

## 살균제 Fluazinam의 토양환경 중 흡·탈착, 용탈 및 분해양상

허 원 · 이석준 · 김장억\*

경북대학교 농과대학 농화학과

**초록** : 유기물 함량이 다른 두 종류의 토양을 선정하여 풍건한 조건, 유기물을 제거한 조건 및 유기물을 제거한 토양에 humic acid 또는 fulvic acid를 첨가한 세 가지 형태로 구분하여 살균제 fluazinam (3-chloro-N-(3-chloro-5-trifluoromethyl-2-pyridyl)- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-2,6-dinitro-*p*-toluidine)의 흡착, 탈착, 용탈 및 잔류량의 변화를 조사하였다. Fluazinam의 흡착양상은 Freundlich equation에 잘 부합되었다. 유기물을 제거한 토양에서 fluazinam의 흡착량 및 흡착강도는 유기물을 제거하지 않은 토양에 비하여 감소하였다. 유기물을 제거한 토양에 humic acid 또는 fulvic acid를 각각 2.0% 또는 0.5%되게 첨가한 경우, 흡착량은 fulvic acid를 첨가한 토양에서 높게 나타났다. 유기물을 제거한 토양에 흡착된 fluazinam의 탈착율은 증가하였다. Soil column시험에서 토양표면에 처리된 fluazinam은 유출수에 의하여 용탈되지 않았으며, 대부분이 표토층 (5 cm)에 존재하였고 표층 15 cm 이하로는 이동되지 않았다. 토양중 fluazinam의 잔류량변화는 유기물 함량이 적은 토양 보다는 많은 토양에서, 살균조건의 토양 보다는 비살균조건의 토양에서, 비담수토양 보다는 담수토양에서 빠르게 감소하였다.(1996년 11월 28일 접수, 1997년 2월 3일 수리)

### 서 론

병해충 및 잡초방제를 목적으로 환경중에 살포된 농약은 처리된 양의 상당량이 토양에 도달하게 된다. 결국 토양환경은 다양한 형태의 농약성분이 집적되어 분해, 흡착, 탈착 및 용탈 등이 이루어지는 중요한 부분이다. 그러므로 토양환경중에서 농약의 동태에 관한 연구는 농약의 약효는 물론이고 부차적인 영향(side-effect)을 파악하기 위해서도 중요한 과제라 생각된다.

토양환경중에서 농약의 이동은 토양용액에 의하여 유리된 상태로 토양수의 이동에 따라 토양공극을 통하여 확산 및 질량이동 과정을 거쳐서 이루어지거나, 입자상의 물질에 흡착된 상태에서 강우에 의하여 이동되기도 하는데 이러한 경로를 통하여 이동된 농약은 지표수 및 지하수로 유입되어 간혹 음용수에서 검출되는 경우도 있다.<sup>1,2)</sup> 토양환경중에서 농약의 흡착은 van der Waal's force, 수소결합, 이온교환, 배위자 교환, 공유결합 및 팽창형 점도광물의 결정격자 내 흡착과 같은 여러가지 작용을 통하여 이루어지며, 이러한 흡착특성은 농약 또는 토양의 물리화학적 특성에 따라 두가지 이상의 메카니즘이 동시에 작용하기도 한다.<sup>3,7)</sup> 토양중 농약의 흡착 및 탈착은 고체상과 농약분자간의 상호작용으로 인하여 발생하는 현상으로서, 농약의 화학구조 및 원자배향, 산도 및 알칼리도, 용해도, 전하의 분포, 극성의 정도 등 농약자체의 물리화학적 성질에 의하여 달라질 수 있다.<sup>8,11)</sup> 또한 양이온치환용량(CEC), pH, 유기물 및 점도광물의 함량, 미생물의 biomass 등과 같은 토양내의 여러가지 환경요인들의 지배를 받으며, 이와 같은 여러가지 환경요인들 중에서 토양중의 유기물 함량은 농약의 흡착량과 정의

상관관계가 있음이 보고되어 있다.<sup>12-13)</sup>

Dinitroaniline계 살균제인 fluazinam은 1988년에 개발되어 사과와 탄저병 및 배추의 뿌리마름병 방제에 사용되고 있는데, 약효 및 독성에 관한 연구는 많이 있으나 토양환경중에서의 동태에 관한 연구는 많지 않은 실정이다.

본 연구에서는 토양유기물의 중요한 구성성분인 humic acid 및 fulvic acid를 토양으로부터 분획하여 이들 유기물들이 fluazinam의 흡착 및 탈착에 미치는 영향을 평가하고, 토양중에서의 흡착, 탈착, 용탈 및 분해양상을 조사하여 토양환경중에서 살균제 fluazinam의 동태를 구명하고자 한다.

### 재료 및 방법

#### 공시약제

Fluazinam 표준품 (순도 94.5%)은 (주)한농으로부터 분양받았으며, 이 약제의 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. 표준품은 acetone을 용매로 하여 1,000 ppm의 stock solution을 조제하고, 냉동고 (-20°C)에 보관하면서 필요한 농도로 working solution을 조제하여 사용하였다.

#### 공시토양

토양시료는 유기물이 풍부한 안심지역의 토양 (이하 토양 I)과 경북대학교 농과대학 실습포장인 복현지역의 밭토양 (이하 토양 II)을 채취하여 음지에서 풍건한 다음 2 mm체를 통과시켜 공시토양으로 사용하였으며, 각 토양의 물리화학적 특성은 Table 2와 같다. 토양시료에서 유기물 분해는 공시토양 일정량에 6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 첨가하고 가열하여 유기물을 분해하였으며, 분해생성물이 fluazinam의 흡

찾는말 : fluazinam, humic acid, fulvic acid, Freundlich equation, 흡착, 탈착, 용탈, 잔류  
\*연락처

Table 1. Physico-chemical properties of fluazinam

Chemical structure:

$C_{13}H_4Cl_2F_6N_4O_4$   
Mol. wt. 465.1

Chemical name : 3-chloro-N-(3-chloro-5-trifluoromethyl-2-pyridyl)- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-2,6-dinitro-p-toluidine

Solubility : Water; 1.75 ppm, acetone; 900 g/L, methanol; 220 g/L.

Use : Protectant fungicide used as preventative treatment of grapes against *Botrytis cinerea*.

Toxicology : Acute oral LD<sub>50</sub> for rats: >5000 mg/kg.

Table 2. Physico-chemical properties of soils

Soil	Texture	Clay(%)	Silt(%)	Sand (%)	pH* (1:5)	O.M (%)	CEC (me/100g)
Soil I	Light clay	27.2	43.8	28.9	7.3	4.7	18.1
Soil II	Clay loam	24.2	43.1	32.7	5.1	2.6	17.0

\*Soil-water (w/v).

착에 미치는 영향을 고려하여 methanol과 증류수로 5회 세척하여 풍건한 후 시료로 사용하였다.

### Humic acid 및 fulvic acid의 분리

Humic acid 및 fulvic acid의 추출은 비교적 유기물이 풍부한 토양 I로부터 Tan의 방법<sup>14)</sup>에 준하여 분리하였다. 토양시료 100 g을 1 l의 진탕병에 넣고, 0.1 N NaOH용액 500 ml를 첨가하여 24시간 진탕한 후 하룻밤 방치하였다. 추출물은 15,000 g에서 20분간 원심분리하고 상징액에 진한 HCl용액을 가하여 pH 1.5로 조절하고 하룻밤 방치한 후 15,000 g에서 20분간 원심분리하여 humic acid (침전부) 및 fulvic acid (상징액)로 분획하였다. 각 분획물은 반투막을 사용하여 외부 증류수의 pH 변화가 나타나지 않을 때까지 투석시킨 후 동결건조하여 humic acid 및 fulvic acid로 사용하였다.

### 흡착시험

각 공시풍건토양, 공시토양에서 유기물을 제거한 토양, 유기물을 제거한 토양에 humic acid (2.0% 수준) 및 fulvic acid (0.5% 수준)가 첨가된 토양 4 g을 50 ml 원심분리관에 넣고, 10, 15, 20, 25 ppm 수준으로 조절된 fluazinam 표준용액 20 ml를 가하여 28±2°C의 암실에서 8시간 진탕한 후 15,000 g에서 20분간 원심분리를 행하였다. 흡착량은 Takenaka 등의 방법<sup>15)</sup>에 준하여 상징액중의 농약을 정량하고 첨가량과의 차이를 계산하여 흡착량으로 정하였다.

### 탈착시험

흡착시험에서 흡착평형에 도달시켜 흡착량을 조사한 후 상징액을 버리고 침전된 토양시료에 pH 11로 조정된 증류수 20 ml를 가하여 8시간 진탕한 후 원심분리하여 상징액중의 농약을 정량하였으며 탈착시험은 동일한 양으로 연속

2회 실시하였다. 흡착량을 기준으로 상징액중의 농도를 계산하여 탈착량으로 정하였다.

### 용탈시험

토양중에서 fluazinam의 용탈시험은 Donald 등의 방법<sup>16)</sup>에 준하여 길이가 5 cm이고 직경이 3 cm인 glass column 7개 (높이 35 cm)를 연결하고 column의 하부에는 여과지와 치즈포로 토양이 흘러내리지 않게 고정시킨 후 각각의 공시토양을 가법계 두드리면서 30 cm까지 충전하였으며, column 내부에 충전된 토양의 무게는 893 g이었다. 증류수 2 l를 용출시킨 후 100 ppm의 fluazinam 표준용액 2 ml를 토양표면에 고르게 분포시켜서 용매를 휘발하였다. 증류수를 1.4 ml/min. 속도로 3일간 용출시키면서 용출액을 100 ml씩 분취하여 용출액중의 fluazinam을 정량분석하였으며, soil column은 각 층위별로 토양시료를 취하여 잔류량을 분석하였다.

### 토양 중 fluazinam의 잔류량변화

토양환경 조건에 따른 fluazinam의 잔류량변화를 조사하기 위하여 각 공시토양을 Ozaki 등의 방법<sup>17)</sup>에 준하여 비살균 및 살균토양으로, Arita 및 Kuwatsuka의 방법<sup>18)</sup>에 준하여 비살균 담수토양의 세가지 조건으로 구분하였다. 비살균 토양은 각 공시토양 20 g을 100 ml Erlenmeyer flask에 넣고 최대용수량의 60%가 되도록 증류수를 가하여 28±2°C의 암실에서 14일간 前배양하였다. 살균토양은 前배양 기간중 3회에 걸쳐 121°C, 1.2 kg/cm<sup>2</sup>의 조건에서 고압증기 살균을 실시하였다. 비살균 담수토양은 각 공시토양에 60 ml의 증류수를 첨가하여 토양의 표면이 2 cm 정도 물에 잠기게하여 비담수토양과 동일한 조건에서 前배양하였다. 각각의 조건들로 조절된 토양시료들을 前배양한 후 fluazinam 표준용액을 6 ppm 수준으로 처리하였으며, 상기의 조건에서 60일간 배양하면서 경시적으로 fluazinam의 잔류량을 분석하였다.

### Fluazinam의 잔류분석법

Fluazinam을 처리한 공시토양 20 g에 acetone 50 ml를 가하여 진탕추출한 후 여과하여 분액여두에 옮겨 5% NaCl 200 ml를 가하고 n-hexane으로 3회 추출한 후 탈수 과정을 거쳐 소량으로 남은 때까지 감압농축하였다. 이 농축액은 Florisil 10 g이 충전된 glass column 상에서 120 ml의 dichloromethane으로 용출하여 감압농축하고 질소가스로 건조시킨 후 acetone에 재용해하여 일정량을 GLC-ECD (Hitachi 663-50)에 주입하여 fluazinam의 잔류량을 분석하였다. GLC-ECD의 분석조건은 3% OV-17로 충전된 glass column (2 m 길이, 2 mm 내경)을 사용하였으며, column oven temp. 230°C, injection port temp. 250°C, detector block temp. 270°C이었다. 위와 같은 조건에서 fluazinam의 retention time은 7.4분이었다. 흡착 및 용탈시험에서 나온 용액중에서 fluazinam의 잔류량은 n-hexane으로 직접 추출한 후 Florisil 정제과정을 거쳐 상기와 동일한 조

건에서 GLC-ECD로 정량분석하였다.

### 결과 및 고찰

#### 회수율

각 공시토양 및 상징액에서 본 분석법에 의한 fluazinam의 회수율을 조사하기 위하여 0.1 ppm 및 1.0 ppm의 농도로 표준용액을 첨가하여 회수율시험을 실시한 결과, 저농도 처리구에서 평균 97.2%, 고농도 처리구에서 평균 97.6%로 높은 회수율을 나타내었다.

#### 흡착

Slurry 방법에 의한 흡착시험에서 진탕시간은 흡착량에 영향을 주는 경우가 많기 때문에 가장 효율적인 진탕시간을 조사하고자 진탕시간에 따른 흡착량을 측정된 결과, 8시간의 진탕으로 평형농도에 도달하였으므로 본 시험에서는 흡착시간을 8시간으로 결정하였다.

Fluazinam-토양 현탁액을 진탕하여 평형농도에 도달시킨 후 원심분리하여 얻은 상징액 중의 fluazinam 농도와 흡착된 양간의 흡착등온시험 결과, 토양 I에서는 Table 3과 같이 토양 II에서는 Table 4와 같이 나타났다.

유기물을 제거하지 않은 풍건한 토양, 유기물을 제거한 토양 및 유기물을 제거한 토양에 humic acid 및 fulvic acid를 첨가한 토양에서, fluazinam의 처리농도가 10 ppm에서 25 ppm으로 증가함에 따라 흡착된 농약의 양도 증가하는 경향을 나타내었다. 각 공시토양에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 처리하여 유기물을 분해한 경우, 토양 I 및 토양 II에서 흡착량은 현저히 감소하였다. 또한 첨가된 fluazinam의 흡착된 양과 용액중의 양과의 비율을 나타내는 분배계수(Kd)도 유기물을 제거한 토양의 경우 2.87에서 13.11 정도의 범위를 나타내는데 비하여 유기물을 함유한 토양에서는 34.68에서 70.76 정도로 나타나 유기물을 함유한 토양에서 fluazinam의 흡착율이 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 Kd값은 평형농도가 높을수록 낮아지는 경향을 나타내는데 반하여 유기물을 제거한 토양에서는 높아지는 경향을 나타내었다. 이는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용하여 토양중의 유기물을 제거하는 과정에서 점토광물의 성질이 다소 변화되어 나타난 결과로도 생각되어 지나 이에 관하여서는 좀 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다. 유기물을 제거한 토양에서 Kd값은 평형농도가 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었으나, 유기물을 제거한 토양에 humic acid 또는 fulvic acid를 첨가한 경우에는 평형농도가 증가할수록 Kd값이 감소하는 경향을 나타내는 것으로 미루어 볼 때 fluazinam의 흡착은 점토광물 보다는 유기물에 의하여 더욱 지배받는 것으로 생각할 수 있다. 유기물을 제거한 토양 I 및 토양 II에 humic acid 또는 fulvic acid를 각각 2.0% 및 0.5% 수준으로 첨가하여 흡착시험을 실시한 결과, fluazinam의 흡착량은 유기물을 제거하지 않은 토양에서와 비슷하게 나타났다. 유기물 함량이 서로 다른 토양 I 및 토양 II에서 흡착량의 차이는 뚜렷이 나타나지 않았다. 이는 유기물의 구성성분의 차이 등 여러가지 요인

Table 3. Adsorption of fluazinam on Soil I

Soil conditions		Initial concentration (ppm)			
		10	15	20	25
Air-dried	x/m	46.70	69.00	92.25	113.10
	C	0.66	1.20	1.55	2.38
	Kd	70.76	57.50	59.52	47.52
Oxidized	x/m	27.40	49.30	69.45	90.50
	C	4.52	5.14	6.11	6.90
	Kd	6.06	9.59	11.37	13.11
Oxidized+fulvic acid (0.5%) <sup>a</sup>	x/m	45.15	68.15	90.30	111.40
	C	0.97	1.31	1.94	2.72
	Kd	46.55	52.25	46.55	40.96
Oxidized+humic acid (2.0%) <sup>b</sup>	x/m	46.05	68.65	91.20	112.30
	C	0.79	1.27	1.76	2.54
	Kd	58.29	54.06	51.82	44.21

x/m, amount adsorbed (µg/g-soil); C, fluazinam concentration in equilibrium solution (ppm); Kd, (x/m)/C. <sup>a</sup>Fulvic acid was added to oxidized soil (5 mg/g-soil). <sup>b</sup>Humic acid was added to oxidized soil (20 mg/g-soil).

Table 4. Adsorption of fluazinam on Soil II

Soil conditions		Initial concentration (ppm)			
		10	15	20	25
Air-dried	x/m	45.65	67.45	87.40	109.60
	C	0.87	1.51	2.52	3.08
	Kd	70.76	44.67	34.68	35.58
Oxidized	x/m	18.25	34.50	48.75	68.75
	C	6.35	8.10	10.25	11.25
	Kd	2.87	4.26	4.76	6.11
Oxidized+fulvic acid (0.5%) <sup>a</sup>	x/m	46.60	69.45	91.45	113.40
	C	0.68	1.11	1.71	2.32
	Kd	68.50	62.57	53.48	48.88
Oxidized+humic acid (2.0%) <sup>b</sup>	x/m	47.40	68.95	90.25	112.60
	C	0.52	1.21	1.95	2.48
	Kd	91.15	56.98	46.28	45.40

x/m, amount adsorbed (µg/g-soil); C, fluazinam concentration in equilibrium solution (ppm); Kd, (x/m)/C. <sup>a</sup>Fulvic acid was added to oxidized soil (5 mg/g-soil). <sup>b</sup>Humic acid was added to oxidized soil (20 mg/g-soil).

들이 복합적으로 작용하기 때문일 것으로 생각된다.

이러한 fluazinam의 흡착현상을 흡착평형농도와 흡착량과의 관계를 나타내는 흡착방정식중에서 흡착제에 대한 피흡착제의 일정한 분배를 나타내는 Freundlich equation에 적용시킨 결과, 토양 I 및 토양 II 모두에서 Freundlich equation ( $r=0.9916^{**}$ ,  $r=0.9936^{**}$ )에 잘 부합되는 것으로 나타나 fluazinam의 흡착양상은 본 시험의 농도구간에서는 복분자층을 이루어 흡착되는 것으로 사료된다.

실균제 fluazinam의 토양중 흡착양상에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 공시토양, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로서 유기물을 제거한 토양, 유기물을 제거한 토양에 0.5% fulvic acid 및 2.0% humic acid를 각각 첨가하여 흡착실험을 실시한 후 Freundlich equation에 적용하였을 경우 흡착양상은 Table 5와 같다.

Freundlich equation에서 흡착등온선의 절편 (intercept)

Table 5. Linear relationship and Freundlich adsorption isotherm constants for fluzinam adsorbed to soil

Soil samples	Linear relationship	Freundlich constant		Coefficient(r)	
		k	1/n		
Soil I	air-dried	Y=0.7100X+4.1424	62.9537	0.7100	0.9916*
	oxidized	Y=2.7090X-0.6757	0.5088	2.7090	0.9796*
	oxidized+fulvic acid (0.5%) <sup>a</sup>	Y=0.8507X+3.9084	49.8194	0.8507	0.9822*
	oxidized+humic acid (2.0%) <sup>b</sup>	Y=0.7750X+4.0325	56.4017	0.7750	0.9911*
Soil II	air-dried	Y=0.6601X+3.9167	50.2344	0.6601	0.9939*
	oxidized	Y=2.1888X-1.1135	0.3284	2.1888	0.9909*
	oxidized+fulvic acid (0.5%)	Y=0.7178X+4.1345	62.4584	0.7178	0.9985*
	oxidized+humic acid (2.0%)	Y=0.5355X=4.1806	65.4051	0.5355	0.9907*

Y=ln x/m, X=ln C. \*Significant at 5% level. <sup>a</sup>Fulvic acid was added to oxidized soil (5 mg/g-soil). <sup>b</sup>Humic acid was added to oxidized soil (20 mg/g-soil).

을 나타내는 k값은 1 ppm의 평형농도에서 흡착된 fluzinam의 양을 나타내는데, 유기물을 제거한 토양 I 및 토양 II에서 k값이 각각 0.51 및 0.33을 나타내는데 비하여 유기물을 함유한 토양에서 49.82에서 65.41 정도로 나타나 유기물을 함유한 토양에 fluzinam이 더욱 많이 흡착됨을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 phenoxyurea계 제초제, N-methylcarbamate계 살충제 및 parathion의 흡착시험 결과와 비슷한 경향을 나타내었다.<sup>18)</sup>

흡착등온곡선의 non-linearity의 정도를 나타내는 1/n값은 유기물을 제거한 토양 I 및 토양 II에서 2.71 및 2.19로 공히 1 이상으로 나타났으나, 유기물을 함유한 공시토양 및 유기물을 제거한 토양에 0.5% fulvic acid 및 2.0% humic acid를 각각 첨가한 토양의 경우 0.54에서 0.85 정도로 1 이하로 나타났다. 이러한 경향은 1/n값이 1 이상이면 점토광물에 의하여 농약의 흡착이 좌우되고, 1 이하이면 토양중의 유기물에 의하여 흡착이 좌우된다고 보고한 Hata 및 Nunoshige<sup>19)</sup>의 piperophos를 이용한 시험결과와 일치하는 것으로 나타났다. 토양으로부터 분획된 humic acid 또는 fulvic acid를 유기물을 제거한 공시토양에 각각 2.0% 또는 0.5% 수준으로 첨가한 경우 fluzinam의 흡착양상은 유기물의 종류나 처리량이 서로 다름에도 불구하고 흡착량은 차이가 나지 않는 것으로 보아 토양에서 분획된 두 종류의 유기물 중에서 fluzinam의 흡착력은 fulvic acid가 우수한 것으로 나타났다.

이상의 결과들을 종합하면 토양환경중으로 유입된 비이온성 농약인 fluzinam의 토양중 흡착양상은 점토광물 보다는 유기물이 더욱 지배적으로 흡착에 관여하며, 유기물의 소수성 영역과 흡착하는 소수성 결합 및 분자간의 인력에 의한 흡착인 van der Waal's 결합이 동시에 일어나는 것으로 사료된다.

**탈착**

각 공시토양 및 유기물을 제거한 토양에 fluzinam의 초기농도 15 ppm에서 흡착평형에 도달시킨 후 상정액을 제거하고 증류수 20 ml를 첨가하여 2회 연속 탈착시험을 실시한 결과는 Table 6과 같다.

토양에 흡착된 fluzinam의 탈착율은 유기물을 함유한

Table 6. Desorption of fluzinam adsorbed to soil

Soil samples	Desorption (%)		
	1st extraction	2nd extraction	
Soil I	air-dried	21.7	15.3
	oxidized	62.1	27.9
	oxidized+fulvic acid (0.5%) <sup>a</sup>	25.2	24.5
	oxidized+humic acid (2.0%) <sup>b</sup>	12.3	11.6
Soil II	air-dried	28.2	17.6
	oxidized	70.0	12.4
	oxidized+fulvic acid (0.5%)	30.7	27.8
	oxidized+humic acid (2.0%)	10.7	9.5

<sup>a</sup>Fulvic acid was added to oxidized soil (5 mg/g-soil). <sup>b</sup>Humic acid was added to oxidized soil (20 mg/g-soil).

토양 보다는 유기물을 제거한 토양에서 더욱 빠르게 나타났다. 2회에 걸친 탈착시험에서 탈착된 fluzinam의 총량은, 유기물을 제거하지 않은 토양 I에서 37.0% 및 토양 II에서 45.8%로 나타났으나, 유기물을 제거한 토양에서는 각각 90.0% 및 82.4%로 나타났다. 이는 유기물을 함유한 토양에서 흡착된 fluzinam의 흡착강도가 유기물을 제거한 토양에서 보다 높기 때문일 것으로 생각된다. 유기물을 제거한 토양 I 및 토양 II에 fulvic acid 0.5%를 첨가한 경우 fluzinam의 탈착율이 49.7% 및 58.5% 정도로 나타나 humic acid 2.0%를 첨가한 경우의 23.9% 및 20.2%에 비하여 2배 이상의 높은 탈착율을 나타내었다. 이러한 결과도 humic acid에 흡착된 fluzinam의 흡착강도가 fulvic acid와의 흡착강도에 비하여 높기 때문일 것으로 생각된다. 토양 I 및 토양 II에서 fluzinam의 흡·탈착 양상은 履歷현상(Hysteresis)을 나타내고 있는데 이는 결합잔류물이 유기물을 함유한 토양에서 더욱 강하게 결합되며 또한 흡착량도 많기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다.

**용탈**

Soil column을 이용한 용탈시험에서 토양의 표면에 처리된 fluzinam의 증류수에 의한 용탈현상은 Table 7과 같다. 유출수 3 l를 1.4 ml/min.로 조절하여 3일간 유출시킨 결과 토양표면에 처리된 fluzinam은 토양 I에서는 86%, 토양 II에서는 88% 정도가 표층 0~5 cm에 존재하였다. Soil

Table 7. Movement of fluazinam in soil column of Soil I and Soil II

Depth (cm)	Distribution of fluazinam (%)	
	Soils	
	Soil I	Soil II
0~5	85.5	88.3
5~10	2.4	4.8
10~15	0.3	0.8
15~20	N.D*	N.D
20~25	N.D	N.D
25~30	N.D	N.D
Leachate	N.D	N.D
Total	87.2	93.9

\*not detected

column의 15 cm까지 이동된 양은 토양 I 및 토양 II에서 각각 0.3% 및 0.8%로 극히 미미한 양이었으며, 그 이하로는 전혀 용탈되지 않아 100 ml씩 분취한 용출수에서도 검출되지 않았다. 이러한 soil column 시험에서 토양표면에 처리된 fluazinam의 0.3% 및 0.8% 정도가 10~15 cm층으로 이동한 것으로 보이지만, 이는 2l의 증류수로 soil column을 포화시키는 과정에서 수용성 유기물이 일부 감소되었고, 또한 fluazinam이 토양과의 흡착평형에 도달하는데 8시간의 진탕이 필요하므로 표면에 처리된 fluazinam의 일부가 흡착되기 전에 토양하부로 이동하였기 때문에 15 cm 중에도 극히 일부가 존재하는 것으로 생각된다. 이러한 결과들을 종합하면 토양환경중으로 유입된 fluazinam은 표토층에서 유기물과 강하게 결합되어 존재하기 때문에 강우 등에 의하여 용탈되어 지하수를 오염시킬 가능성은 낮을 것으로 생각된다.

토양 중 fluazinam의 잔류량변화

토양 I 및 토양 II의 조건을 살균, 비살균 및 담수상태로 조절하여 경시변화에 따른 fluazinam의 잔류량을 조사한 결과는 Fig. 1 및 2와 같다. 비살균 조건의 토양 I에서 fluazinam의 반감기는 14일로서 토양 II의 34일과 비교하여 상당히 빠른 속도로 감소되었다. 이러한 결과는 토양 I의 유기물함량이 토양 II보다 높아 유기물을 에너지원으로 이용하는 미생물의 생육이 활발하여 감소속도가 촉진되었고, 또한 유기물에 강하게 흡착되어 추출되지 않은 결합잔류량도 더 많기 때문일 것으로 생각된다.

미생물의 영향을 배제시키기 위하여 살균된 토양에서 fluazinam의 감소속도는 토양 I에서는 반감기가 33일, 토양 II에서는 59일로 비살균토양에 비해서는 느리게 나타났다. 이러한 결과는 fluazinam의 분해에 많은 영향을 미치는 미생물이 존재하지 않기 때문으로 생각되며, 토양중의 유기물이 농약의 분해속도에 영향을 미치는 미생물의 기질로 이용된다는 Kuwatsuka 및 Katayama<sup>22)</sup>의 연구결과와도 같은 맥락으로 해석할 수 있겠다.

증류수로 표층 2 cm 정도의 혐기적상태로 조절한 담수조건의 토양 I 및 토양 II에서 fluazinam의 반감기는 공히 10일로 비살균조건의 토양에 비하여 빠르게 나타났다. 두 종류의 토양에서 공히 비살균 담수조건에서 fluazinam의

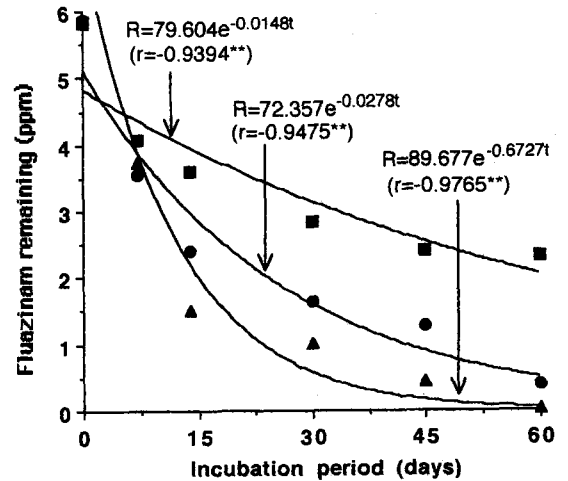


Fig. 1. Degradation of fluazinam in Soil I under different conditions. ●—●, non-sterilized soil; ■—■, sterilized soil; ▲—▲, flooded soil. \*\*Significant at 1% probability.

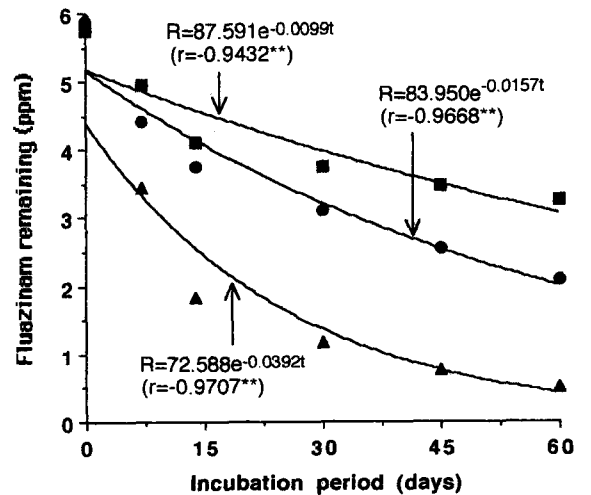


Fig. 2. Degradation of fluazinam in Soil II under different conditions. ●—●, non-sterilized soil, ■—■, sterilized soil, ▲—▲, flooded soil. \*\*Significant at 1% probability.

감소속도가 빠르게 나타나는 것으로 보아 호기성균 보다는 혐기성균에 의한 분해가 빠른 것으로 생각되며, 담수상태에서 N-dealkylation 및 nitro기의 환원<sup>23,24)</sup>과 같은 화학적 분해도 관여하는 것으로 생각된다.

참고 문헌

1. Staiger, L. E. and G. B. Quistad (1983) Degradation and movement of fluvalinate in soil. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 559-603.
2. Itoh, K. (1990) Degradation of organophosphorous insecticide salithion in soil. *J. Pesticide Sci.*, **15**, 561-566.
3. Bailey, G. W. and J. L. White (1970) Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soils. *Residue Rev.*, **32**, 29-92.
4. Bollag, J. M., S. Y. Lin and R. D. Minard (1980) Cross-coupling of phenolic humus constituents and 2,4-di-

- chlorophenol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 52-56.
5. Chiou, C. T., R. J. Peters and V. H. Freed (1979) A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, **206**, 831-832.
  6. Knight, B. A. G. and T. E. Tomlinson (1967) The interaction of paraquat (1,1'-dimethyl-4,4'-dipyridylium dichloride) with mineral soil. *J. Soil Sci.*, **18**, 233-243.
  7. Mingelgrin, U. and Z. Gerstl (1983) Reevaluation of partition as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils. *J. Environ. Qual.*, **12**, 1-11.
  8. Khan, S. U. (1974) Adsorption of bipyridylium herbicides by humic acid. *J. Environ. Qual.*, **3**, 202-206.
  9. Senesi, N. and C. Testini (1980) Adsorption of some nitrogenated herbicides by soil humic acid. *Soil Sci.*, **130**, 314-320.
  10. Shea, P. J. (1986) Chlorsulfuron dissociation and adsorption on selected adsorbents and soils. *Weed Sci.*, **34**, 474-478.
  11. Weber, J. B., P. J. Shea and S. B. Weed (1986) Fluridone retention and release in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 582-588.
  12. Wu, T. C., Y. S. Wang and Y. L. Chen (1989) Movement, adsorption and desorption of the herbicides isouron in soil. *J. Pesticide Sci.*, **14**, 437-442.
  13. Arita, H. and S. Kuwatsuka (1991) Relationship between the degradation rate of the herbicide pyrazoxyfen and soil properties. *J. Pesticide Sci.*, **16**, 71-76.
  14. Tan, K. H. (1977) Infrared spectra of humic acids and fulvic acids, containing silica, metal ions and hygroscopic moisture. *Soil Sci.*, **123**, 235-240.
  15. Takenaka, M., S. Sakai, H. Nishida, S. Kimura and H. Hase (1991) Degradation and adsorption of a seed fungicide pefurazoate in paddy soil. *J. Pesticide Sci.*, **16**, 631-639.
  16. Donald, D. K., B. A. Russel, S. Helling and A. J. Kayser (1981) Movement of cypermethrin, decamethrin, permethrin and their degradation products in soil. *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 239-245.
  17. Ozaki, M., Y. Tanaka and S. Kuwatsuka (1986) Degradation of isouron in soil. *J. Pesticide Sci.*, **11**, 223-229.
  18. Kim, J. E. and J. U. Hong (1985) The adsorption of N-methylcarbamate insecticides on soil. *Korea Agric. Chem. Soc.*, **28**, 124-140.
  19. Hata, Y. and T. Nunoshige (1982) Adsorption and desorption of piperophos by soil. *J. Pesticides Sci.*, **7**, 155.
  20. Kan, A. T. and M. B. Tomson (1990) Ground water transport of hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **9**, 253-263.
  21. Barriuso, E., U. Baer and R. Calvet (1992) Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine and carbetamide by soils. *J. Environ. Qual.*, **21**, 359-367.
  22. Kuwatsuka, S. and A. Katayama (1993) Chemical and microbial degradation of atrazine in Japanese and Thai soils. *J. Pesticide Sci.*, **18**, 77-83.
  23. Pal, S., P. N. Moza and A. Kettrup (1991) Photochemistry of pendimethalin. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 797-800.
  24. Barua, A. S., J. Saha, S. Chaudhuri, A. Chowdhury and N. Adityachaudhuri (1990) Degradation of pendimethaline by soil fungi. *Pestic. Sci.*, **29**, 419-425.

---

#### Adsorption-Desorption, Leaching, and Degradation Pattern of Fungicide Fluazinam in the Soil Environment

Won Hu, Seog June Lee and Jang-Eok Kim\* (*Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea*)

**Abstract :** This study was conducted to evaluate the adsorption, desorption, leaching and degradation pattern of fungicide fluazinam in the soil environment under the laboratory conditions. The mode of isothermal adsorption of fluazinam in soil was coincident with the Freundlich equation. The adsorption amount of fluazinam was much higher on soils containing organic matter than on soils oxidized with hydrogen peroxide. The presence of organic matter, humic acid or fulvic acid, increased the adsorption amount of fluazinam on soils. The Freundlich constant K was much higher in soil added with humic acid than in soil added with fulvic acid. The desorption ratio of fluazinam adsorbed to soil was increased by removal of organic matter. In leaching experiment using soil column, the fluazinam applied on the soil surface was not moved down to the bottom of soil and was not detected in leachate water. The degradation of fluazinam was faster in Soil I with rich organic matter than Soil II with poor organic matter, in non-sterilized soil than sterilized soil, and in flooded soil than unflooded soil.

**Key words :** fluazinam, humic acid, fulvic acid, Freundlich equation, adsorption, desorption, leaching, degradation pattern.

\*Corresponding author