

방출조절형 dicamba 입제의 용탈, 토양잔류 및 휘산

오경석* · 오병렬 · 박승순 · 진용덕 · 이재구¹

농업과학기술원 작물보호부 농약개발과
¹충북대학교 농과대학 농화학과

요약 : Dicamba의 부작용을 최소화하고, 약효지속효과를 증진하며, 유효성분의 용출속도를 조절할 수 있는 전분을 중합 매체로 한 방출조절형 dicamba 입제를 제조하여 기존의 dicamba 액제와 용탈, 토양잔류 및 휘산을 비교하였다. 이들 방출조절형 dicamba 입제는 dicamba 액제에 비하여 약 50% 이상 용탈이 감소되었으며, 토양잔류는 양토에 처리된 dicamba 입제의 토양중 반감기가 50 ~ 51일이었으며, 사양토에 처리하였을 때는 50 ~ 58일이었다. 한편 양토 및 사양토에 처리된 dicamba 액제는 각각 24일과 22일이었다. 또한 dicamba의 휘산성은 방출조절형 dicamba 입제가 dicamba 액제에 비하여 약 10배의 휘산억제효과가 있었다.

Key words : dicamba, controlled release formulations, leaching, soil residue, volatilization.

서 론

Dicamba (3,6-dichloro-*o*-anistic acid)는 1961년에 미국 Velsicol Chemical사에서 개발하고 미국 Sandoz사에서 생산하고 있는 auxin형태의 arenecarboxylic acid계통인 선택성 hormone 이행형 제초제 (Tomlin, 1994)로서 우리나라에서는 1984년부터 잔디, 화분과 목초 및 비농경지에서 클로버 등 광엽잡초와 잡목 (아카시아 등) 제거에 dicamba 액제가 사용되고 있다 (농약공업협회, 1992). 이 dicamba는 액제로 제조할 때 여러 가지 염의 형태로 사용되는 것이 일반적이며, 염형태의 dicamba는 물에 대한 용해도가 크므로 토중에 유입되거나 지하수중으로 용탈의 가능성을 내포하고 있는 화합물이다. 이 dicamba는 토양중으로 소실될 때 사양토보다 점토질양토에서 더욱 크며, 토양온도가 증가할수록 분해가 빠르고, 16일간 태양에 노출된 dicamba 수용액 (aqueous solution)은 오이종자의 생육을 억제시킨다고 하였다 (Hahn 등, 1968). 수중 dicamba 잔류물의 소실과 약해실험에서 dicamba는 살균되지 않은 조건과 광이 존재하는 조건에서 빠른 분해를 하며, 이러한 결과는 미생물균락의 영향때문이라고 하였다. 또한 하절기에 연못 표면적당 dicamba 4.4 kg/ha의 농도로 처리하였을 경우에 매일 1.3 ppm씩 소실되며, dicamba에 대한 작물종자의 상대적인 내성은 수수>목화>오이 순이었다고 하였다 (Scifres 등, 1973).

한편 dicamba는 제초제중에서 가장 높은 잠재적 상대 용탈지수 (Relative Leaching Potential Index, RLPI)를 가지고 있지만, dicamba의 짧은 반감기 및 상대적으로 낮은 농도처리 등의 요인에 따라 지하수 오염과 관련하여 건강위험수준이 낮게 나타난다고 하였다 (Franklin 등, 1994). Dicamba 등 3종의 제초제에 대해 토양 column을 이용하여 제초제의 이동성에 관하여 실험한 결과 이동성은 흡착과 상호관계가 있으며, 흡착에 중요한 요인은 토양 유기물함량이었으며, 점토함량과는 관계가 없다고 하였다. 또한 토양 10 cm까지 농약이 용탈되는데 필요한 강우량의 추정치 산출 연구에서 dicamba는 picloram이나 2,4-D보다 더욱 적은 강우량이 필요하기 때문에 이들 제초제보다 이동성이 크다고 하였다 (Grover, 1977). 5년간 경작지 및 비경작지에서 용탈과 유거에 의한 dicamba의 손실을 평가하였을 때 용탈은 경작지보다 비경작지에서 많이 일어났으며, dicamba 잔류물은 처리후에 6개월간 두 경작지의 용탈수중에서 검출되었다고 하였다 (Hall 등, 1994). 유거수에 의한 dicamba의 손실 연구에서 3%와 8%의 경사지에서 지점 (10 x 10 ft)당 177 l의 물을 처리하고 24시간후에 유거된 dicamba를 분석한 결과 1.60~4.81 $\mu\text{g/ml}$ 가 검출되었다고 하였다 (Trichell 등, 1968).

따라서 본 연구는 dicamba가 작물생산과 작물보호차원에서 사용된 후 농약 본래의 목적을 달성한 뒤 토양중에 유입 또는 용탈되어 지하수 오염 가능성을 야기하고 있기 때문에 이 농약의 방출을 조절함으로써 dicamba의 토중 유입과 용탈을 억제하는 기술개발을 하기 위하여 수행하였다.

* 연락저자

재료 및 방법

공시화합물

본 실험에 사용된 dicamba (순도 88.0%)는 정보화학주식회사로부터 분양받았으며, 대조약제로 사용된 dicamba 액제는 dimethylamine 염의 형태로 제조된 제품을 시중에서 구입하여 사용하였다.

공시토양

Dicamba의 용탈실험에 사용된 토양은 경기도 화성군 태안읍 기산리 경기도 농촌 진흥원내 소재 밭토양 (토양 A; 사양토)이었으며, 토양잔류실험에 사용된 토양은 경기도 수원시 권선구 금곡동 소재 밭토양 (토양 B; 양토)과 경기도 고양시 덕은동 정보화학공업(주)내 소재 밭토양 (토양 C; 사양토)을 사용하였다. 이들 3가지 밭토양은 채취하여 음건시킨 다음 2 mm체로 통과시켜 공시토양으로 사용하였으며, 이들 토양의 물리화학적 성질은 표 1에서 보는 바와 같다.

제제방법

본 실험에 사용된 방출조절형 4% dicamba 입제는 전분의 특성에 따라 입상화법으로 2종의 시제품을 제조하여 사용하였다. DG-1은 호화전분인 Miragel 463 (美國 A. E. Staley社) 9.6 g을 beaker에 취한 다음 dicamba 원제 0.4571 g을 isopropyl alcohol 2 ml에 녹여 증류수 2.5 ml에 섞은 후 상기 호화전분에 첨가한 다음 빠르게 혼합하여 제조하였다. 또한 DG-2는 옥수수 전분 (풍진화학공업주식회사) 45 g을 beaker에 취하여 dicamba 2.2 g을 isopropyl alcohol 15 ml에 녹인 후 옥수수 전분에 붓고 고르게 섞었다. 이 전분에 NaOH 6 g을 증류수 25 ml에 용해시킨 용액을 넣고 빠르게 철저히 혼합하여 제조하였다. 또한 제조된 2종류의 방출조절형 dicamba 입제는 사각बाट드에 고르게 분산시킨 다음 이를 1일간 통풍건조한 후 10~40 mesh 크기의 입제를 선별하여 본 실험에 사용하였다.

토양중 용탈

용탈실험은 이 등 (1993) 및 Brumhard 등 (1987)의 방법에 준하여 실시하였다.

2 mm체로 통과시킨 토양을 stopcork가 부착된 토양 column (5 cm ID × 40 cm H)에 진동시키며 35 cm (토양 약 670 g)까지 충전한 후 증류수로 부하관수하여 토양 column을 포화시켰다. 이 column에 dicamba 표준품, DG-1, DG-2 및 dicamba 액제를 각각 유효성분의 10 ppm(토양 10 cm 깊이의 무게 (260 g)에 대해 산출)수준으로 처리한 다음 수원지역 4, 5, 6월의 27년(1964~1990)간 평균강우량인 281.6 mm에 해당하는 모조강우량 552.6 ml를 4주에 걸쳐 관수하여 용탈시켰다. 한편 용탈기간중의 주위온도는 20±2℃이었으며, 용탈수에 잔존하는 dicamba의 분석은 매주에 시료를 채취하여 분석하였다. 시료를 구분하기 위하여 1주차 용탈수를 fraction I, 2주차 용탈수를 fraction II, 3주차 용탈수를 fraction III, 4주차 용탈수를 fraction IV로 구분하였다. 또한 용탈실험 후의 토양 column내 토양은 5 cm 간격으로 절단한 다음 음건하여 토층별 dicamba 분포량 분석에 사용하였다.

한편 토층분석은 용탈실험을 마친 후 토양 column내의 토양을 5 cm 간격으로 절단한 다음 음건하였으며, sea sand 층과 glass wool에 남아 있는 dicamba는 증류수 30 ml를 넣고 초음파 추출하여 30~35 cm층과 합하였다. 이때 토양분석은 Smith 등 (1973)의 방법에 준하여 실시하였다. 토양 30 g을 취하여 Erlenmeyer flask에 넣고 0.1N CaCl₂ 120 ml를 부가한 다음 30분간 진탕시켰다. 진탕 후 Büchner funnel을 이용하여 감압여과를 하였으며, 이때 토양 cake는 상기 추출액 25 ml로 세척하여 합하였다. 이 추출액 50 ml를 취하여 250 ml separatory funnel에 옮기고 6N HCl로 산성화시킨 다음 ethyl ether 30 ml를 넣고 1분간 세게 진탕분배하였다. 추출액 전량을 rotary evaporator를 이용하여 추출액이 5 ml 남을 때 까지 감압 농축한 후 methylation 하여 GC (HP 5890 Series II

Table 1. Physico-chemical properties of soil

Soil	pH (H ₂ O,1:5)	Organic Matter(%)	EC (ds/m)	P ₂ O ₅ (ppm)	C.E.C. (cmol/kg)				Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Texture
					Ca ⁺⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺				
A	5.48	2.2	0.30	508	4.3	0.47	0.8	0.1	62.6	25.1	12.3	SL
B	4.69	1.9	0.40	368	3.2	0.68	0.8	0.1	33.4	44.4	22.2	L
C	5.50	3.4	0.20	65	4.4	0.53	1.2	0.2	73.2	17.9	8.9	SL

Plus)로 분석하였다. GC/ECD의 분석조건은 column은 SE 30 (2 mm ID × 2 m L), detector는 electron capture detector (⁶³Ni), 온도는 injector 250℃, column 200℃, detector 290℃, carrier gas (N₂)의 유속은 40 ml/min이었다.

또한 4주에 걸쳐 수거한 용탈수 분석은 Smith 등 (1973)의 방법을 변형하여 실시하였다. 용탈수 전량을 250 ml separatory funnel에 넣고 6N HCl로 산성화 (pH 2~3)시킨 다음 ethyl ether 30 ml를 부가하고 1분간 세게 진탕분배한 후 이후 조작은 상기방법과 동일하였다.

Dicamba 입제 및 액제의 토양잔류

토양잔류실험은 4 m² (2 × 2 m)의 시험구에 DG-1과 DG-2 (살포량 : 5 kg/10a) 및 반벨액제 (살포량 : 200 ml/10a)를 각각 1회 처리하였다. 토양시료는 토양 core (5 cm ID × 10 cm H)를 이용하여 시료를 채취하였으며, 시료채취 후 각 토양층의 잔류량분석은 각 토양 30 g을 취하여 Erlenmeyer flask에 넣고 Miragel 463을 사용하여 제조한 DG-1은 500 ppm α-amylase 용액 50 ml를 넣고 1시간 동안 전분을 가수분해시킨 후 0.1N CaCl₂ 70ml를 부가하였으며, 옥수수 전분과 NaOH를 사용하여 제조한 DG-2는 CH₃CN : 0.1M KH₂PO₄ (1:1, v/v) 혼합용액 50 ml를 넣고 초음파 추출하였다. 추출 후 각각에 0.1N CaCl₂ 70 ml를 부가한 다음 진탕기상에서 30분간 진탕시켰으며, 진탕 후의 실험 방법은 용탈실험과 동일하게 수행하였다.

입제 및 액제로부터 dicamba의 휘산

Dicamba 휘산은 그림 1에서 보는 바와 같이 특수하게 제작한 장치를 이용하였다. 유효성분함량 400 mg을 기준으로 하여 각각의 제품을 aluminium 접시에 처리한 후 음이온교환수지 (Anion-exchange resin, Amberlite IRA-400, Cl-form, 20~50 mesh, Fluka, Germany) 약 5 g이 충전된 glass column에 vacuum pump를 이용하여 공기를 분당 30 ml씩 흡입하면서 5일간 휘산된 dicamba 유효성분을 수지에 흡착시켜 포집하였다. 수지에 흡착된 dicamba의 분석은 수지를 25 ml용 마개달린 Erlenmeyer flask에 넣고 acetone 10 ml를 부가한 다음 20분간 초음파 추출하여 질소가스로 농축한 후 CH₃CN : 0.1M KH₂PO₄ (1:1, v/v) 혼합액으로 희석하여 HPLC (Waters)로 분석하였다. HPLC 분석조건은 column은 μ Bondapak C18 (10 μm, 3.9 mm x 30 cm), detector는 UV detector, 파장은 280 nm, eluent는 CH₃CN : 0.1M KH₂PO₄ (1:1, v/v), 유속은 2

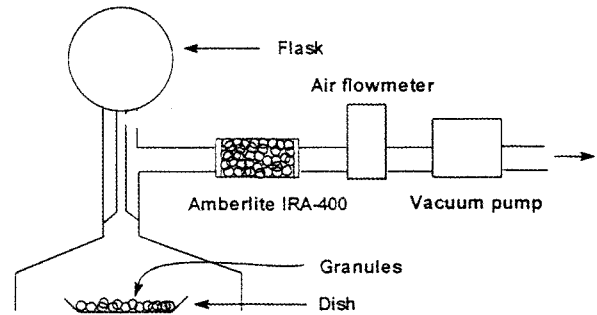


Fig. 1. Apparatus for the volatilization experiment.

ml/min이었다.

결과 및 고찰

토양중 용탈

Dicamba의 용탈에 의한 지하수오염 가능성 및 토양층 위별 dicamba 잔류물의 분포를 구명하기 위하여 양토 (토양 B)를 충전시킨 각 토양 column에 dicamba standard, Miragel 463을 사용하여 제조한 DG-1, 옥수수 전분과 NaOH를 사용하여 제조한 DG-2 및 dicamba 액제를 각각 처리하여 4주간 용탈실험을 수행한 결과는 표 2와 같다.

용탈실험 후 토양깊이별 dicamba 분포를 살펴 보면 dicamba 표준품 및 dicamba 액제의 처리구에서는 0-5 cm에 분포된 유효성분의 양은 처리약량에 대해 각각 0.37% 및 0.97%이었으며, 5-10 cm에는 0.41%~0.48%, 10-15 cm에는 0.37%~0.40%, 15-20 cm에는 0.62%~0.67%, 20-25 cm에는 0.64%~1.22%, 25-30 cm에는 1.79%~2.10%, 30-35 cm에는 2.10%~2.44%가 각각 남아 있었다. 그리고 DG-1 및 DG-2 처리구에서는 0-5 cm에 분포된 dicamba는 처리약량의 10.50%~14.06%로 많은 양이 입체로부터 용출이 이루어지지 않아서 토양층위에 많이 분포된 것으로 보여 진다.

또한 이들 2종의 입제 처리구에서 5-10 cm에 분포된 유효성분의 양은 5.05%~5.48%가 남아 있었으며, 10 cm에서 25 cm까지의 dicamba 분포 양은 약 3%의 수준에서 약 2%정도로 서서히 줄어들었으며, 다시 25 cm에서 35 cm까지는 약 5%~6%에서 약 11%~14%까지 증가되는 경향을 보였다.

한편 4주간에 걸쳐 수거한 용탈수를 분석한 결과 dicamba 표준품 처리구에서는 용탈되어 fraction I에 존재하는 유효성분량은 처리약량에 대해 0.1%이었고, fraction II, III 및 IV는 각각 7.97%, 23.47% 및 38.55%가 포함되

Table 2. Leaching behaviour of dicamba from several formulations in the soil column

Formulation code	Distribution of A. I. (%) in										
	Soil segment from top (cm)							Percolate ^{a)}			
	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35	F-I	F-II	F-III	F-IV
Dicamba Standard	0.37	0.41	0.37	0.62	0.64	1.79	2.44	0.10	7.97	23.47	38.55
DG-1	10.64	5.48	3.60	1.17	1.64	5.44	12.75	ND ^{b)}	0.34	6.89	26.32
DG-2	10.50	5.51	3.66	1.33	1.78	6.00	13.19	ND	0.71	11.33	19.69
Dicamba SL	0.97	0.48	0.40	0.67	1.22	2.10	2.10	0.60	1.85	40.71	25.80

^{a)} F-I, F-II, F-III, and F-IV : Leachates collected in 1st, 2nd, 3rd, and 4th week, respectively.
^{b)} ND : Not detected.

어 있었다. 이것은 전체적으로 볼 때 총 처리량의 70.09%가 용탈되었음을 의미하는데 dicamba는 물에 대한 용해도 (6.5 g/l, 25℃)가 크고 (Tomlin 등, 1994), 토양에 흡착되지 않으므로 (Burnside 등, 1965) 토양 column에 처리한 acid form의 dicamba가 토양 column중에서 쉽게 이동되었음을 시사하고 있다. 또한 dicamba 액제의 처리구에서도 dicamba 표준품 처리구와 마찬가지로 fraction I에서 0.6%, fraction II에서 1.85%, fraction III에서 40.71%, 그리고 fraction IV에서 25.80%가 용탈되어 총 처리량의 68.96%가 용탈되었다. 이는 dicamba dimethylamine salt 형태의 원제를 사용하여 제제된 dicamba 액제중 dimethylamine salt가 신속하게 acid form으로 변하여 빠르게 용탈된 것으로 추정되었다.

방출조절형 입제로 제조된 DG-1 및 DG-2는 2종의 입제 처리구는 모두 fraction I에서 dicamba가 검출되지 않았으며, fraction II에서는 DG-1과 DG-2가 각각 0.34%와 0.71%가 검출되었다. Fraction III 및 fraction IV에서는 각각 fraction III에서 6.89%~11.33% 그리고 fraction IV에서 19.69%~26.63%가 용탈되었다. 이 결과로 미루어 볼 때 dicamba 입제는 액제에 비하여 약 50%의 용탈 지연효과를 확인할 수 있었다. 또한 방출조절형 dicamba 입제는 Hahn 등 (1968)이 보고한 결과에서 dicamba의 토양중 소실은 사양토보다 점토질 양토에서 더욱 크다는 결과와 비교하여 토양의 토성에 따른 용탈성을 예측해 볼 때, 본 실험에서 사용한 토양은 사양토를 선택하여 실험을 수행하였으므로 dicamba의 용탈성은 점토질 양토에서 더욱 클 것으로 예측된다. 그리고 지하수오염 문제와 관련하여 볼 때, 농약의 용탈성은 토양교질의 종류, 강우강도 및 양, 광량, 농약의 반감기, 농약처리시 살포농도 그리고 토양미

생물상의 변화 등 여러가지 복합요인이 작용되고, 또한 Franklin 등 (1994)이 여러 제초제중 dicamba는 잠재적 용탈지수에서 가장 높더라도 dicamba의 짧은 반감기 및 상대적으로 낮은 농도로 살포되기 때문에 지하수오염과 관련하여 건강위험수준이 매우 낮게 나타난다고 보고함에 따라 많은 양의 dicamba가 용탈되었어도 지하수오염을 시킨다고 단적으로 말하긴 어렵다.

Dicamba 입제 및 액제의 토양잔류

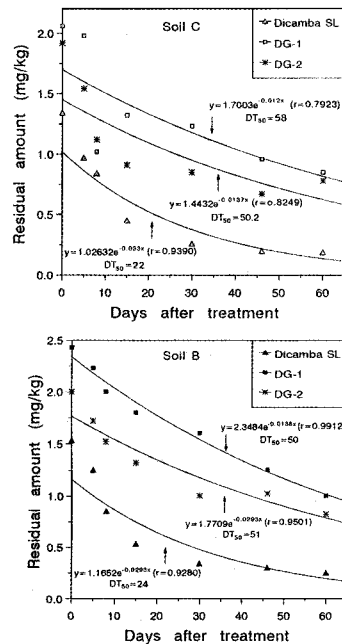


Fig. 2. The sequential dissipation of dicamba from the controlled release granular formulations and the soluble concentrate in soil B and C.

포장에 살포된 제제별 dicamba의 반감기는 그림 2, 3에서 보는 바와 같이 양토 (토양 B)와 사양토 (토양 C)에서 Miragel 463을 사용하여 제제한 DG-1이 각각 50일과 58일 이었으며, 옥수수 전분과 NaOH를 사용하여 제제한 DG-2는 51일과 50일 이었다. 그리고 dicamba 액제는 각각 24일과 22일 이었다. 따라서 dicamba의 잔류는 본 실험에 사용된 토양간에는 큰 차이가 없었으나, 토양 C에서 분해율이 약간 빨랐다. 이것은 토양 B보다 토양 C에서 토양유기물이 많기 때문에 토양 C중의 토양미생물 활력이 왕성하여 토양 B보다 토양 C에서 분해가 빨라진 것으로 보인다.

Dicamba의 휘산

Dicamba의 휘산성을 확인하기 위하여 방출조절형 입제 및 dicamba 액제를 유효성분 기준으로 각각 400 mg씩 처리하고 휘산된 dicamba를 5일간 음이온교환수지에 흡착시킨 다음 분석한 결과는 그림 4와 같다. Dicamba 액제의 경우 총 처리량의 0.1%에 해당하는 0.37 mg이 휘산되었고, Miragel 463을 사용하여 제제한 DG-1은 0.049 mg, 옥수수 전분과 NaOH를 사용하여 제제한 DG-2는 0.019 mg으로 가장 적게 휘산되었다. 따라서 전분을 중합매체로 사용된 입제는 dicamba가 matrix내로 incorporation 하였기 때문에 휘산이 억제된 것으로 추측되었으며, 이들 입제들은 dicamba 액제에 비하여 약 10배 가량의 휘산억제효과를 보였다.

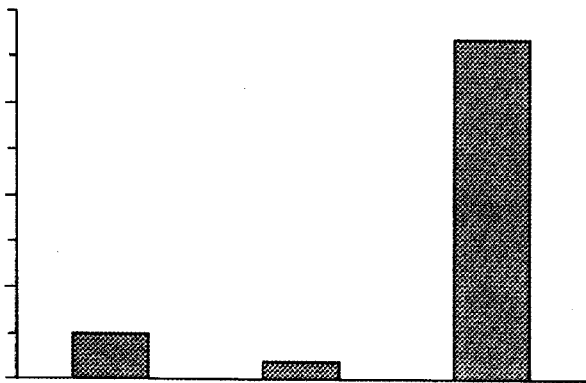


Fig. 3. Volatilization of dicamba from the controlled release granular formulations and dicamba soluble concentrate for 5 days.

인 용 문 헌

Brumhard, L. M., F. Fuhr, and W. Mittelstaedt (1987) Leaching behaviour of aged pesticides : Standardized soil column experiments with ¹⁴C-metamitron and ¹⁴C-methabenzthiazuron, Weeds 585~592.

Burnside, O. C. and T. L. Lavy (1965) Dissipation of dicamba, Weeds 211~214.

Franklin, R. E., V. L. Quisenberry, B. J. Gossett, and E. C. Murdock (1994) Selection of herbicide alternatives based on probable leaching to groundwater, Weed Tech. 8:6~16.

Grover, R. (1977) Mobility of dicamba, picloram, and 2,4-D in soil columns, Weed Sci. 25:159~162.

Hahn, R. R., O. C. Burnside, and T. L. Lavy (1968) Dissipation and phytotoxicity of dicamba, Weed Sci. 3~8.

Hall, J. K. and R. O. Mumma (1994) Dicamba mobility in conventionally tilled and non-tilled soil, Soil & Tillage Research 30:3~17.

Precipitation data of Korea (1995) Korea Meteorological Service, Seoul, Republic of Korea.

Scifres, C. J., T. J. Allen, C. L. Leinweber, and K. H. Pearson (1973) Dissipation and phytotoxicity of dicamba residues in water, J. Environ. Quality 2: 306~309.

Smith, A. E. (1973) Transformation of dicamba in regina heavy clay, J. Agr. Food Chem. 21:708~710.

Stockes, R. A., J. R. Coppedge, D. L. Bull, and R. L. Richard (1973) Use of selected plastics in controlled release granular formulations of aldicarb and dimethoate, J. Agr. Food Chem. 21(1):103~108.

Tomlin, C. (1994) The pesticide manual(10th ed.), The Royal Society of Chemistry, UK, pp. 298~300.

Trichell, D. W., H. L. Morton, and M. G. Merkle (1968) Loss of herbicides in runoff water, Weed Sci. 447~449.

農藥工業協會 (1992) 農藥使用指針書.

李載球, 吳慶錫 (1993) Carbofuran, Bentazon, 및 TCAB 殘留物의 土壤中 溶脫에 관한 研究, 韓國環境農學會誌 12(1):9~17.

Leaching, soil residue, and volatilization of dicamba from controlled release granular formulations

Kyeong-Seok Oh*, Byung-Youl Oh, Seung-Soon Park, Yong-Duk Jin and Jae-Koo Lee¹
(Pesticides Division, National Institute of Agricultural Science & Technology, RDA, 441-707, Suwon, Korea, ¹Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Chungbuk National University, 360-763, Cheong Ju, Korea)

Abstract : In order to minimize harmful side effects, extend weed control performance, and control the releasing rate of the active ingredient, dicamba controlled release granular formulations were prepared with starch as matrix. Leaching, soil residue, and volatilization of the granules were compared with dicamba soluble concentrate formulation (SL). Leaching of dicamba through the soil applied with the granules could be reduced more than 50% as compared with that of dicamba SL. The half life of dicamba in loamy soil treated with the granules was 50 to 51 days, while that in sand loamy soil was 50 to 58 days. Whereas, the half life of dicamba in loamy and sand loamy soil applied with dicamba SL was 24 and 22 days, respectively. Volatilization of dicamba from the granules was 10 times less than that of dicamba SL.

* Corresponding author