

## 新規 除草劑 Bensulfuron-methyl 土壤中 吸着, 移動 및 分解性

張益銑\* · 文永熙\* · 梁桓承\*

## Adsorption, Movement and Decomposition of New Herbicide Bensulfuron-methyl in Soils

Jang, I.S., Y.H. Moon and H.S. Ryang

### ABSTRACT

This study was undertaken to elucidate the behavior of herbicide bensulfuron-methyl(methyl-2-[[[[[4,6-dimethoxy pyrimidine-2yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl)methyl]benzoate) in soils. Adsorption of the herbicide in soils was mainly correlated with content of organic matter and clay, and cation exchange capacity. Adsorption distribution coefficient(Kd value) in clay loam soil was greater than those in loam and sandy loam soils. The Kd value decreased in the order of zeolite, bentonite, halloysite and lazilolite clay minerals. Bensulfuron-methyl moved to 3cm deep in clay loam soil and 4cm deep in sandy loam and herbicide treated layer was 0 to 2cm profile in the two soils. The decomposition rate of bensulfuron methyl varied with the soil properties. The rate was slower in sterilized soil than in nonsterilized. Addition of organic matters to the soils accelerated the decomposition. The degradation was more rapid in 30°C soil temperature than in 20°C.

### 結 言

水稻用 新規除草劑 bensulfuron-methyl[methyl-2-[[[[[4,6-dimethoxy pyrimidine-2yl] amino] carbonyl] amino] sulfonyl] methyl] benzoate]은 낮은 藥量水準으로 雜草防除 效果가 優秀하고 벼에 대하여서는 매우 安全性이 높기 때문에 將次 有望視되는 除草劑로 報告되어 있다.<sup>15,16)</sup> 一般적으로 土壤에 處理된 除草劑의 殺草效果 또는 作物에 對한 藥害, 即 藥劑活性은 土壤中에 있어서 除草劑의 行動特性에 의하여 크게 좌우됨에도 불구하고 本 除草劑에 對한 土壤中 吸着, 移動, 分解에 대해서는 거의 알려진 바 없어, 이를 究明코저 前報<sup>9)</sup>에서는 生物檢定에 의하여 本劑의 土壤中 移動

性和 殘效 지속성에 대하여 報告하였으며, 本報에서는 化學的 分析方法에 의하여 土壤中 吸着, 移動, 分解성에 對하여 研究한 바 얻어진 結果를 報告하는 바이다.

### 材料 및 方法

#### 1. 材料

供試 除草劑, 土壤 및 粘土鑛物: 實驗에 使用한 bensulfuron-methyl 標準品(99%)은 Du Pont社에서 分讓받아 使用하였다. 土壤은 特性이 다른 4種의 土壤(全北 全州市 近郊의 3場所, 沃溝 米面)을 採取하여 2mm체로 고른 다음 自然土(生土) 또는 風乾土로 하여 供試土壤으로 하였다. 使用된

\* 全北大學校 農科大學 農化學科

\* Department of Agricultural Chemistry, Jeonbug National University, Chonju 560-756, Korea

Table 1. Main properties of soil samples used.

Sampling place	Soil texture	Particle size distribution(%)			pH H <sub>2</sub> O (1:5)	Organic matter (%)	C. E. C.* (me/100 g)	Bulk density (g/cc)
		Sand	Silt	Clay				
Jeonju	SCL	50.2	21.8	28.0	5.2	2.5	13.4	1.2
Jeonju	CL	41.6	30.6	27.7	5.7	1.9	11.6	1.2
Jeonju	L	59.8	26.9	13.3	5.3	1.9	10.6	1.2
Okgu	SL	64.6	20.6	14.8	7.0	0.7	8.8	1.1

\* C.E.C. : Cation Exchange Capacity.

Table 2. The physicochemical properties of clay minerals used.

Mineral	Water content (%)	pH	C. E. C.* (me/100g)	Composition(%)			
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Zeolite	5-6	6-8	130-180	64-69	10-12	0.1-1.4	0.4-2.9
Bentonite	6-8	8-10	97.9	56-75	11-19	0.6-7.7	tr-4.6
Halloysite	1.0	4-7	40-50	38-39	32-34	1.5-2.1	-
Laziolite	3.0	7	-	89.5	7.4	0.9	0.8

\* C.E.C. : Cation Exchange Capacity.

土壤은 一般分析法에 의하여 分析하였으며 그 結果는 表 1과 같다. 한편 吸着實驗에 使用한 시관용 粘土鑛物의 주요 性質은 表 2와 같다.

## 2. 實驗方法

吸着實驗은 3種의 風乾土壤과 4種의 粘土鑛物을 各各 1g씩 50 ml用 삼각flask에 2反復으로 取한 後, bensulfuron methyl(標準品)을 2, 4, 8 µg/ml 濃度水準으로 含有한 水溶液 20 ml 씩을 加하고 마개를 잘 막아 16 ± 2°C에서 12時間동안 振盪시켰다. 振盪後 高速冷凍 速心分離한 상등액中 10 ml를 取하여 dichloromethane 20 ml로 2回 抽出하였다. Dichloromethane 抽出液을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로 脫水시킨 後, 40°C에서 減壓 濃縮시켰다. 濃縮液은 dichloromethane으로 稀釋하여 Waters model 441인 High Performance Liquid Chromatograph(HPLC)에 10.0 µl씩 注入分析하였다.

HPLC의 分析條件은 Colum; Radial-PAK µ Bondapak C<sub>18</sub> (8 mm × 10 cm), Mobile phase; Acetonitrile: Water = 30:70(v/v), Flow rate; 1.5 ml/min, Detector, UV Wavelength; 254 nm였다.

移動實驗은 直徑 10 cm, 높이 1 cm의 Column을 11個 連結하여 下端에 濾紙를 附着시킨 원통 column을 利用하여 行하였다. 이 column에 風乾한 土壤을 均一한 密度로 10 cm 길이로 充填시켜 지름 10 cm의 鐵製漏斗에 連結固定한 다음, 圓筒에

물을 加하여 1.0 cm로 湛水시킨 後, bensulfuron-methyl 標準品을 9 g a.i./10 a 濃度水準으로 處理하고 12時間 室內에서 放置시켰다. 放置後, 漏斗의 밑에 附着된 stop cock를 利用하여 地表水를 2日동안 1 cm로 漏水시킨 後, 12時間 放置하였다. column 속의 土壤을 各各 1 cm 길이로 分割採取하여 均一하게 混合한 後, 秤量하여 1/5量을 25 ml用 삼각flask에 옮겼다. flask에 acetone 100 ml를 加하여 1時間동안 振盪한 後, 土壤을 吸引 濾過하였다. 殘渣土壤을 acetone 60 ml로 再振盪, 濾過後, 濾液을 混合하여 減壓濃縮器에 依하여 40°C에서 acetone을 溜去시켰다. 濃縮液은 分液濾斗에 옮겨 20 ml dichloromethane을 加하여 2回 抽出하였다. Dichloromethane 抽出液을 前述한 바와 같이 濃縮하여 bensulfuron-methyl을 定量, 分析하였다.

砂質壤土, 壤土 및 砂壤土中에 있어서 回收率을 調査하고자 土壤中에 bensulfuron-methyl을 0.25, 0.5, 1.0 ppm이 되게 添加한 後, 同一한 方法으로 抽出, 分析한 結果, bensulfuron-methyl의 濃度, 土壤의 種類에 따라 若干의 差異를 보였으나 88.5 ~ 94.2%로 높은 回收率을 나타냈으므로 이 方法에 依하여 土壤中 bensulfuron-methyl을 抽出, 分析하여도 可能하리라 判斷되었다.

土壤特性에 따른 bensulfuron-methyl의 分解性을 調査하기 위하여 組成이 다른 砂質壤土와 壤土의 自然土(生土)를 10g(乾土重)씩 試驗管(3

× 20 cm)에 넣고 3 cm로 湛水시킨 後 30 °C의 培養器에서 1주일간 preincubation 시킨 다음 bensulfuron-methyl 標準品을 1.0 μg/g 土壤 水準으로 處理하고 잘 混合하여 30 °C로 保溫 정치시켰다. 土壤微生物이 分解에 미치는 影響을 調査하기 위하여 上記와 같이 調節한 堆壤土를 autoclave (溫度: 120 °C, 壓力: 1.2 kg/cm<sup>2</sup>, 1時間)에서 殺菌시킨 後, 30 °C에서 培養시켰다. 有機物의 添加가 bensulfuron-methyl의 土壤中 分解에 미치는 影響을 究明하기 위하여 有機物 給源으로서 2年間 自然狀態에서 穢한 芻 퇴 糞을 取하여 蒸氣乾燥後 粉碎하여 土壤에 3% 水準으로 添加한 다음 上記의 實驗과 同一한 方法으로 培養하였다. 溫度의 差異가 bensulfuron-methyl 分解에 미치는 影響을 調査하기 위하여 上記와 같이 調節된 土壤을 20 °C와 30 °C에 各各 保溫 정치시켰다. 藥劑處理後 3, 7, 14, 21, 35, 56 日에 土壤이 담겨진 試驗管을 2反復으로 取하여 各 試驗管에 acetone 100 ml 를 加하여 前述한 方法과 同一하게 抽出하여 土壤中 bensulfuron-methyl의 經時的인 分解量을 測定하였다.

## 結果 및 考察

### 1. 土壤中 吸着

3種의 土壤에 對한 bensulfuron-methyl의 吸着等溫線은 그림 1에 나타난 바와 같이 直線으로 Freundlich 方程式에 따랐으며 3種의 土壤에 對한 吸着量을 Kd 值(吸着分配係數)로 나타낸 結果는 表

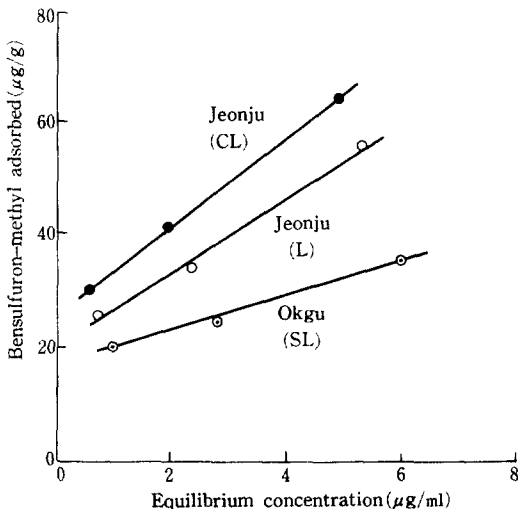


Fig. 1. Adsorption isotherms of bensulfuron-methyl on three soils.

Table 3. Adsorption distribution coefficients of the three soils.

Soil	Initial bensulfuron-methyl concentration (μg/ml)		
	2	4	8
Jeonju (CL)	52.4	21.7	13.3
Jeonju (L)	36.3	14.5	10.8
Okgu (SL)	20.0	8.6	5.9

3과 같다.

土壤中 Kd 값이 3種의 土壤 모두 低濃度에서가 高濃度에서보다 높은 것으로 보아 bensulfuron-methyl의 吸着力은 濃度가 낮을수록 증대된다는 것을 알 수 있었다. 一般적으로 除草劑는 有機物 및 粘土含量이 높은 土壤에서 吸着이 잘된다고 알려져 있는데,<sup>2,3,8,13)</sup> 本 實驗에서도 3種의 土壤사이에 있어서 有機物 및 粘土含量이 높은 堆壤土가 吸着力이 가장 높았으며 이들이 낮은 壤土, 砂壤土 順으로 吸着되었다. 한편 C.E.C와 Kd 값과의 相關性을 檢討하여 볼 때 대체적으로 C.E.C 값(11.6)과 有機物 含量이 높은 數値를 表示하고 있어 吸着力이 컸으나, C.E.C 값이 낮고(8.8) 有機物 含量도 낮은(0.7) 砂壤土에서는 Kd 값이 아주 낮은 수치를 表示하고 있어 吸着力이 작았다. 이와같이 bensulfuron-methyl의 土壤中 吸着은 有機物, 粘土礦物 및 C.E.C와 密接한 關係가 있었다.

Bensulfuron-methyl의 吸着量을 他藥劑와 比較해 볼 때 C.E.C가 29.2인 堆壤土에서 metolachlor<sup>14)</sup>의 Kd 值가 2.3으로 낮은 것에 비하면 bensulfuron-methyl의 Kd 值는 높다 할 수 있겠다. 또한 吸着力이 크다는 것은 移動性이 적고 殘留期間이 길 것으로 判斷된다. 一般적으로 除草劑의 吸着性은 土壤中 溶解, 移動, 分解를 包含하여 藥效 및 藥害 등에 크게 影響을 주며, 吸着性은 pH, 溫度, 有機物含量, 粘土礦物의 種類 및 含量 등 여러가지 인자에 의해 크게 變化되어지기에<sup>2,3)</sup> 이점에 對하여 보다 더 면밀히 검토되어야 할 것으로 생각되나, 여기에서는 粘土礦物의 種類에 따른 bensulfuron-methyl의 吸着性을 밝히고자 4種의 粘土礦物에 對한 實驗을 實施한 바, 吸着等溫線은 直線으로 Freundlich 方程式에 따랐으며 Kd 值는 表 4와 같다.

4種의 粘土礦物에 對한 bensulfuron-methyl의 吸着量은 zeolite, bentonite, halloysite, lazio-

**Table 4.** Adsorption distribution coefficients of the four clay minerals.

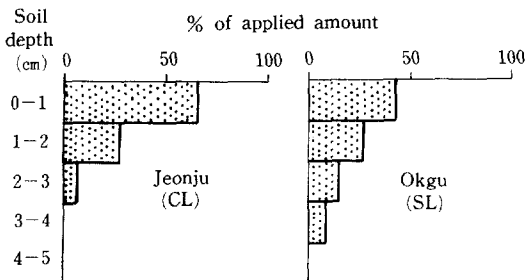
Clay mineral	Initial bensulfuron-methyl concentration ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )		
	2	4	8
	(Kd)		
Zeolite	*	157.8	88.2
Bentonite	215.3	65.1	31.8
Halloysite	78.0	27.1	21.3
Laziolite	24.9	11.0	7.5

\*: Completely adsorption.

lite의 順位이었다. 이는 C.E.C가 높을수록 吸着이 잘된다는 說明<sup>10)</sup> 과도 一致한다. 한편, zeolite에서는 4ppm에서의 Kd 값은 157.8, 8ppm에서 88.2로 가장 큰 수치를 나타내고 있어 吸着力이 컸으나, laziolite는 Kd 값이 2ppm에서 24.9, 4ppm에서 11.0, 8ppm에서 7.5로 가장 작은 수치를 나타내어 吸着力이 작았다. 一般적으로 halloysite 등의 1:1型 粘土鑛物보다도 bentonite 등의 2:1型 粘土鑛物에 吸着이 잘 되는데<sup>11,13)</sup> 本實驗에서도 halloysite 보다는 bentonite에서 吸着이 잘 되었다. 이와같이 bensulfuron-methyl의 吸着은 粘土鑛物의 特性에 따라 크게 左右되었으므로 土壤中 bensulfuron-methyl의 吸着에 對하여는 土壤粘土鑛物의 特性과 더불어 앞으로는 더 많은 土壤의 種類, 土壤特性 등의 吸着要因別에 따른 영향이 더욱 追究되어야 하겠다.

## 2. 土壤中 移動

土壤中에서 除草劑의 移動은 揮散, 溶脫, 殘留性 등에 影響을 주며 藥害 및 藥效에도 큰 影響을 주는 것으로 알려진 바,<sup>7,8,18)</sup> 土壤特性이 다른 2種의 土壤中 bensulfuron-methyl의 移動性을 分析



**Fig. 2.** Distribution of bensulfuron-methyl in soil columns leached with 1cm/2days under flooded condition.

한 結果(그림 2), 堆壤土에서 0~1cm 層에 處理量의 65%, 2~3cm 層에 處理量의 7%가 있는 反面에 砂壤土는 그 移動幅이 多少 擴大되어 4cm 까지 移動하였는데, 이것은 土壤中 有機物 및 粘土含量 등이 높은 土壤은 吸着能이 크기 때문에(표 3), 吸着과 逆相關 關係에 있는 下方移動溶脫이 적으나 反對로 吸着能이 낮은 砂壤土 등에서는 吸着된 量이 적어서 下方으로서의 移動溶脫量이 많아진 關係라 생각된다.<sup>4,8)</sup>

## 3. 分解에 미치는 土壤環境要因의 影響

土壤中 除草劑의 分解性은 殺草效果 및 殘留問題에 큰 影響을 주며, 土壤中에서 除草劑의 殘效 및 殘留에 關係하는 因子는 藥劑의 化學的 安全性, 吸着性, 撒布藥量, 製劑形態, 撒布方法 등을 포함한 土壤의 種類, 構造, 有機物含量, 粘土含量 및 種類, pH, C.E.C., 土壤微生物 등의 土壤特性을 비롯하여 耕作法 등을 들 수 있다.<sup>2,3,9)</sup> 이와같이 分解는 分解에 關係하는 要因을 모두 組合시켜서 檢定하는 것이 바람직하나 本研究에서는 bensulfuron-methyl의 分解에 미치는 土壤特性, 土壤微生物, 有機物 給源, 溫度의 條件에 對하여 檢討하였다.

土壤特性이 다른 2種의 土壤(湛水條件 30°C)中에 있어서 bensulfuron-methyl의 分解樣相은 그림 3에서 보는 바와 같이 藥劑處理後, 21日까지는 2種의 土壤 모두 分解가 빨랐으나, 그以後에는 分解가 아주 느렸다. 이는 低濃度에서 分解量의 減少는 吸着에서 오는 結果라 報告한 바와 같이<sup>4)</sup> 吸着에 의한 結果라 생각된다. 除草劑의 土壤中 分解는 生物學的, 化學的인 分解로 크게 분리하여 생각할 수 있는데, 殺菌土壤에서는 bensulfuron-methyl의 分解가 현저히 低下된 것으로 보아(그림 3) 土壤中에서 本劑의 分解는 주로 土壤微生物에 의하여 일어남을 表示해 주고 있다.

土壤特性의 差異에 따른 分解速度는 큰 差異는 없었으나 砂質堆壤土(有機物含量 2.5%)에서 分解가 多少 促進되어 堆壤土(有機物含量 1.9%)에서 보다 半減期가 2日程度 短縮되었으며, 藥劑處理 35日後에는 處理量의 90% 以上이 分解되었다. Bensulfuron-methyl의 分解는 有機物含量이 높은 土壤中에서 分解가 若干 促進되었는데 이는 有機물이 除草劑의 分解에 크게 關係하는 것으로 사료되었

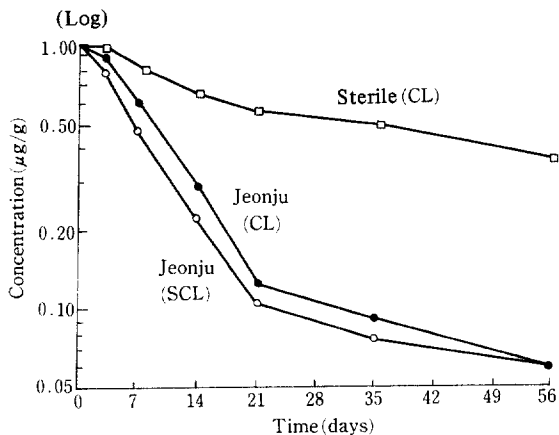


Fig. 3. Degradation of bensulfuron-methyl in different soils under flooded conditions at 30°C

으며 3, 8, 9, 12, 13) 이를 더욱 究明코져 土壤中에 有機物 添加 有無에 따른 分解性을 調査한 바, 土壤中 bensulfuron-methyl의 分解는 그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이 有機物(퇴비)을 添加해 줌으로써 多少 促進되어 有機物 無添加에서 半減期가 9日인데 反하여 添加土壤에서는 6日로 3日程度 短縮되었다. 一般的으로 土壤中 有機物 含量과 微生物의 活力間에는 正比例의인 關係가 있고, 土壤中 有機物이 分解를 促進시키는 것은 有機物이 微生物의 增殖 또는 活性을 크게 增加시키는 것으로 알려져 있는 바,<sup>2)</sup> 本 實驗에서 分解가 初期에 促進되었던 것

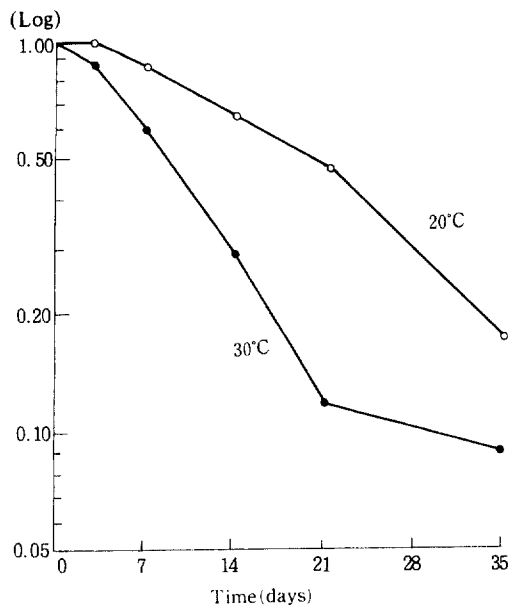


Fig. 5. Effect of incubation temperature on degradation of bensulfuron methyl in soil under flooded condition.

은 微生物의 增殖 또는 活性增大와 관련된 것으로 생각되나 이에 對하여서는 土壤環境과 土壤微生物의 側面에서 앞으로 보다 더 追究되어 져야 하겠다.

土壤中 bensulfuron-methyl의 分解에 미치는 溫度의 影響을 調査한 結果, 그림 5에 나타난 바와 같이 20°C에서 培養된 土壤에서 보다 30°C에서 培養한 土壤에서의 分解가 促進되어 20°C에서 半減期가 21日인데 反하여 30°C에서는 9日로 12日程度 短縮되어 溫度에 현저하게 影響을 받았다. 分解樣相을 보면 20°C에서는 分解가 서서히 일어나는 反面에 30°C에서는 處理後 21日까지 分解가 아주 빨리 進行되었다. Walker와 Brown,<sup>17)</sup> Kausalya<sup>6)</sup> 等도 同一系統의 除草劑인 Chlorsulfuron이 低溫에서 보다 高溫에서 分解가 빠르다고 報告한 바와 같이 本 實驗에서도 20°C에서보다 30°C에서 分解가 크게 促進된 것은 溫度가 增加함에 따라 分解微生物의 增殖 또는 活력에 큰 影響을 주어서 分解가 促進된 것으로 생각된다.<sup>2, 8)</sup>

本 研究의 結果를 綜合하여 보면 土壤中에 있어서 bensulfuron-methyl은 吸着이 強하고 移動程度가 낮고 土壤特性의 變異에 따른 移動幅과 分解性이 현저한 差異가 없는 것으로 보아, 使用面에서 볼 때 bensulfuron-methyl은 土壤特性의 變異에 作物藥害 및 殺草效果에 큰 變化가 없을 것으로 判

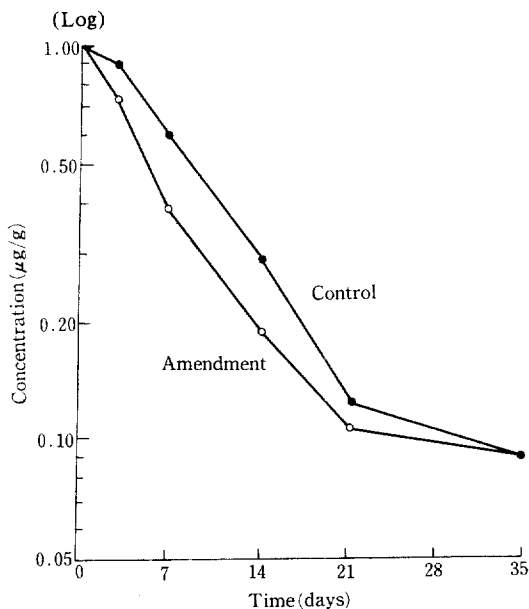


Fig. 4. Degradation of bensulfuron-methyl in soil amended with rice straw compost under flooded condition at 30°C

斷된다.

## 摘 要

土壤중에 있어서新規除草劑 bensulfuron-methyl의 吸着, 移動, 分解性を化學的 分析法에 의하여 研究한 바, 다음과 같은 結果를 얻었다. 吸着은 土壤中の 有機物 含量, 粘土 含量, C.E.C와 密接한 關係가 있으며, 分配係數 Kd 값은 堆壤土, 壤土, 砂壤土의 順位였으며, 粘土礦物에서는 zeolite, bentonite, halloysite의 順位로 높은 數値를 나타내었다. Bensulfuron-methyl은 2種의 土壤中에서 0~2cm層에 濃密한 處理層을 形成하였으며, 堆壤土에서는 3cm까지 砂壤土에서는 4cm까지 移動되었다. 土壤中 bensulfuron-methyl의 分解速度는 土壤特性에 따라 약간의 差異를 보였고, 殺菌土壤에서는 非殺菌土壤에서 보다 分解가 아주 느렸다. 土壤中에 有機物 添加는 分解速度를 促進시켰으며, 20°C의 土壤에서보다 30°C의 土壤에서 分解가 월등히 빨랐다.

## 引 用 文 獻

1. Buzio, C.A. and G.W. Burt. 1980. Leaching of EPTC and R-25788 in soil. Weed Sci. 28 : 241-245.
2. Goring, C.I. and Hamaker, J.W.(Ed) 1972. Organic chemicals in the soil environment, Vol 1.2, Mercel Dekker, Inc., New York.
3. Guenzi, W.D.(Ed) 1974. Pesticide in soil and water, Soil Science Society of America, Inc., Publisher, Madison, Wisconsin.
4. Hyzak, D.L. and R.L. Zimdahl. 1974. Rate of degradation of metribuzin and two analogs in soil. Weed Sci. 22 : 75-79.
5. 張益銑·文永熙·梁桓承. 1987. 土壤中에 있어서 新規除草劑 Bensulfuron methyl(DPX-F5384)의 行動. 韓雜誌 7(1) : 74-77.
6. Kausalya, T., R.L. Zimdahl, and D.E. Smika. 1985. Chlorsulfuron adsorption and degradation in soil. Weed Sci. 33 : 558-563.
7. Klingman, G.C. 1963. Weed control as a science. Wiley International Education : 71-87.
8. 歙塚昭三. 1973. 除草劑의 土壤中에 於ける 吸着, 移動, 分解와 除草劑 作用. 植調 8(2) : 72-83.
9. Lode, O. 1967. Decomposition of linuron in soil. Weed Research 7 : 185-190.
10. McCall, H.G., R.W. Bovey, M.G. McCully, and M.G. Merkle. 1972. Adsorption and desorption of pichloram, trifluralin, and paraquat by ionic and nonionic exchange resin. Weed Sci. 20 : 250-255.
11. MacNamare, G. and S.J. Toth. 1970. Adsorption of linuron and malathion by soil and clay minerals. Soil Sci. 109 : 234-237.
12. Miller, J.H. P.E. Keeley, C.H. Carter, and R.J. Thullen. 1975. Soil persistence of trifluralin, benefin, and nitralin. Weed Sci. 23 : 211-214.
13. 梁桓承. 1973. 合理的인 除草劑使用을 爲한 土壤의 性質에 따른 藥害變動 要因究明에 關한 研究. 科技處 : 1-57.
14. Obrigawitch, T., F.M. Hons, T.R. Abernathy, and J.R. Gipson. 1981. Adsorption, desorption, and mobility of metolachlor in soils. Weed Sci. 29 : 332-336.
15. 武田俊司·瀧山猛·D.I. Erbes. 1985. 新規除草劑 DPX-F5384에 關する 研究, 1) 物理化學的 特性狀及 生物學的 作用特性, 雜草研究 30(別號)9-10.
16. Takeda, S., P.B. Sweeys, D.L. Erbes, and T. Yuyama. 1985. Mode of electivity of Londax<sup>®</sup> herbicide(DPX-F5384) in paddy rice. Proceedings of the 10th APWSS 114-112.
17. Walker, A. and P.A. Brown. 1983. Measurement and prediction of chlorsulfuron persistence in soil. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 30 : 365-372.
18. Weber, J.B. 1971. Behavior of organic pesticides in soil. Proc. Soil Sci. Soci. of North Carolina. 14 : 74-118.