韓雜草誌 18(3) : 257~261 Kor. J. Weed Sci. 18(3) : 257~261(1998)

토양중 제초제 Napropamide의 흡착 및 분해 특성

문영희 · 김영석*

Adsorption and Degradation of Herbicide Napropamide in soils

Moon, Young-Hee and Young-Seok Kim*

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the adsorption and the degradation of herbicide napropamide in soils under laboratory conditions. The adsorption distribution coefficients(Kd) of napropamide in 3 soils varied from 5.38 to 11.39. With higher content of organic matter in soils, the extent of adsorption was high. The rapid degradation of napropamide took place after a lag period. The time to 50% loss of napropamide was approximately 65, 45 and 30 days in soil incubated at 10, 20 and 30℃, respectively. The time to the 90% loss varied from about 90 days at 10℃ to about 45 days at 30℃. In the soil pre-incubated with napropamide, the herbicide degraded without a lag time, and the rate of degradation was also accelerated. This should be a evidence on enhanced biodegradation of napropamide in soil with the repeat-application.

Key words : napropamide, soil, adsorption, temperature, enhanced biodegradation

서 언

Napropamide{(RS)-N,N.diethyl-2-(1-naphthyloxyl) propionamide}는 고추, 토마토, 배추, 참깨, 담배 등 많은 밭 작물을 비롯하여 잔디밭에서 화본과, 방동산이과 등의 1년생 잡초를 방제하기 위하여 사용되는 발아억제형 제초제로 수화제, 유제, 입제로하여 우리 나라에서도 널리 사용되어 왔다.

일반적으로 토양 처리형 제초제의 잔효 지속성은 그 제초제의 분해속도에 의존된다. 토양중 제초제의 분해성은 사용 제초제의 이화학적 특성은 물론 토양특성, 지온, 토양의 수분 상태, 작물 재배 조건 등의 많은 요인에 의하여 크게 변동되는 것으로 알려져 있다. Napropamide는 태양광에 불안정하여 토양표면에서는 쉽게 광분해되는 것으로 알려져 있으나 토양중 반감기는 50일 정도로 비교적 느리게 분해되지만 동일 토양에 napropamide를 반복적으로 처리하였을 경우 분해 반감기가 점점 짧아지는 것으로 보고되고 있다[15,17,18].

한편 napropamide는 우리 나라에서 오래 전부터 사용되어 왔음에도 토양중 분해에 대한 소개는 매우 적다. 따라서 본 보고에서는 토양중 napropamide의 흡착 및 분해에 대한 온도의 영향, 반복첨가가 분해속도에 미치는 영향에

* 전북대학교 농과대학(College of Agriculture, Chonbuk National University, Chonju, Chonbuk 561-756, Korea)
〈'98. 7. 10 접수〉

대하여 조사한 결과를 보고한다.

재료 및 방법

1. 제초제 및 토양

Napropamide는 99.3%의 표준품과 50% 시판용 수화제를 사용하였으며 napropamide표준품은 Zeneca Agrochemicals로부터 분양 받았다. 흡착실험을 위하여 사용한 토양은 전북지역의 밭 작토층(0 - 20cm)에서 취하여 2mm체로 정선한 것으로 경식토(점토 : 38.9%, 미사 : 48.9%, 모래 : 12.2%, pH : 5.1, 유기물 : 2.48%, 이하 LiC로 서술), 미사질식토(점토 : 35.0%, 미사 : 29.3%, 모래 : 35.7%, pH : 5.6, 유기물 : 1.30%, 이하 SiC로 서술), 식양토(점토 : 24.8%, 미사 : 23.5%, 모래 : 51.7%, pH : 6.9, 유기물 : 1.03%, 이하 CL로 서술)이었으며 분해실험을 위하여 사용한 토양은 식양토(점토 : 17%, 미사 : 21%, 모래 : 62%, pH : 6.6, 유기물 : 2.65%, 이하CL로 기술)이었다.

2. 토양 흡착 실험

풍건한 3종의 토양 2g을 100ml 공전 삼각후라스크에 옮긴 다음 napropamide를 0.1, 0.5, 1, 3, 5ppm 함유한 0.1M $CaCl_2$용액 50ml를 가하고 진탕기에서 8시간 진탕시켰다. 진탕액 일부를 원심관에 옮겨 1,2000rpm으로 원심분리하였다. 상등액에 n-hexane을 1 : 1로 가하여 진탕 추출하였다. 실험은 2반복으로 실시하였다.

3. 분해성 실험

최근 3년이상 napropamide 처리 전력이 없는 밭에서 채취한 토양(점토함량 17%인 식양토)을 2mm체로 정선한 다음 105℃에서 수분함량을 측정한 다음 실험에 사용하였다. 여러 개로 준비한 토양 시료 1kg에 napropamide 수화제를 물에 녹여 초기농도가 8ppm이 되도록 가한 다음 토양 수분함량을 포장용수량의 80%(13.2%)가 되도록 증류수를 더욱 가하였다. 토양 시료는 3mm 토양체를 이용하여 잘 혼합하였다. 제초제 처리 토양 시료 500g을 1L 용기에 옮기고 뚜껑을 느슨하게 하여 2반복으로 배양하였다. 배양기의 온도는 napropamide의 분해에 미치는 온도의 영향을 조사하기 위하여는 10, 20, 30℃로 하였다. 배양 기간중 1 - 2주 간격으로 토양시료 40g을 취하여 비닐봉지에 담아 밀봉한 후 분석시까지 냉동 보관(-20℃이하)하였다. Napropamide의 반복처리가 분해속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여는 상기와 같이 준비한 500g의 napropamide 처리 토양 시료를 25℃에서 배양하였으며 배양 기간 중 적당한 시기에 토양중 napropamide의 분해정도를 측정하여 90%이상 분해되었을 때(1차 처리후 140일 경과) napropamide를 2차 처리하고 다시 적당한 시기에 분해 정도를 측정하여 90%이상 분해된 토양(2차 처리후 40일 경과)을 napropamide 처리한 전력이 있는 토양으로 사용하였다. 이 처리 전력 토양에 다시 napropamide를 8ppm이 되도록 첨가한 후 배양하였다. 배양 기간중 토양시료 40g을 취하여 상기와 동일한 방법으로 보관하였다. 배양 기간중 모든 토양 시료는 1주일 간격으로 증발된 수분을 공급하여 주었다.

4. 제초제의 정량 분석

토양시료 40g에 methanol 50ml를 가하여 1시간 진탕 추출한 다음 원심분리(8,000rpm)하여 상등액을 취하였다. Methanol추출액과 hexane추출액(흡착실험) 중의 napropamide 농도를 HPLC를 이용하여 정량 분석하였다. HPLC사용 조건은 다음과 같다. 분석시료의 주입량은 10$\mu\ell$이었으며 detector는 UV detector(LINEAR^{TM})로 220mn에서 흡광도를 측정하였으며 컬럼은 ODS-2 (25cm×4.5mm i.d.)였으며 이동상은 methanol과 물 90 : 10 혼합 용매이었고 유속(Waters사의 펌프)은 1ml/min이었다.

결과 및 고찰

1. 토양 흡착성

일반적으로 3종의 토양중 napropamide의 흡착 등온선은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 흡착평

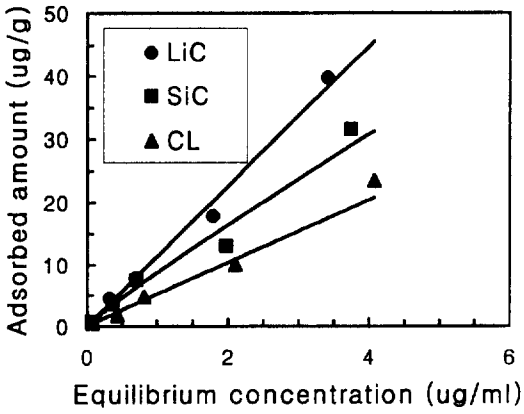

Fig. 1. Adsorption isotherms for napropamide in 3 soils.

Table 1. Determination coefficients(r), slopes(1/n) and distribution coefficients(Kd) for napropamide adsorption by soils.

Soils	(r)	1/n	Kd
LiC	0.996	0.988	11.39
SiC	0.994	0.908	8.74
CL	0.993	0.991	5.38

형농도(ug/ml)와 토양중 napropamide의 흡착량(ug/g)사이에는 직선 관계가 성립되여 상관 계수(r)값은 Table 1에 나타낸 바와 같이 0.95이상이었다. 흡착분배계수(Kd)은 경식토에서 11.39, 미사질식토에서 8.74, 식양토에서 5.38이었다.

제초제의 토양 흡착에 관여하는 인자는 제초제의 이화학적 성질은 물론 토양 특성중 토양의 유기물함량, 점토광물의 종류 및 함량, pH, 온도, CEC 등으로 알려져 있다[6]. 3토양중 napropamide의 흡착은 여러 농약의 흡착에서 지적된 것처럼 유기물과 점토함량이 높은 토양에서 흡착이 많이 되었다. 저자 등은 동일 토양 조건에서 몇몇 제초제의 흡착성을 조사한 결과 흡착분배계수는 alachlor가 0.72 - 1.77, linuron이 2.94 - 11.95로 보고한바 있다[14]. 또한 Walker 등[16]의 연구에서도 alachlor의 흡착분배계수는 0.54 - 2.22로 보고되어 있다. Dermiyati 등[2]은 8개 토양중 halosulfuron-methyl의 흡착분배 계수가 0.37 - 15.29임을 보고한 바 있다. 일반적으로 토양중 제초제의 흡착성은 이동성과 역 상관 관계가 있다. 상기에서 지적된 바와 같이 napropamide는 비교적 토양 흡착력이 크기에 토양 이동성은 적을 것으로 사료된다.

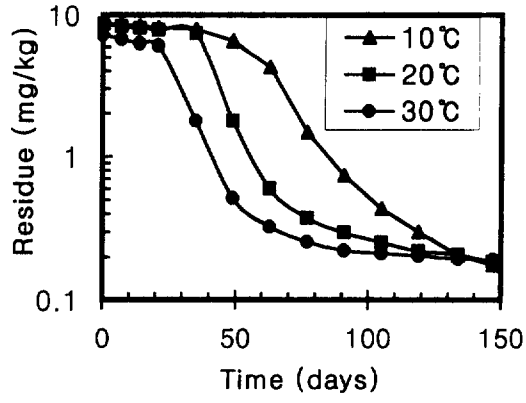

Fig. 2. Effect of temperature on degradation of napropamide in soil.

2. 토양중 napropamide의 분해 특성

일반적으로 토양중 제초제의 분해는 토양온도 변화에 크게 영향을 받는 것으로 잘 알려져 있다[6]. 그 예로 alachlor[16], dichlorbenil[19], pendimethalin[11] 등의 제초제는 토양 온도 상승에 비례하여 분해속도가 빨라지는 것으로 보고되어있다. 토양중 napropamide의 분해속도에 미치는 온도의 영향 정도를 조사하기 위하여 10, 20, 30℃의 조건에서 시간 경과에 따른 제초제 잔류량 변화를 조사한 결과 Fig. 2와 같다. 배양 기간(147일)에 대하여 잔류량을 log scale상에 나타내었다. Napromapide는 3온도조건 모두에서 분해가 매우 느리거나 거의 진행이 되지 않은 lag time 이후에 분해가 빠르게 진행되었다. Lag time은 10℃에서 약 50일, 20℃에서 약 35일, 30℃에서 약 20일 정도였다. 토양 중에 있어서 2,4-D, MCPA 등의 제초제 분해에서도 분해 개시까지는 일정기간의 lag time이 필요하며 이 기간은 분해균의 증식을 위한 기간으로 알려져 있다[3,8,9]. Walker 등의 연구에서도 napropamide의 분해는 초기에 매우 느리게 진행되었다[17,18].

Lag time 이후 napropamide의 온도 별 분해속도를 보면 10℃에서는 약간 느렸으나 20℃과

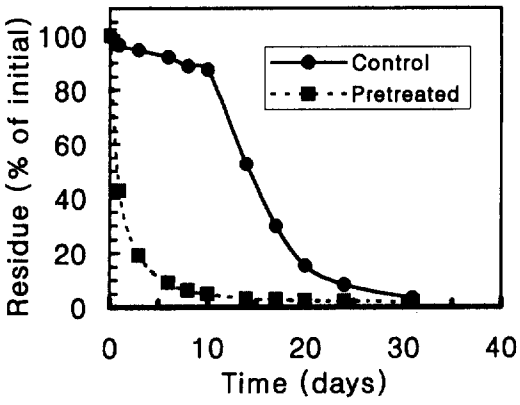

Fig. 3. Enhanced degradation of napropamide in soil.

30℃사이에는 거의 차이가 없었다. 처리량의 50%분해되는 기간은 30℃에서 약 30일, 20℃에서 약 45일 10℃에서 약 65일이었다. 90%가 분해되는 기간은 10℃에서 약 90일, 20℃에서 약 60일, 30℃의 경우에는 45일 정도이었다. Walker와 Welch[17]는 실내 조건(20℃)에서 simazine, linuron, alachlor, atrazine, isoproturon, napropamide의 반감기는 각각 73.5, 18.6, 25.0, 57.8, 34,1, 50일로 보고한 바 있다.

토양 중에 napropamide를 처리한 전력이 있는 토양과 없는 토양 중에 있어서 napropamide의 분해속도를 비교 조사한 결과는 Fig. 3과 같다. Napropamide처리 전력이 없었든 토양에서는 napropamide가 일정한 lag time 이후에 빠른 속도로 분해가 진행되었다. 그러나 napropamide를 처리한 전력이 있는 토양 중에 있어서는 napropamide가 lag time이 없이 분해가 빨리 진행되었으며 분해속도 또한 매우 빨라져 처리 후 1일에 약 60%정도가 분해되었다. 이는 napropamide의 반복처리에 의하여 토양중 napropamide 분해균의 활성화 혹은 집적에 의한 것으로 사료된다.

Pennoxy계 제초제 2,4-D는 동일 토양에 반복처리할 경우 분해가 촉진된다는 Audus의 보고 이후 토양중 농약의 연속처리시 분해 촉진에 대하여는 실내실험 뿐만 아니라 포장실험에서도 많이 연구가 진행되어 왔다[1,4,7-10,12,13]. Kuwatsuka와 그 공동연구들의 보고[3,8,9]에서 2,4-D는 일정한 lag time후에 분해가 진행되지만 동일 토양에 반복적으로 처리하면 lag time이 없이 분해가 진행되며 분해속도도 촉진됨을 지적하였다. Walker와 Welch[17]에 의하면 동일 토양에 제초제를 연속처리에 하였을 경우 napropamide를 비롯한 linuron, alachlor, propyzamide는 분해속도가 촉진되지만 simazine, atrazine, metazachlor, isoproturon 등은 분해 속도가 촉진되지 않는다고 보고하였다. 따라서 토양중 제초제의 잔류 분해성이나 잔효성을 규명함에 있어서 제초제의 처리 전력과 관련하여 세심한 검토가 요망된다.

적 요

실내 실험을 통하여 토양중 napropamide의 흡착 및 분해성에 대하여 연구 검토하였다. 3 토양중 napropamide의 흡착 분배 계수 값(kd)은 5.38 - 11.39이었으며 유기물 함량이 많은 토양에서 Kd값이 높았다. 토양중 napropamide는 일정 기간의 lag time 후에 분해가 진행되었다. 처리량의 50%가 소실되는 기간은 10℃에서 약 65일, 20℃에서 약 45일, 30℃에서 30일 정도이었으며, 90%까지 분해 소실되는 되는 10℃에서 약 90일 20℃에서 약 60일 30℃에서 약 45일정도 소요되었다. Napropamide를 처리한 전력이 있는 토양중 napropamide의 분해는 lag period가 없이 진행되었으며 분해속도도 매우 빨라졌다. 이는 napropamide의 반복처리에 의하여 그 분해속도가 촉진됨을 입증해주는 결과라 하겠다.

참 고 문 헌

1. Audus L.J. 1949. Biological detoxification of 2,4-D. Plant and Soil 2 : 31-36.
2. Dermiyati, S. Kuwatsuka and I. Yamamoto. 1997. Relationships between soil properties and sorption behavior of the herbicide halosulfuron-methyl in slected Japanes soils. J. Pesticide Sci. 22 : 288-292.

3. Duah-Yentumi, S. and S. Kuwatsuka. 1982. Microbial degradation of benthiocarb, MCPA, and 2,4-D herbicides in perfused soils amended with organic matter and chemical fertilizers. Soil Sci. Plant Nutri., 28 : 19-26.
4. Gray R.A. and G.K. Joo. 1985. Reduction in weed control after repeat-applications of thiocarbamate and other herbicides. Weed Science 33 : 698-702.
5. 한성수 · 정재훈 · 최찬규. 1994. 환경조건 차리에 따른 밭 토양중 제초제 napropamide 의 잔류 및 토양미상물상 변화. 한잡초지 14(4) : 298-313.
6. Hance, R.J. 1980. Interactions between herbicides and the soil. Academic Press, London, p.1-30, 83-122.
7. Imai, Y and S. Kuwatsuka. 1986. Characteristics of microflora degrading the herbicide molinate in soil. J. Pesticide Sci. 11 : 57-63.
8. Kaufman D.D. 1987. Accelerated biodegradation of pesticides in soil and its effect on pesticide efficacy. Proceeding 1987 British Crop Protection Conference-Weeds, 515-522
9. Kuwatsuka, S. and N. Miwa. 1989. Change in population of 2,4-D degraders in the process of 2,4-D degradation in soils under upland and flooded conditions. Soil Sci. Plant Nutr. 35 : 535-543.
10. Moon, Y.H. and S. Kuwatsuka. 1987. Population changes of benthiocarb(thiobencarb)-dechlorinating microorganisms in soil. J. Pesticide Sci. 12 : 11-16.
11. Moon, Y.H., Y.H. Kim, Y.S. Kim and Y.T. Kim. 1995. Perisitence and Its simulation of pendimethalin in soil. Proceedings I(B) of the 15th Asian-Pacific Weed Science Society Conference p. 857-861.
12. Racke, K.D. and J.L. Coats. 1990. Enhanced biodegradation of pesticides in the environment. American Chemicals Society Symposium Series 425 : 282.
13. Roeth F.W. 1986. Enhanced herbicide degradation in soil with repeat-application. Reviews of Weed Science, 2 : 45-65.
14. 서도여 · 양희혁 · 김영석 · 김용휘 · 문영희. 1997. 수종 제초제의 토양중 흡착성과 이동성규명. 제1보. Alachlor, linuron, metolachlor, napropamide의 토양 흡착. 학국농약과학회 발표요지 p.54.
15. Tomlin, C. 1994. The Pesticide Manual. Crop Protection Publications.
16. Walker, A., Y.H. Moon and S.J. Welch. 1992. Influence of temperature, soil moisture and soil characteristics on the persistence of alachlor. Pestic. Sci. 35 : 109-116.
17. Walker, A. and S.J. Welch. 1991. Enhanced degradation of some soil-applied herbicides. Weed Research 31 : 49-57.
18. Walker, A., S.J. Welch and S.J. Roberts. 1996. Induction and transfer of enhanced biodegradation of the herbicide napropamide in soils. Pestic. Sci. 47 : 131-135.
19. 양희혁. 1998. 토양중 농약 dichlobenil의 분해에 끼치는 환경요인의 영향. 전북대학교 대학원 석사학위 논문.