影響을 찾아 볼 수가 없었다.

土壤에 의한 butachlor 吸着의 경우에 있어서도 trifluralin의 경우와 같이 土壤有機物含量이 가장 중요한 要素로 나타났으며 (Fig. 6) 양동 (33)의 실험결과와도 일치했다.

위 두가지 供試農藥에 대한 實驗結果를 종합적으로 비교해 볼 때 土壤에 의한 吸着은 butachlor보다 trifluralin이 큰 것으로 나타났다.

要 約

土壤에 의한 linuron, bentazon, trifluralin 및 butachlor의 吸着을 나타내는데 있어서 Freundlich adsorption isotherm이 사용되었으며, 實驗結果를 要約하면 아래와 같다.

土壤에 의한 linuron의 吸着은 土壤成分中 有機物の 含量과 직접적인 關係가 있으며, 有機物の 含量이 增加함에 따라 linuron의 吸着도 增加하였다.

Bentazon은 土壤有機物이나 粘土의 含量에 따라 두

렸한 相關이 없었으며, 오히려 有機物含量이 增加됨에 따라 吸着은 減少하는 傾向이었다. 이러한 현상은 bentazon이 土壤溶液中에서 陰荷電을 띠어 bentazon分子와 陰荷電을 띤 土壤表面間의 反撥現象 때문인 것으로 推定되었다.

Trifluralin과 butachlor는 土壤有機物含量 및 C.E.C.와 매우 높은 相關性을 보였으나, 粘土含量과는 뚜렷한 傾向이 없었다.

각 供試農藥에 대한 吸着은 trifluralin이 가장 많았고 다음으로는 linuron, butachlor, bentazon順이었다.

感謝의 말

本 研究는 韓國科學財團의 學術研究助成費의 支援(1982)을 받아 遂行되었다.

研究遂行에 있어서 始終一貫 誠意있는 助言을 주신 朴昌奎 教授님과 積極인 協助를 아끼지 않은 農藥研究所의 李泳得씨에게 깊은 感謝를 드립니다.

參 考 文 獻

- Kozak, J. and Toth, S. J. (1983) : Adsorption of five phenylurea herbicides by selected soils of Czechoslovakia, *Weed Sci.*, **31**, 368.
- Hollist, R. L. and Foy, C. L. (1971) : Trifluralin interaction with soil constituents, *Weed Sci.*, **19**, 11.
- Probst, G. W., Tomasz Golab, Herberg, R. J., Holzer, F. T. Parka, S. J. Cornelius van der Schans, and Tepe, J. B. (1967) : Fate of trifluralin in soils and plants, *J. Agric. Food Chem.*, **15**, 592.
- Wheeler, W. B., Stratton, G. D., Twilley, R. R., Ou Li-Tse, Carlson, D. A. and Davidson, J. M. (1979) : Trifluralin degradation and binding in soil, *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 702.
- Kempson-Jones, G. F. and Hance, R. J. (1979) : Kinetics of linuron and metribuzin degradation in soil, *Pestic. Sci.*, **10**, 449.
- Khan, S. U. and Mazurkewich, R. (1974) : Adsorption of linuron on humic acid, *Soil Sci.*, **118**, 339.
- Mapplebeck, L., and Waywell, C. (1983) : Detection and degradation of linuron in organic soils, *Weed Sci.*, **31**, 8.
- Miller, J. H., Keeley, P. E., Carter, C. H. and Thullen, R. J. (1975) : Soil persistence of trifluralin, benefin, and nitratin, *Weed Sci.*, **23**, 211.
- MacNamara, G. and Toth, S. J. (1970) : Adsorption of linuron and malathion by soils and clay minerals, *Soil Sci.*, **109**, 234.
- Hance, R. J. (1979) : Effect of pH on the degradation of atrazine, dichlorprop, linuron and propyzamide in soil, *Pestic. Sci.*, **10**, 83.
- Harris, C. I. (1967) : Movement of herbicides in soils, *Weed Sci.*, **15**, 214.
- McCall, H. G., Bovey, R. W., McCully, M. G. and Merkle, M. G. (1972) : Adsorption and desorption of picloram, trifluralin and paraquat by ionic and nonionic exchange resin, *Weed Sci.*, **20**, 250.
- Narine, D. R. and Guy, R. D. (1982) : Binding of diquat and paraquat to humic acid in aquatic environments, *Soil Sci.*, **133**, 356.
- Shin, Y. O. and Baker, J. H. (1974) : Application of the distribution law to soil-pesticide systems, *J. Korean Soc. Soil Fert.*, **7**, 1.
- Best, J. A., Weber, J. B. and Weed, S. B. (1972) : Competitive adsorption of diquat²⁺, paraquat²⁺, and Ca²⁺ on organic matter and exchange resins, *Soil Sci.*, **114**, 444.
- Abernathy, J. R. and Wax, L. M. (1973) : Bentazon mobility and adsorption in twelve Illinois soils, *Weed Sci.*, **21**, 224.
- Anderson, W. P., Richards, A. B. and Whitworth, J. W. (1968) : Leaching of trifluralin, benefin and nitratin in soil column, *Weed Sci.*, **16**, 165.
- Grover, R. (1974) : Adsorption and desorption of trifluralin triallate and diallate by various adsorbents, *Weed Sci.*, **22**, 405.
- Betts, M. F. and Morrison, I. N. (1979) : Fall and spring applications of trifluralin and metribuzin in Fababeans (*Vicia faba*), *Weed Sci.*, **27**, 691.
- Adamson, A. W. (1976) : *Physical chemistry of surfaces*, 3rd Ed., John Wiley and Sons, p. 385.
- Grover, R. and Hance, R. J. (1970) : Effect of ratio of soil to water on adsorption of linuron and atrazine, *Soil Sci.*, **109**, 136.
- Upchurch, R. P., Corbin, F. T. and Selmen, E. L. (1969) : Persistence pattern for diuron and linuron in Norfolk and Duplin sandy loam soils,

- Weed Sci.*, **17**, 69.
23. Walker, A. (1976) : Simulation of herbicide persistence in soil. II. Simazine and linuron in long term exeriments, *Pestic. Sci.*, **7**, 50.
24. Doherty, P. J. and Warren, G. F. (1969) : The adsorption of four herbicides by different types of organic matter and bentonite clay, *Weed Res.*, **9**, 20.
25. Harvey, R. G. (1974) : Soil adsorption and volatility of dinitroaniline herbicides, *Weed Sci.*, **22**, 120.
26. Ketchersid, M. L., Bovey, R. W. and Merkle, M. G. (1969) : The detection of trifluralin vapor in air, *Weed Sci.*, **17**, 484.
27. Savage, K. E. and Barrentine, W. L. (1969) : Trifluralin persistence as affected by depth of soil incorporation, *Weed Sci.*, **17**, 349.
28. Golab, T., Althaus, W. A. and Wooten, H. L. (1979) : Fate of C¹⁴ trifluralin in soil, *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 163.
29. Parka, S. J. and Tepe, J. B. (1969) : The disappearance of trifluralin from field soils, *Weed Sci.*, **17**, 119.
30. Jacques, G. L. and Harvey, R. G. (1979) : Adsorption and diffusion of dinitroaniline herbicides in soils, *Weed Sci.*, **27**, 450.
31. Webster, G. R. B., Shaykewich, C. F., Kankai, S. and Reimer, G. J. (1978) : Availability of the herbicide trifluralin for control of wild oats as influenced by soil characteristics in four Manitoba soil, *Can. J. Soil Sci.*, **58**, 397.
32. Shin, Y. O., Chodan, J. J. and Wolcott, A. R. (1970) : Adsorption of DDT by soils, soil fractions and biological materials, *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 1129.
33. 양환승, 이석영 (1976) : 토양조성의 차이가 butachlor 흡착에 미치는 영향, 건국대학교 농대 논문집, 제 7 집, 67.