Korean J. Environ. Agric.
Vol. 5, No. 1, June 1986

粘土鑛物에 의한 Nitrofen의 吸着 및 活性 變化

金 東 徹·崔 炬

(1985년 9월 2일 접수)

Adsorption and Activity Changes of Nitrofen by Clay Minerals

Dong Cheol Kim* and Jyung Choi

Abstract

The nitrofen adsorption on several clay minerals was determined by sludge method to know the effect of clay minerals on the nitrofen activity. The bioassay was conducted with wheat seedlings to study the influence of the adsorbed nitrofen on the nitrofen activity.

It is apparant that a four hours shaking was enough to reach the equilibrium concentration. The more the amount of sample, the more nitrofen was adsorbed by clay minerals, whereas the more nitrofen adsorption per unit gram of sample was observed at a 200 mg addition than a 400 mg in the same nitrofen solution.

A little amount of nitrofen was adsorbed on Ca-zeolite or Ca-kaolinte, and much more nitrofen was adsorbed on Na-montmorillonite than the other clay minerals in the experiment. Little effect of pH on the adsorption would be attributed to physical adsorption between nitrofen molecule and clay surface.

Na-and Ca-montmorillonite were the most effective in reducing the phytotoxicity of nitrofen to the growth of wheat seedlings among clay minerals which nitrofen was added to the growth media.

緖 論

一般的으로 農藥中에서 大部分의 除草劑는 土壤에 직접 撒布하며 他部位에 處理한 것도 最終的으로는 土壤으로 移動된다. 그러므로 藥劑의 土壤과의 反應은 藥效에 重大한 影響을 미친다.[1,2] 土壤에 들어온 除草劑는 土壤에 吸着되어 蓄積,[3,4] 土壤微生物의 作用에 의한 分解[5~7] 및 土壤環境要因 등에 의하여 分解되거나[8] 流失되어 藥效가 減少된다.[9,10] 따라서 除草劑의 土壤中에서 일어나는 反應 및 行動에 대한 硏究는 많이 報告되어 있다.[11~15]

土壤處理型 除草劑의 合理的인 使用을 위하여 土壤成分과 藥劑와의 反應을 밝히고 나아가서 吸着機作을 究明한다는 것은 立地條件에 적합한 藥劑의 選定 및 合理的인 施用藥量의 設定, 藥害防止 및 環境保全 등의 觀點에서 매우 意義가 있는 것으로 생각된다.

吸着은 除草劑의 行動에 影響을 미치는 주요한 因子들 중의 하나이므로,[15,16] 除草劑의 土壤에의 吸着은 土壤中에서 일어나는 除草劑의 行動을 理解하는데 基

* 慶北大學校 農科大學 農化學科(*Dept. of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyungpook National Univerisity, Daegu*)

本이 된다.

除草劑의 吸着性을 左右하는 因子에는 藥劑 自體의 理化學的 特性인 蒸氣壓[17] 溶解度[18]와 分子量[18] 등이 관계하며 吸着에 關係하는 土壤 性質에는 有機物含量[12,19,21] 粘土含量 및 粘土鑛物의 種類,[2,14,22,23] pH,[12,22,24,26] CEC[16,20,25] 등이 알려져 있다.

土壤에 의한 除草劑의 吸着은 效果的인 雜草 防除를 위해서 合理的인 施用藥量을 決定하는데 크게 影響을 준다. 따라서 施用效果의 諸要因과 作用機構를 究明하고 合理的인 施用으로 藥效를 높이며 藥害를 줄이려는 努力도 並行되어야 할 것이다.

따라서 本 硏究에서는 diphenyl ether系 除草劑中 Nitrofen (NIP, TOK)을 選擇하여 性質이 相異한 粘土鑛物들에 의한 吸着機構를 究明하고 除草劑의 活性變化를 調査하였다.

材料 및 方法

1) 供試粘土鑛物

本 硏究에 使用한 粘土鑛物은 zeolite, kaolinite, montmorillonite 三種이며 이들의 化學的 特性은 Table 1과 같았다.

Table 1. Chemical properties of the clay minerals used

Sample (0.1mm)	pH (1 : 5)	CEC (me/100g)	Exchangeable Cation(me/g)			
			K	Na	Ca	Mg
Zeolite	5.8	47.8	7.2	23.9	58.7	14.5
Kaolinite	6.6	6.7	1.6	9.8	11.6	4.2
Montmorillonite	4.6	57.2	1.1	29.3	24.6	53.4

粘土 : 蒸溜水의 比率을 1 : 5로 한 현탁액의 pH를 雙極 glass electrode pH meter로 測定하고, CEC는 Schöfield法[27]으로 測定하였으며, 치환성 양이온은 1 N NH_4OAC(pH 7.0)으로 치환침출시켜 치환된 양이온含量을 Atomic Absorption Spectrophotometer(Perkin Elmer 372)로 測定하였다.

2) 供試藥劑

供試藥劑는 Nitrofen (2, 4-dichlorophenyl 4-nitrophenyl ether, NIP, TOK)의 標準品을 使用하였다. Nitrofen은 비교적 물에 難溶性인 化合物임으로 本 硏究에서는 Acetone에 완전히 녹인 溶液을 母液으로 하여 冷暗室에 保管하면서 實驗直前에 一定量 취해서 蒸溜水로 稀釋하여 使用하였다. 그리고 母液의 實驗期間中 經時的인 變化는 없었다.

3) 粘土 調製

Na^+ 및 Ca^{+2} 一粘土 調製는 Weber[28]와 Hence[29] 등의 方法에 준하였다.

Zeolite, kaolinite, montmorillonite 粉末을 蒸溜水에 分散시켜 현탁액을 만들어 靜置시킨 다음 8時間후 Syphon으로 10 cm 깊이까지의 上澄液을 모았다.

현탁액에 NaCl 또는 $CaCl_2$를 添加하여 沈澱시키고 沈澱物의 과잉염을 除去하기 위하여 Cl^-이 檢出되지 않을 때까지 蒸溜水와 ethanol로 洗滌하고 遠心分離하여 粘土를 얻었다.

4) 吸着實驗

試料 200 mg을 50 m*l* polyethylene 遠心分離管에 正確히 秤量하여 넣고 各 濃度別 Nitrofen溶液을 10 m*l*씩 添加하여 1分間에 60회 往復하는 왕복진탕기로 室溫에서 4時間 진탕하였다.

農藥一粘土 현탁액을 高速遠心分離機로 12,000 rpm에서 10分間 遠心分離시킨 후 上澄液 中에 含有된 Nitrofen을 Gas Liquid Chromatography로 定量하고 添加濃度에서 減少된 Nitrofen의 濃度를 구하여 Nitrofen의 吸着量으로 計算하였다.

5) Bioassay

粘土試料 1 g을 東洋여과지 No. 2 두장이 깔린 petri dish에 均一하게 塗布하고 各 濃度別 Nitrofen溶液을 2.5 m*l*씩 添加하였다.

30°C恒溫室에서 미리 發芽시킨 小麥 5粒을 一定 간격으로 심고 6日間 培養시켰다.

6日間의 培養 후 뿌리部位를 除外한 地上部의 生育길이를 測定하여 生育 阻害率을 다음 式에 의하여 計算하였다.

$$\text{生育阻害率(I.R)} = \frac{\text{無處理區草長} - \text{Nitrofen處理區草長}}{\text{無處理區草長}} \times 100(\%)$$

6) Nitrofen의 分析

Nitrofen의 分析은 李[30]의 方法에 준하여 農藥一粘

土현탁액을 遠心分離한 후 上澄液을 一定量 취하여 試驗管에 넣고 직접 10 m*l*의 n-Hexane을 가하여 마개를 하고 試驗管混合機로 1分間 激烈하게 진탕하였다. 10分間 放直한 후 上澄液인 n-Hexane層의 一部를 試驗管에 취하여 少量의 無水 Na_2SO_4를 넣어 脫水시키고 마개를 한 후 20分間 放置한 다음 이를 GLC-ECD 分析用 試料로 하였다.

이 方法에서 얻은 Nitrofen의 回收率은 5反複 平均 98.2%이었으며 本 實驗의 分析値에는 回收率을 補正하지 않았다.

7) Gas Chromatography 分析 條件

Nitrofen 分析을 위한 GLC의 分析 Electron Capture Detector(ECD)가 附着된 Hitachi 663—50 Gas Chromatography(Japan)를 使用하여 Table 2의 條件으로 分析하였다.

Gas Chromatogram의 peak height을 基準으로 定量하였다.

Table 2. GLC operating conditions for the analysis of nitrofen

Detector	Electron capture detector	
Column	1m×3mm(I.d) glass column	
Packing materials	3% OV-17 on chromosorb W.AW (DMCS) 80~100 mesh	
Temperature	Column oven	240°C
	Injector	230°C
	Detector	270°C
Carrier gas flow rate(N_2)	70m*l*/min.	
Chart speed	5mm/min	

結果 및 考察

1) 反應時間의 影響

Nitrofen의 吸着에 미치는 反應時間의 影響을 알아보기 위하여 乾燥粘土 200 mg에 Nitrofen 5.5 ppm 溶液을 10 m*l*添加하여 진탕하면서 진탕時間의 增加에 따른 Nitrofen의 吸着量을 測定한 結果는 Fig. 1과 같았다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 4時間 以上 진탕하여도 Nitrofen의 吸着量에는 큰 變化가 없었다.

供試粘土鑛物 모두 4時間의 진탕으로 거의 平衡濃度에 到達하였다. 따라서, 反應時間이 4時間이면 거의 Nitrofen의 吸着이 平衡에 到達하므로 全 實驗을 通하여 진탕時間은 4時間으로 하였다.

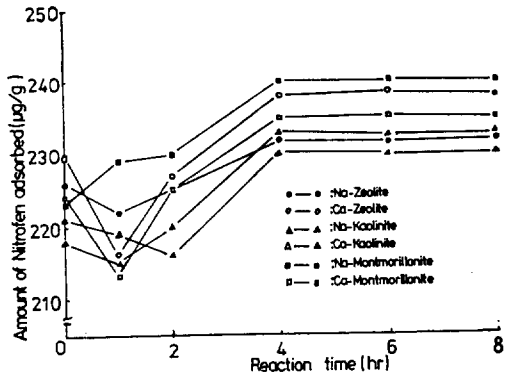

Fig. 1. Effect of reaction time on nitrofen adsorption on Na-and Ca-saturated clays (Initial concentration: 5.5ppm)

2) 試料量의 影響

粘土와 農藥間의 平衡狀態에 미치는 試料 : 溶液의 影響을 調査하기 위해서 各 濃度別 Nitrofen溶液 10 m*l*에 Na 및 Ca로 飽和시킨 粘土試料 200 mg 및 400 mg을 현탁시키고 pH 7.0으로 調節한 후 粘土鑛物別로 吸着量을 測定한 結果는 Fig. 2, 3과 같았다.

試料 400 mg의 添加는 試料 200 mg의 添加에 비해서 上澄液中의 Nitrofen 濃度를 더욱 減少시켰다. 試料量을 增加시킨다는 것은 表面積의 增加를 意味하므로 당연한 結果로 생각된다. 그러나 試料의 單位重量當 吸着量은 試料量이 적을수록 增加되었다.

試料 : 溶液의 比率을 크게 하면 Nitrofen의 吸着이

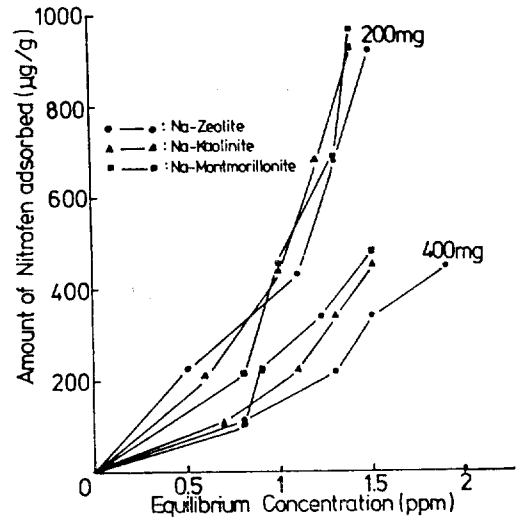

Fig. 2. Effect of solution: sample ratio on the ratio of nitrofen adsorption by Na-saturated clays

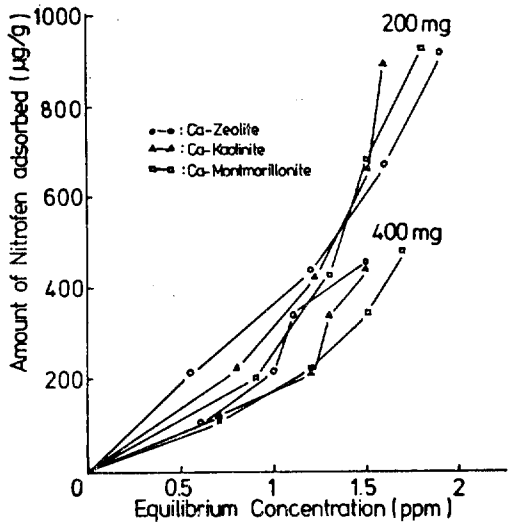

Fig. 3. Effect of solution: sample ratio on the ratio of nitrofen adsorption by Ca-saturated clays

빨라지고 單位重量當 吸着量은 그 比率이 큰 것이 적었다.

3) 藥劑濃度의 影響

試料 200 mg에 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm의 4단계 濃度를 가진 Nitrofen溶液 10 m*l*을 添加해서 濕式으로 吸着實驗을 하였다. 供試藥劑와 粘土현탁액을 4時間 진탕시킨 후 遠心分離하여 얻은 맑은 上澄液中의 Nitrofen濃度와 吸着量間의 吸着等溫線을 구한 結果를 나타내면 Fig. 4와 같았다.

粘土間의 吸着量에는 큰 差異를 보여 주지 못했지만 吸着量이 가장 많은 것은 Na-montmorilloniteol고, Ca-zeolite와 Ca-kaolinite의 吸着量은 다소 적었다.

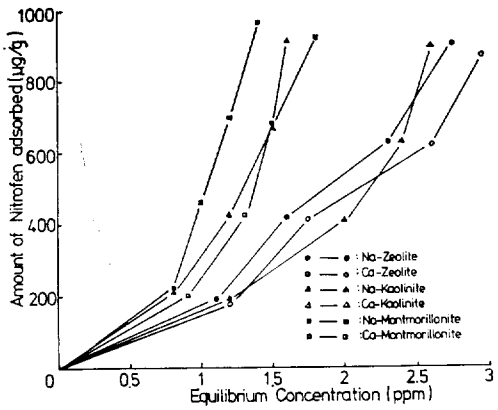

Fig. 4. Isothermal curves of nitrofen adsorption on Na-and Ca-saturated clays

4) pH의 影響

Nitrofen의 吸着에 미치는 pH의 影響을 調査하기 위해서 各 濃度의 Nitrofen溶液에 試料를 添加하고 0.1N HCl, 0.1N NaOH, 및 0.1 N $Ca(OH)_2$溶液을 使用하여 農藥—粘土 현탁액을 一定한 pH로 調節한 후 吸着量을 調査한 結果는 Fig. 5, 6, 7과 같았다.

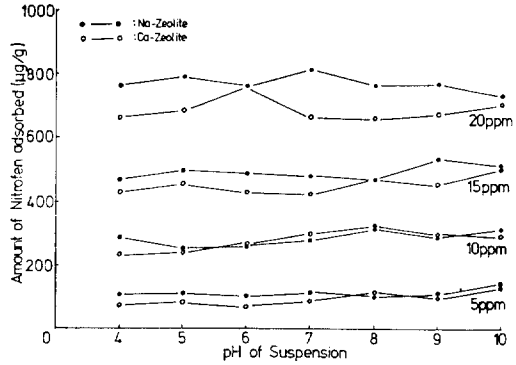

Fig. 5. Effect of pH on the adsorption of nitrofen on Na-and Ca-zeoltie clays

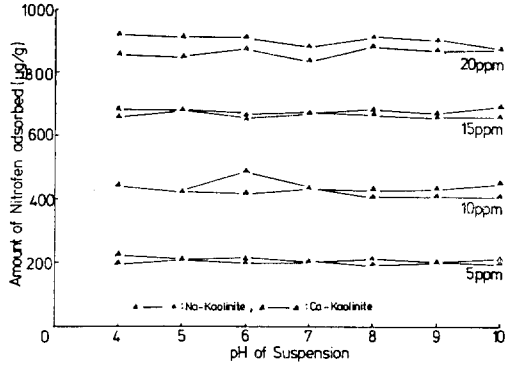

Fig. 6. Effect of pH on the adsorption of nitrofen on Na-and Ca-kaolinite clays

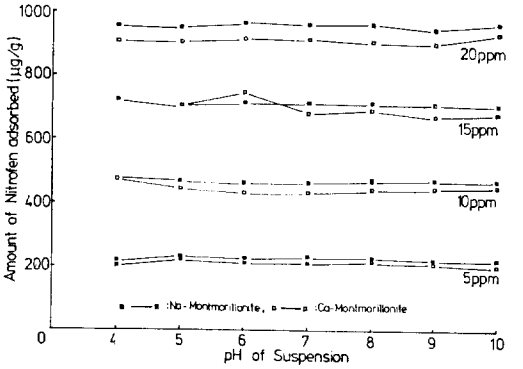

Fig. 7. Effect of pH on the adsorption of nitrofen on Na-and Ca-montmorillonite clays

Na 및 Ca로 飽和시킨 粘土 모두 pH變化에 따른 吸着量은 큰 差異를 보이지 않으나, 濃度를 增加할수록 吸着量이 거의 비례적으로 增加하는 傾向이었다.

供試粘土鑛物 모두 pH變化에도 불구하고 Nitrofen의 吸着量에 큰 差異를 보이지 않았다. 이것은 Nitrofen이 非이온성 農藥임을 나타내며 비록 Nitro基를 含有하고 있으나 protonation 現象이 일어나지 아니함을 示唆해 준다.

이와 같이 農藥—粘土 현탁액의 pH變化에 따라 吸着量에 큰 變化가 없는 것은 粘土表面에 Nitrofen이 靜電氣的으로 吸着되기 보다는 Van der Waals힘에 의해서 吸着이 되는 것으로 생각된다.

5) Bioacitvity

Nitrofen을 供試粘土에 處理하여 農藥—粘土 현탁액을 만든 후 현탁액에 小麥을 生育시켜 生育 阻害率을 구한 結果는 Fig. 8과 같았다.

各 粘土鑛物別로 Nitrofen을 添加하여 Nitrofen의 濃度에 따른 幼小麥의 生育狀態는 Nitrofen의 濃度가 增加할수록 小麥의 生育阻害率이 커지는 傾向이었다. 그러나 Na- 및 Ca-montmorillonite의 경우에는 Na- 및 Ca-zeolite, Ca-kaolinite에 비해서 比較的으로 小麥에 대한 生育阻害率은 낮은 傾向을 보이고 있었다. 이는 農藥—粘土 현탁액에 添加된 Nitrofen은 粘土에 吸着되어 濃度가 減少되고 또 吸着된 Nitrofen은 溶解된 Nitrofen 보다 活性이 減少하는 것으로 여긴다.

Growth media에 添加된 粘土鑛物中 montmorillonite가 小麥에 대한 生育阻害率을 가장 많이 減少시켰다. 이는 montmorillonite가 다른 粘土鑛物보다 많은 Nitrofen을 吸着한 때문이라고 여겨진다.

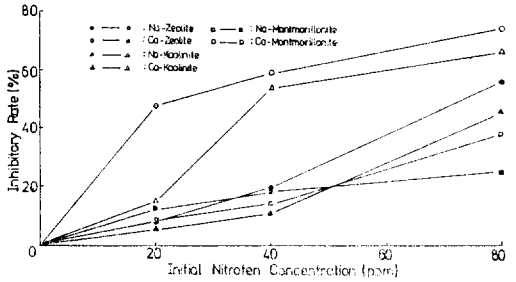

Fig. 8. Relation of the concentration of nitrofen to the inhibitory rate on Na- and Ca-saturated clays

要 約

粘土鑛物의 種類에 따른 Nitrofen의 吸着과 6種의 粘土鑛物과 小麥을 使用하여 粘土현탁액 中에서 Nitrofen의 活性變化를 調査하였다.

Nitrofen은 粘土鑛物과의 현탁액 中에서 4時間의 진탕으로 거의 平衡濃度에 이르렀다.

試料量이 많을수록 Nitrofen의 吸着量이 增加되었으나, 試料 : 溶液의 比率이 작은 편이 單位重量當 吸着量이 많았다.

粘土鑛物別로 볼 때 Nitrofen의 吸着量에는 큰 差異가 없었으나 Na-montmorillonite가 다소 많이 吸着하였으며 Nitrofen의 吸着에 pH의 影響은 거의 없었다.

Growth media에 粘土鑛物을 添加한 結果, montmorillonite添加가 小麥의 生育 阻害率을 減少시키는데 가장 效果的이었다.

參 考 文 獻

1. Choi Jyung, and Shigenori Aomine (1972) : Effect of the soil on the activity of pentachlorophenol, *Soil Sci. plant Nutri.*, **6**, 255.
2. Scott, D.C., and J.B. Weber (1967) : Herbicide phytotoxicity as influenced by adsorption, *Soil Sci.*, **104(3)**, 151.
3. Nearpass, D.C. (1965) : Effect of soil acidity on the adsorption, penetration and persistence of Simazine, *Weeds*, **13**, 341.
4. Sethunathan, N., and I.C. MacPae (1969) : Persistence and biodegration of diazinon in submerged soils, *J. Agri. Food Chem.*, **17(2)**, 221.
5. Doris F.Paris, and David L. Lewis (1972) : Chemical and microbial degradation of ten selected pesticides in aquatic systems, *Residue Rev.*, **47**, 95.
6. Johnen, B.G., and E.A. Drew (1977) : Ecological effects of pesicides on soil microorganisms, *Soil Sci.*, **123**, 319.
7. Wainwright, M., (1978) : A review of the effects of pesticides on microbial activity in soils, *J. Soil Sci.*, **29**, 287.
8. Crosby, D.G., and C.S. Tang (1969) : Photodecomposition of monuron, *J. Agri. Food Chem.*, **17**, 1041.
9. Isensee, A.R., Plimmer, J.R, and B.C. Turner (1969) : Effect of light on the gerbicidal activity of some amiben derivatives, *Weed Sci.*, **17**, 520.
10. Archer, T.E. (1976) : Effects of light on the

fate of Carbofuran during the drying of alfalfa, *J.Agri. Food Chem.*, **24**, 1057.

11. Boiley, G.W., and J.L. White (1969) : Review of adsorption and desorption of organic pesticide by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity, *J. Agri. and Food Chem.*, **12**(4), 324.
12. Harris, C.I., and G.F. Warren (1964) : Adsorption and desorption of herbicides by soil, *Weeds*, **12**, 120.
13. Grover, R. (1971) : Adsorption of picloram by soil colloids and various other adsorbents, *Weeds Sci.*, **19**, 147.
14. Weber, J.B.(1970) : Mechanism of adsorption of S-triazine by clay colloids and factors affecting plant availability, *Residue Rev.*, **32**, 93.
15. Bailey, G.W., and J.L. White (1970) : Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in Soils, *Residue Rev.*, **32**, 29.
16. Carlson, W.C., E.M. Lignawski, and H.J. Hopen (1975) : Uptake, translocation, and adsorption of pronamide, *Weed Sci.*, **23**, 148.
17. Koren, Epharain, L. Foy Chester, and Floyd M. Aston (1970) : Adsorption, volatility and migration of thiocarbamate herbicides in soil, *Weed Sci.*, **17**(2), 148.
18. Parochetti, J. V. (1973) : Soil organic matter effect on the activity of acetanilds, CDAA, and atrazine, *Weed Sci.*, **21**, 157.
19. Coffey, David L., and G. F. Warren (1970) : Inactivation of herbicide by activated carbon and other adsorbents, *Weed Sci.*, **17**, 16.
20. Upchurch, R.P., and D.D. Mason (1962) : The influence of soil organic matter on the phytotoxicity of herbicides, *Weeds*, **10**, 9.
21. Weber, J.B., S.B. Weed, and T.M. Ward (1969) : Adsorption of s-triazine by soil organic matter, *Weed Sci.*, **17**, 417.
22. Corbin, F.T., R.P. Upchurch, and F.L. Solman (1971) : Influence of pH on the phytotoxicity of herbicides in soil, *Weed Sci.*, **19**, 233.
23. Upchurch, R.P. (1958) : The influence of soil factors on the phytotoxicity and plant selectivity of diuron, *Weeds*, **6**, 161.
24. Marshall, D. McGlamery, and F.W. Slife (1966) : The adsorption and desorption of atrazine as affected by pH, temperature, and Concentration, *Weeds*, **14**, 237.
25. Doherty, R.P., and G.E. Warren (1969) : The adsorption of four herbicides by different types of organic matter and bentonite clay, *Weeds Res.*, **9**, 20.
26. Weber, J.B., P.W. Perry, and K, Ibraki (1968) : Effect of pH on the phytotoxicity of prometryne applied to synthetic soil media, *Weed Sci.*, **16**, 134.
27. 崔炬, 金鼎濟, 申榮五 (1983) : 土壤學實驗, 형설출판사, p. 1.
28. Weber, J.B. (1966) : Molecular structure and pH effects on the adsorption of 13 s-triazine compounds on montmorillonite clay, *Teh American Mineralogist*, **51**, 1657.
29. Hence, R.J. (1969) : Influence of pH exchangeable cation and the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite, *Can. J. Soil Sci.*, **49**, 357.
30. 李海根(1981) : 生藁施用과 Diazinon의 連用이 土壤中 Diazion의 分解에 미치는 影響, 韓國農化學會誌, **24**, 1.