

제초제 Quizalofop-Ethyl의 토양흡착

김희권* · 박인진* · 심재한** · 서용택**

Soil Adsorption of Herbicide Quizalofop-Ethyl

Hee-Kwon Kim*, In-Jin Park*, Jae-Han Shim** and Yong-Tack Shu**

Abstract

Quizalofop-ethyl is a herbicide which is extensively applied to soybean, onion, garlic, strawberry and watermelon to control broad-leaf weeds. The experiment was conducted to find out soil adsorption of this chemical.

The soil adsorption of quizalofop-ethyl in both Yeongok and Namwon soil series reached an equilibrium 24 hours after shaking incubation. Correlation coefficients of Freundlich plot of both soils were 0.998 and 0.995, respectively. Adsorption constants(K) were 4.710 and 10.414, respectively. Amounts of soil adsorption of quizalofop-ethyl increased with an increase in soil organic matter and incubation temperature.

緒 論

잡초를 방제하기 위하여 살포된 제초제의 대부분은 잡초에 부착되어 살초작용을 나타내고 고사한 잡초와 함께 토양에 유입되나, 나머지 제초제는 토양에 직접 유입되거나 비산하여 공기중에 떠다니다 결국 토양에 도달하게 된다. 토양에 유입된 제초제는 제초제의 분자내 전자배치 및 극성등 제초제의 이화학적 성질과 토양유기물의 조성 및 함량, 점토

의 종류 및 함량, 점토의 종류 및 함량, 수분, 온도 등의 토양 물리화학적 특성에 따라 토양에 흡착하게 되는데^{1,2,4,6~8)} 흡착정도는 유기물 및 점토함량이 많을수록 크고, 또한 점토에서 보다는 유기물에 의한 흡착 능력이 크다^{12,17,19,20,22)}. 또 토양 수분함량이 많을수록 토양미생물의 활동이 저하되어 흡착정도는 커지며^{13~15,21)} 흡착되지 않는 농약은 지하수까지 용탈되어 지하수를 오염시키므로 살포된 제초제의 토양중에서 행동을 구명하는 것은 매우 중요한 일

* 전남농촌진흥원 식물환경과(Plant environment department, Chonnam Provincial Rural Development Administration)

** 전남대학교 농화학과(Dept. of Agric. Chemistry, College of Agriculture, Chonnam University)

이다. 따라서 본 연구는 화분과 잡초를 방제하기 위하여 다량으로 사용되고 있는 quizalofop-ethyl의 연곡 식양토와 제주도 화산회 토양인 남원통에서 토양흡착 양상을 구명하여 그 결과를 보고한다¹⁾.

· 材料 및 方法

1. 토양조제

본 실험에 사용된 토양은 전라남도 농촌진흥원 시험포장에서 채취한 연곡토의 식양토와 제주도농촌진흥원 시험포장에서 채취한 화산회토의 대표적인 토양 남원통으로, 토양을 풍건한 후 고무망치를 이용하여 잘게 부순다음 100mesh 체를 통과시켰다. 토양유기물 함량에 따른 quizalofop-ethyl의 흡착량 변화를 검토하기 위하여 유기물 함량이 다른 두개의 전복통 토양을 추가 공시하여 사용하였으며 공시토양의 물리화학적은 표 1과 같다.

Table 1. Properties of soils used in the experiment.

Soil series	pH (1:5)	Organic matter (%)	C.E.C (cmol/kg ⁻¹)	Particle size (%)				Soil texture
				coarse sand	fine sand	silt	clay	
Yeongok	4.8	1.4	7.7	4.6	27.6	52.6	32.2	silty loam
Namwon	5.2	15.0	15.3	3.4	15.6	59.5	21.5	silty loam
Jeonbuk	6.1	0.5	7.3	8.3	53.9	12.1	25.7	sandy loam
Jeonbuk	5.4	2.8	8.4	7.5	53.2	11.3	28.0	sandy loam

2. 공시 토양의 멸균

실험도중 토양 미생물에 의한 quizalofop-ethyl의 분해를 방지하기 위하여 지름이 15cm, 높이 2cm의 petridish에 공시 토양을 넣고 105℃의 oven에서 하룻밤 방치한 후 oven의 온도를 60℃로 유지시켰으며

실험시작 직전에 꺼내어 토양온도를 실온 상태로 한 다음 실험을 수행하였다.

3. Quizalofop-ethyl 표준용액

100ml의 volumetric flask에 quizalofop-ethyl(98%) 102mg을 정량하여 3ml의 acetone으로 녹인 다음 유화액으로 눈금을 채워 stork액(1000ppm)으로 하고 이것을 적정농도로 희석하여 사용하였다. 이때 유화액은 유화제(NK-TD35K) 100ml을 1ℓ의 메스플라스크에 pipetting하여 증류수로 희석한 용액이었다.

4. Quizalofop-ethyl의 토양처리

토양에 대한 quizalofop-ethyl의 흡착시험은 EPA 방법⁵⁾에 준하였다. 토양 1g을 칭량하여 15ml의 screw cap test tube에 옮긴후 표준용액 10ml을 가하여 격렬하게 흔들고 회전식 진탕기를 사용하여 170 rpm으로 진탕하였다.

5. Quizalofop-ethyl의 분석

배양된 시료는 16ml의 원심분리관 Polyallomer cap tube로 옮겨 고속원심분리기(Kontron : centrikon-T124)에서 12,000rpm으로 22분간 원심분리하였다. 이때 원심분리 시간은 다음^{5,7)}식에서 구하였다.

$$tc = 1.41 \times 10^9 [\log(R_2/R_1)] / N^2$$

tc = Centrifuge time in minute

R₂ = Distance from centrifuge spindle to deposition surface of centrifuge

R₁ = Distance from spindle to surface of sample

N = Number of revolution of the centrifuge per minute

원심분리된 시료의 상징액 3ml를 10ml의 screw

cap test tube에 분취하여 3ml의 n-hexane을 가한 후 잘 흔든다음 3,000rpm으로 5분간 원심분리하여 n-hexane층을 GLC로 분석하였으며, GLC분석 조건은 표 2와 같다.

Table 2. Analytical condition of quizalofop-ethyl by GLC.

Instrument : Hewlett Packard 5890 series II gas chromatograph
Detector : ⁶³ Ni-ECD(electron capture detector)
Column : Hewlett Packard HP608(0.53μm×30cm)
Temperature
Column : 270°C
Injector : 290°C
Detector : 290°C
Carrier gas(N ₂) flow rate : 25ml/min
Injection volume : 1μl

토양에 대한 quizalofop-ethyl의 흡착량은 다음 식⁵⁾에 의해서 계산하였다.

$$A = (C_0 - C) v / m$$

A=The amount adsorbed (mg/g soil)

C₀=The equilibrium concentration of herbicide after shaking without soil (ppm)

C=The equilibrium concentration of herbicide after shaking with soil (ppm)

V=Solution volume (ml)

m=The weight of the soil (g)

結果 및 考察

1. 평형상태 도달시간 결정

토양흡착 평형도달 시간을 결정하기 위하여 quizalofop-ethyl(0.6ppm)용액을 토양 1g에 가하여 25°C에서 1, 2, 4, 8, 24, 36, 48, 60, 78, 90시간 진탕시킨 후 진탕시간에 따른 흡착량을 조사한 결과는 그림 1과 같다. Quizalofop-ethyl이 토양에 흡착되는 양상

은 연곡통과 남원통이 같은 경향이나 전체적인 흡착량은 남원통이 많은 것으로 나타났는데 이것은 남원통이 유기물을 다량 함유했기 때문으로 생각된다. 흡착되는 속도는 15시간 까지는 빠르게 증가하지만 그 이후는 비교적 서서히 증가하고 24시간 이후에는 거의 일정하므로 quizalofop-ethyl의 토양 흡착 평형에 도달하는 시간은 24시간으로 결정하였다.

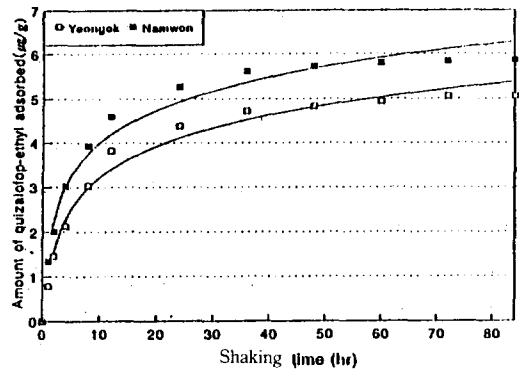


Fig. 1. Rate of adsorption of quizalofop-ethyl to Yeongok and Namwon series at 25°C.

일반적으로 진탕시간에 대한 일정한 기준은 없으나 미국 EPA¹⁹⁾ 지침서의 경우 24시간 사이에 평형 농도를 비교하여 5% 이하의 차이를 나타내면 가장 빠른 시간을 평형에 도달한 시간으로 정하여 그에 따라 진탕시간을 결정하고 있다. Sato 등¹⁷⁾이 butachlor를 가지고 실험한 결과를 보면 흡착 평형에 도달하는 시간은 17시간이며 김 등⁹⁾은 동일한 약제를 가지고 국내에서 수행한 실험에서는 4시간을 진탕하였다고 하였다. 이들 시험 결과가 차이가 나는 것은 유기물함량등 토양의 성질이 서로 다르기 때문인 것으로 생각된다.

2. Soil adsorption isotherm

농도가 다른 quizalofop-ethyl(1, 2, 3, 4, 5ppm)용액을 토양에 처리하여 25°C에서 24시간 조사한 quizalofop-ethyl 등온흡착곡선은 그림 2와 같으며 qui-

zalofop-ethyl 5ppm 수준에서 흡착의 최대치에 도달 하였으나 본 실험을 수행한 농도에서는 Plateau를 형성하는 곳은 나타나지 않았다. Freundlich plot은 그림 3과 같으며 연곡통의 Freundlich plot의 상관 계수(r)값은 0.998이었고 흡착상수 K, 1/n값은 4.710 과 0.986이었으며 Koc값은 58.0이었다. 또 남원통의 Freundlich plot 상관계수(r)은 0.995이었고 흡착상수 K, 1/n 및 Koc값은 10.414, 1.248 및 119.7이었다(표 3).

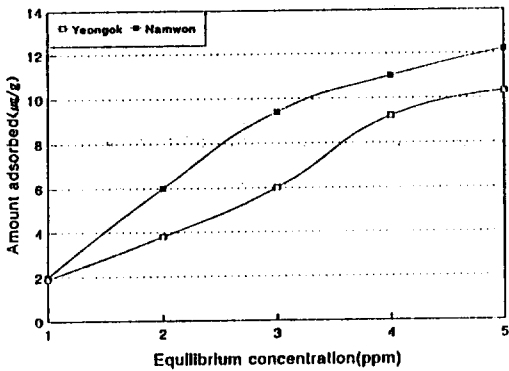


Fig. 2. Adsorption of quizalofop-ethyl after 24 hours incubation at 25°C.

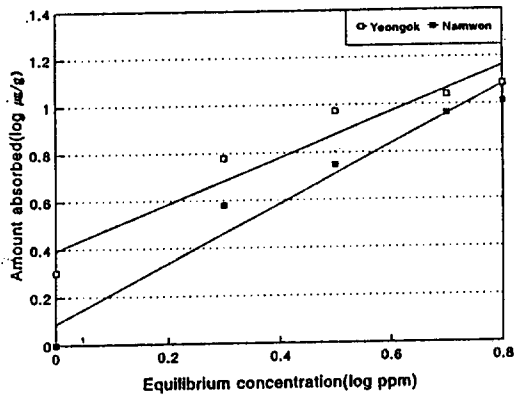


Fig. 3. Freundlich plots for quizalofop-ethyl adsorption at 25°C.

Loux등¹⁰⁾은 등온흡착곡선에서 non-linearity의 정도를 나타내는 1/n값이 1이하로 나타나는데 1/n값이 1보다 크면 점토광물에 의해 흡착이 좌우되고 1/n값이 1보다 적으면 토양유기물에 따라 흡착이 좌

우된다는 보고로 보아 본 시험에 공시한 토양에서 quizalofop-ethyl의 흡착은 연곡통에서는 토양유기물에 의해 크게 영향을 받았으며 남원통은 토양유기물보다는 점토광물이나 다른 토양 인자에 의하여 크게 영향을 받은 것으로 사료된다.

Table 3. Freundlich constants and correlation coefficients for quizalofop-ethyl at 25°C.

Soil series	r	K	1/n	Koc
Yeongok series	0.998	4.710	0.986	58.0
Namwon series	0.995	10.414	1.248	119.7

3. 토양유기물 함량에 따른 quizalofop-ethyl 흡착량 변화

토양 유기물 함량에 따른 quizalofop-ethyl의 흡착을 알아보기 위하여 유기물을 0.5, 1.5, 2.8, 14.5%씩 함유한 4종류의 토양에 quizalofop-ethyl(0.6ppm) 10 ml를 가하여 25°C에서 24시간 진탕시킨 후 조사한 결과는 그림 4에서 나타낸바와 같이 토양 유기물 함량이 많을수록 흡착이 증대하는 경향이였다. 이와 같은 결과로 제조제의 활성은 토양 유기물의 함량이 증가함에 따라 감소한다는 Carringer등³⁾의 보고와 같이 토양유기물 함량이 제조제 흡착증가에 기인한 것으로 판단된다. 또 토양유기물 함량이 4% 이내에서는 유기물 함량에 따라 quizalofop-ethyl의 흡착량은 거의 직선적으로 증가하였으나, 유기물 함량이 14.5%인 토양에서 유기물 함유량에 비하여 quizalofop-ethyl의 흡착량이 작았는데, 그 원인은 화산회토로써 토양중의 유기물이 불활성화 된 것이 많고, 점토함량이 적을뿐만 아니라 토양 입자가 커서 표면적이 작기 때문인 것으로 생각된다. EPA¹⁰⁾은 토양이 제조제를 흡착하는데 1차적으로 영향을 주는 것은 토양유기물, 점토함량, pH, 1·2차 광물 및 CEC이라고 하였으며, Stevenson등¹⁶⁾은 이러한 요인 중 토양유기물 함량이 제조제의 흡착을 지배한다고 하였다.

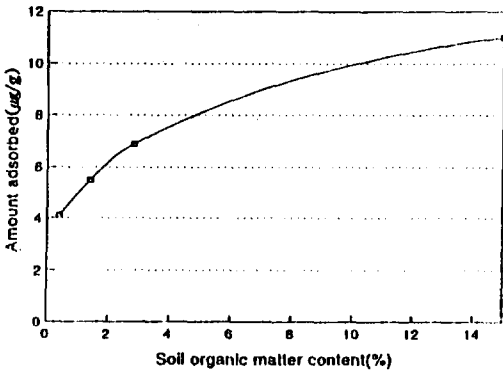


Fig. 4. Adsorption of quizalofop-ethyl with soil organic matter contents after 24 hours incubation at 25°C.

4. 온도의 변화

온도에 따른 quizalofop-ethyl의 토양 흡착을 조사하기 위하여 농도가 다른 quizalofop-ethyl(0.15, 0.3, 0.45, 0.6ppm) 용액을 토양에 처리하여 17, 25, 27°C에서 24시간 진탕시킨 후 quizalofop-ethyl 토양 흡착량은 같은 농도에서 온도가 높을수록 아주 완만하게 많아졌다. 제초제는 일반적으로 온도가 높아질수록 물에 대한 용해도 높아지므로 토양흡착량이 감소하는 것으로 알려져 있으나, butachlor의 경우와 같이 endothermic반응으로 인하여 온도가 높아짐에 따라 흡착이 증된다는 Sato¹⁷⁾의 보고에서와 같이 화합물의 종류에 따라 토양중 흡착은 상이한 반응을

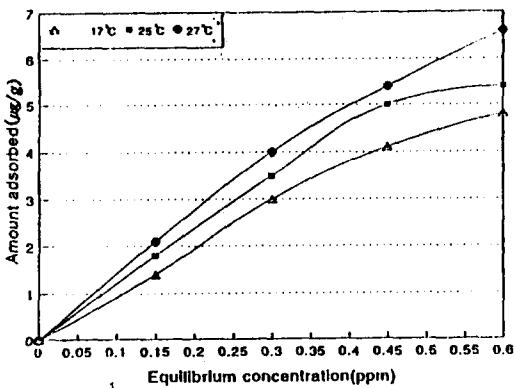


Fig. 5. Soil adsorption of quizalofop-ethyl in Yeongok series.

보이고 있는 것으로 보아 본 실험에 공시한 quizalofop-ethyl의 토양흡착은 butachlor의 경우와 같이 endothermic 반응에 의하여 온도의 상승에 따라 토양흡착이 증대된 것으로 사료된다.

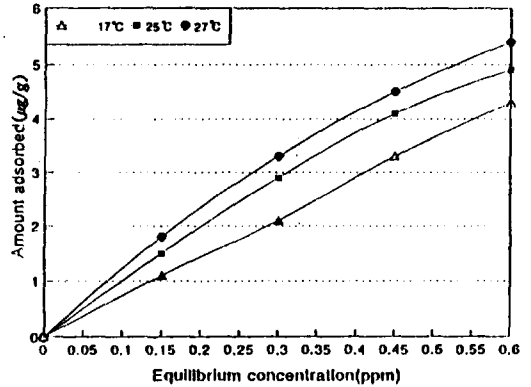


Fig. 6. Soil adsorption of quizalofop-ethyl in Namwon series.

要 約

화분과 잡초를 방제하기 위하여 사용되고 있는 quizalofop-ethyl의 토양흡착 양상을 구명하기 위하여 실험을 수행한 결과는 다음과 같다.

제초제 quizalofop-ethyl이 토양흡착 평형에 도달하는 시간은 24시간이었으며 흡착등은 곡선에서 plateau를 형성하지 않았을 뿐만 아니라 토양 유기물 함량이 많을수록 온도가 높을수록 흡착량은 증가하였다. Freundlich plot의 상관계수(r)값은 연곡통 0.998, 남원통 0.995이며 흡착상수(K)는 연곡통 4.710, 남원통 10.414였다.

參考文獻

1. Bailey G. W., White, J. L. and Rothberg, T. (1968). Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: role of pH and chemical character of adsorbate. Soil Sci. Sol. Soc. Am. proc., **32**: 222~234.

2. Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **60** : 309~316.
3. Carringer, R. D., Weber, J. B. and Moance, T. J. (1975). Adsorption-desorption of selected pesticides by organic matter and montmorillonite. *J. Agri. Food. Chem.*, **23** : 568~572.
4. Clementz, D. M. and Robbins, J. L. (1976). Adsorption of dodecylbenzenesulfonate on Na⁺-montmorillonite : Effect of salt impurities. *Soil Sci. Soc. Am.*, **40** : 663.
5. EPA(1982). Chemical Fate Test Guidelines., CG-1700.
6. Greenland D. J. (1965). Interaction between clays and organic compounds in soil, soils and fertilizers., **28** : 521~532.
7. Hance, 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** : 357~364.
8. Hayes, M. H. B. (1970). Adsorption of trizaine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry, *Res. Rev.*, **32** : 131~174.
9. 김균, 김용화 (1990). 제초제 butachlor의 토양흡착, *한국환경농학회지* **9**(2) : 105~111.
10. Loux M. M., Rex Lebl. A. (1989). Adsorption of clomazone on soil sediments clay. *Weed Sci.*, **37** : 440~444.
11. Parochetti, J. V. (1973). Soil organic matter effect on activity of acetanilides, CDAA and atrazine. *Weed Sci.*, **21** : 157~159.
12. Pennington, K. L., Harper, S. S. and Koskinen, W. C. (1991). Interaction of Herbicides with water-soluble soil organic matter. *Weed Sci.*, **39** : 67~672.
13. Peregoy, R. S., Kitchen, L. M., and Jordan, P. W. (1990). Moisture stress effects on the Adsorption, Translocation, and Metabolism of Haloxyfop in Johnsongrass (*Sorghum halepense*) and large carabgrass (*Digitaria sanguinalis*). *Weed Sci.*, **38** : 331~337.
14. Peter, C. J. and Weber, J. B. (1985). Adsorption and efficacy of trifluralin and butralin as influence by soil properties *weed Sci.*, **33** : 861~867.
15. Peter, C. J. and Weber, J. B. (1985). Adsorption. Mobility and efficacy of Alachlor and Metachlor as Influence by soil properties *weed Sci.*, **33** : 874~881.
16. Peter, C. J. and Weber, J. B. (1985). Adsorption. Mobility and efficacy of metribuzin as influenced by soil properties. *weed Sci.*, **33** : 868~873.
17. Sato, T., Kohnosu, S. and Hartwing, R. (1987). Adsorption of butachlor to soil. *J. Agri. Food Chem.*, **35** : 397~402.
18. Shea, P. J. and Weber, J. B. (1983). Fluridone adsorption on mineral clays, organic matter and modified Norfolk soil *Weed Sci.*, **31** : 528~532.
19. Stevenson, F. J. (1976). Organic matter reaction involving pesticides in soil. In Bowd and conjugated pesticide residues. ACS symposium series Monograph., P. P. : 29.
20. Walker, A., Cotterill, E. G. and Welch, S. J. (1989). Adsorption and degradation of chlor-sulfuron and metasulfuron-methyl in soil from different depts. *Weed Res.*, **29** : 281~287.
21. Weber, J. B. and Peter, C. J. (1982). Adsorption, bioactivity and Evaluation of soil Test for Alachlor, Acetochlor and Metolaclor. *Weed Sci.*, **30** : 14~20.
22. Weber, J. B. and Best, J. A. (1972). Activity and movement of 13Soil-applied herbicides as influenced by soil reaction. *proc. south weed Sci. Soc.*, **25** : 403~413.