

인삼 재배토양에서의 Procymidone 흡착 및 분해

김효근 · 이윤환¹⁾ · 이규승*

충남대학교 농화학과, ¹⁾KT&G 중앙연구원
(2001년 11월 13일 접수, 2002년 12월 2일 수리)

Adsorption and Degradation of Procymidone in Ginseng Cultivating Soils

Hyo-Keun Kim, Yun-Hwan Lee and Kyu-Seung Lee* (College of Agriculture, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea, ¹⁾KT&G Central Institute, Yusong, Daejeon 305-345, Korea)

ABSTRACT : This work has been conducted to investigate the behavior of pesticides in ginseng(*Panax ginseng* C. A. Meyer) cultivation environment, with a fungicide procymidone as a model pesticide. Procymidone adsorption on ginseng cultivating soil was studied and persistency of procymidone in soil was monitored in indoor incubation experiments at 25°C and 10°C. The soil adsorption coefficients(K_{oc}) of procymidone were in the range of 513~743 suggesting the mobility of procymidone in soil is relatively low. Procymidone showed higher persistency in soil under indoor incubation condition than outdoor field condition. The half lives estimated from the first order reaction kinetics were 248 days and 330 days at 25°C and 10°C, respectively.

Key words: ginseng, procymidone, adsorption, half life.

서 론

농약의 토양 중 머무름, 변환, 이동 및 이에 따른 식물체로의 흡수는 기상조건 및 토양의 특성에 크게 영향을 받는다.¹⁾ 인삼(*Panax ginseng* C. A. Meyer)은 음식물이므로 차광조건하에서 재배되며, 차광시설의 존재는 지온을 낮출 뿐만 아니라 강우시 지표면에 도달하는 물의 양 및 강도를 현저하게 감소시키므로 농약의 분해 및 이동과정들이 제한될 것으로 추측할 수 있다. 또한 인삼뿌리의 수분장력이 -2.89 bar로서 일반적인 토양 유효수분 한계(萎凋係數)인 -15 bar에 비해 높으므로 인삼이 재배되는 토양은 일반적으로 염류농도 및 유기물 함량이 낮아야 하며($<0.2 \text{ dS/m}^2$), 多濕한 환경에서는 인삼이 정상적으로 성장하지 않으므로 배수성을 높이기 위해 두둑을 만들어 재배하고 있다³⁾. 그러므로 유기물 함량이 낮은 토양에 있어서 농약들의 이동성 증가 및 두둑조건에 따른 수분의 상하이동에 의한 농약의 표층집적 등의 경향이 예상된다. 이러한 이유들로 인해 인삼 및 재배토양 중 농약들의 거취양상은 일반작물들의 재배토양에 비해 크게 달라지리라 예상되지만 시험포장 확보의 어려움과 고비용 등으로 인해

이에 관한 체계적인 연구결과가 보고되어 있지 않다. 따라서 본 실험에서는 높은 잔류성으로 인해 인삼재배시 사용이 전면적으로 금지된 바 있는 살균제 procymidone을 공시약제로 하여 토양 중 거취에 큰 영향을 미치는 흡착, 분해양상을 조사함으로써 인삼재배과정 중 사용될 수 있는 농약들의 선발 및 도입과정과 경작자들의 올바른 농약사용법의 준수를 위한 교육의 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

供試土壤의 이화학적성

본 연구에 사용한 인삼 재배토양은 한국인삼연초연구원 수원시험장에서 인삼표준경작법에 따라 경작중인 각 年生別 포장으로부터 채취하였으며 각 토양의 이화학적 특성은 Table 1과 같았다.

供試土壤의 procymidone 흡착실험

연근별 인삼 재배토양을 채취후 陰乾하여 2 mm 체를 통과시켜 시료로 사용하였고 전체적인 실험방법은 McCall⁴⁾의 총설과 Pusino 등⁵⁾, Vithala 등⁶⁾, Kay 등⁷⁾, Bailey 등⁸⁾의 방법에 준하였으며 토양:수용액 비율은 1:5~1:20으로 하였다.

시간에 따른 procymidone의 토양 흡착양상을 알아보기 위하여 4년생 포장 주변의 토양(silty clay loam)을 대상으로 진

*연락처:

Tel: +82-42-821-6735 Fax: +82-42-822-5781
E-mail: kslee@cuvic.chungnam.ac.kr

Table 1. Physical and chemical properties of the soils(Year: 1997)

Years of ^{a)} cultivation	Soil ^{b)} texture	Soil particle distribution(%)			pH ^{c)}	Organic matter (%)	CEC (cmol ⁺ /kg)
		Sand	Silt	Clay			
2	L	37	45	18	6.1	0.9	10.7
3	L	35	45	20	5.6	0.8	11.5
4	CL	20	50	30	5.2	0.9	13.1
5	L	45	37	18	5.1	0.5	10.1

^{a)} Each figure in this column represents age of ginseng.

^{b)} L, loam; CL, clay loam.

^{c)} Soil:H₂O=1.5(w/w).

당시간별로 시료를 채취하여 상징액 중의 농도를 분석, 토양에 흡착된 양을 계산하였다. 토양 2 g을 100 mL 삼각 플라스크에 취한 뒤 2.1 mg/L 농도의 procymidone 수용액 20 mL를 가하고서 Parafilm으로 밀봉후 회전식 진탕기를 사용하여 23~25°C에서 200 rpm으로 진탕하였다. 진탕시간 결정을 위한 시료채취는 각각 1, 2, 4, 8, 16, 24 시간후에 실시하였고 시료채취후 진탕액을 35 mL 원심분리기용 유리튜브에 옮기고 5,000 rpm(3,000 g)에서 18분간 원심분리하였다. 상징액 5 mL를 취하여 vacuum manifold(Supelco, 5-7030)에 위치시킨 SPE C₁₈ 칼럼에 가하고서 10%(v/v) acetone/hexane 및 30%(v/v) acetone/hexane 5 mL로 각각 용출시켜, 부피를 맞춘 다음 GLC-ECD에 주입하여 정량하였는데, 검출기로서 사용한 ECD의 procymidone에 대한 감도는 NPD의 20배 정도였으며 기기사용 조건은 Table 2와 같았다. 토양 흡착등온선을 구하기 위하여 각 농도별로 수용액을 제조하였는데, procymidone의 수용성이 4.5 mg/L인 점을 감안하여 각각 0.3, 0.6, 1.05, 2.1, 3.0 mg/L 수준으로 하였으며 진탕시간은 2시간이었고 2 반복으로 실시하였다. 회수율 시험을 위하여 0.3 mg/L 농도의 수용액 20 mL만을 각각 3개의 100 mL 삼각플라스크에 옮기고 2시간 진탕후 SPE 칼럼으로 추출 및 정제하여 회수율을 조사하였다. Procymidone의 흡착량 계산에는 Freundlich 식을 사용하였으며, 이를 통해 구한 상수 K_f, 1/n과 더불어 분배계수(distribution constant, K_d), 유기탄소 기준 흡착분배계수(K_{oc})를 각각 계산하여 토양별 흡착특성을 비교하였다.

供試土壤중 procymidone의 분해

1997년 4월, 3年生 인삼포장에서 20 cm 깊이 토양을 채취하여 혼화시킨 후, 10 g 정도의 토양을 알루미늄 재질의 칭량 접시에 정확히 칭량하여 105°C에서 12시간 건조하였다⁹⁾. 건조 후 데시케이터에서 냉각시키고 무게감량을 측정하여 산출한 수분함량은 19.0%(dry wt. basis)였다. 스미텍스 수화제(50%) 80 mg을 증류수 100 mL에 수화시켜 2 mm 체를 통과시킨 토양 10 kg에 골고루 살포한 후, 처리토양을 다시 2 mm 체에 3회 통과시켜 잘 혼화시켰다¹⁰⁾. 조제된 토양시료의 최종 수분함량은 20.2%였다.

토양시료를 마개가 달린 500 mL 광구 플라스틱병(PP재질)

Table 2. GLC operating parameters for the analysis of procymidone

Instrument	: Varian GC 3400 with Waters 746 Data Module
Column	: DB-5ms(30 m×0.53 mm I.D, 0.5 um film thickness) fused silica capillary column
Detector	: Thermionic Specific Detector(NPD) or ECD
Temperature	: Injection port ; 250°C Column ; hold at 140°C(1 min) and programmed to 240°C at 4°C/min, hold at 240°C for 4 min. Detector ; 280°C
Gas flow rate	: Carrier(He) ; 5 mL/min Make-up(N ₂) ; 25 mL/min Fuel(H ₂) ; 4.3 mL/min Fuel(Air) ; 175 mL/min
Bead heating current	: 3.00 A
Chart speed	: 5 mm/min
Injection volume	: 1 uL

에 400 g씩 옮기고서 전체 무게를 기록한 다음, 마개를 느슨히 닫은 상태에서 10°C 및 25°C로 유지된 항온기에서 배양하였다. 각 처리는 3반복으로 하였으며 배양기간중 증발된 수분은 전체 무게변화를 측정해서 매주 보충하였다. 시료의 채취 간격은 처리일로부터 0, 14, 28, 56, 98, 126일이었으며 매회 30 g씩 채취하여 냉동고에 보관하면서 분석하였다.

토양중 procymidone의 잔류분석은 Walker¹¹⁾ 및 Slade¹²⁾의 방법을 약간 변경해서 실시하였다. 토양 30 g(fresh wt. basis)을 250 mL 삼각플라스크에 칭량하고 acetone 50 mL 및 toluene 10 mL를 가한후 Wrist action shaker에서 1시간동안 진탕하였다. 추출물을 모두 원심분리기 튜브에 옮기고 3,000 rpm(1,400 g)에서 10분간 원심분리후 깨끗한 상징액 30 mL를 정확히 취하여 40°C에서 감압농축하였다. Ethyl acetate 20 mL를 사용하여 농축물을 250 mL 분액여두로 옮긴후 5%(w/w) sodium sulfate 수용액 50 mL를 가하고 1분간 흔들어 정치하여 ethyl acetate층을 분리시켜 이를 모아 농축하였다. 농축물을 ethyl acetate를 사용하여 5 mL로 부피를 맞춘 다음 GLC에 주입, 분석하였다. 회수율 시험은 표준용액을 가하여 0.2, 1.0, 2.0 ug/g의 농도수준에서 각각 2반복으로 실시하였다. GLC에 의한 분석조건은 Table 2와 같으며 이 조건하에서 procymidone의 머무름시간은 22분정도였다.

결과 및 고찰

供試土壤의 procymidone 흡착특성

토양 흡착실험 과정중 조사된 procymidone의 평균 회수율은 100.1±2.5%였다.

토양 흡착실험의 진탕시간을 결정하기 위하여 진탕시간에 따른 흡착량을 조사한 결과는 Fig. 1과 같았다. 진탕시간의 결정에 대해 일정한 기준은 없으나, 미국 환경청(EPA) 지침서에

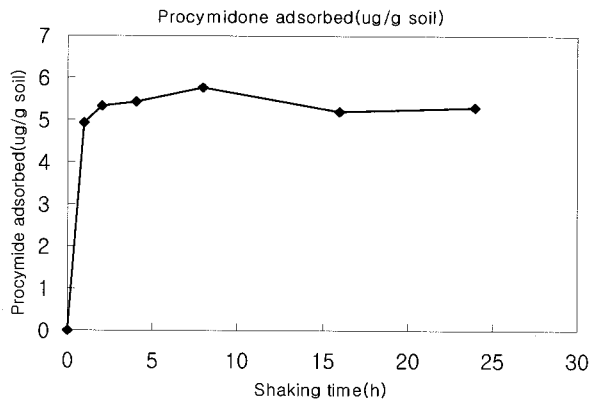


Fig. 1. Kinetics of procymidone adsorption by clay loam soil.

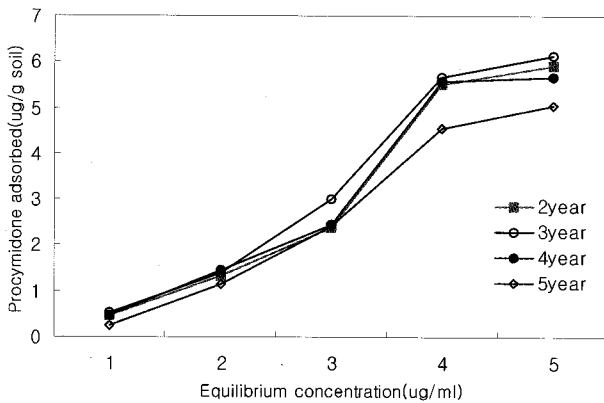


Fig. 2. Adsorption isotherms of procymidone in individual ginseng growing soils.(refer to Table 1)

따르면 24시간 사이의 용액농도 변화를 비교하여 5% 이하의 차이를 나타내는 가장 빠른 시간을 진탕시간으로 결정한다고 알려져 있다¹³⁾. 그림에서 볼 수 있듯이 2시간 이후에는 거의 일정한 양이 흡착되므로 진탕시간은 2시간으로 결정하였다.

Procymidone의 토양흡착 등온선

인삼 재배토양의 procymidone 흡착등온선은 Fig. 2와 같았다.

네 종류의 토양 모두 S-type 흡착 등온선을 보였는데, 이는 토양의 흡착 부위에 대한 수용액내 분자들의 경험에서 비롯되는 것으로 유추할 수 있으며⁹⁾, 조사된 농도 수준들중 최대 흡착량은 토양 유기물 함량과 뚜렷한 비례관계를 보였다. 각 농도별 토양흡착 양상을 Freundlich equation에 적용시켜 구한 등온선과 상수들을 Fig. 3 및 Table 3에 표시하였다.

위의 결과로부터 procymidone의 토양흡착은 토양 유기물 함량에 의존적임을 알 수 있고 조사된 흡착분배계수(K_d)는 네 종류의 토양에 있어서 2.2~3.1의 범위였다. 얻어진 상수들의 값들은 김 등¹⁴⁾이 양토 및 사양토에 대하여 보고한 결과와 대체적으로 유사하였다. 흡착분배계수를 기초로 계산된 유기탄소 기준 흡착분배계수는 531~743으로서 Kim 등¹⁴⁾이 유기탄소 함량이 각각 0.9, 0.6, 0.5%인 양토, 사양토 및 양토에 대하여

Table 3. Procymidone adsorption parameters for Freundlich model and distribution coefficient(K_d) values

Soil source (texture) ^{a)}	Organic carbon (%) ^{b)}	Freundlich isotherm		r	K_d ^{c)}	K_{oc} ^{d)}
		K_f	1/n			
2(L)	0.51	3.20	1.36	0.9930 ^{**}	2.71	531
3(L)	0.47	3.69	1.31	0.9908 ^{**}	3.09	657
4(CL)	0.55	3.34	1.31	0.9866 [*]	2.82	513
5(L)	0.30	2.64	1.55	0.9680 [*]	2.23	743

a) Each figure in this column represents age of ginseng(refer to Table 1)

b) Analyzed by elemental analyzer.

c) K_d : amount adsorbed(ug/g)/equilibrium concentration(ug/mL). mean values for concentrations of 0.3 to 3 ug/mL.

d) $K_{oc} = K_d / O.C(\%) \times 100$.

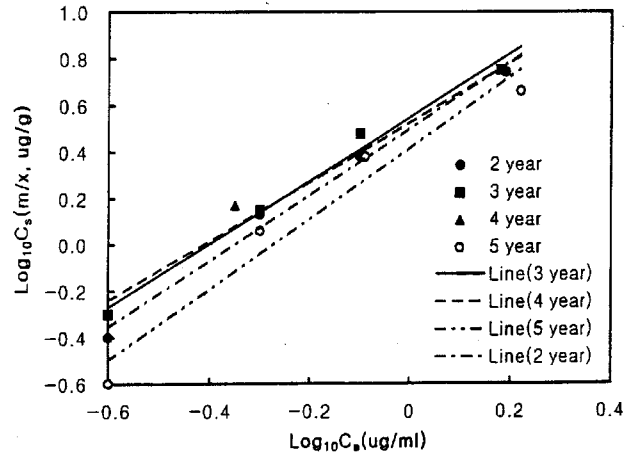


Fig. 3. Freundlich plots for procymidone adsorption on ginseng cultivating soils.

조사한 값들인 558, 429, 255보다 약간 높은 경향을 보였다. McCall 등⁴⁾에 의하면 화합물의 K_{oc} 값이 높을 수록 토양과의 상호작용이 증가하여 화합물의 휘산능 및 토양내 이동성이 감소하고, HPLC를 통해 측정된 K_{oc} 값이 500~2,000 범위인 화합물의 토양내 이동성은 low class에 해당된다고 한다. 조사된 토양중 유기물 함량이 가장 낮은 5년근 재배토양의 K_{oc} 값이 상대적으로 높았는데, Hamaker¹⁵⁾에 의하면 유기물 함량이 1%보다 훨씬 낮은 토양에 있어서는 유기물 함량이 감소함에 따라 K_{oc} 값이 증가하는 경향으로 나타나는데, 이는 토양의 점토광물이 흡착에 기여하는데 원인이 있다고 하며, 이러한 현상은 제초제 napropamide와 bromacil을 대상으로 한 Gerstl 등¹⁶⁾의 실험결과에서도 보고된 바 있다.

온도조건을 달리한 토양중 procymidone의 잔류변화

Procymidone 표준용액을 농도별로 토양에 첨가하고 분석 과정을 통하여 구한 회수율을 Table 4에 표시하였다. 회수율

Table 4. Recovery of procymidone from fortified soil

Fortification level(ug/g)	Percentage recovered		
	Measured values		Mean
0.2	71.2	80.2	75.6
1.0	81.4	78.6	80.0
2.0	82.0	83.5	82.8

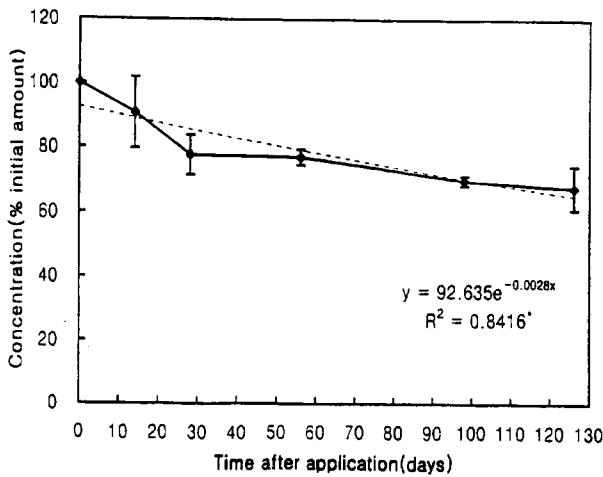


Fig. 4. Disappearance of procymidone in soil of 2 year old ginseng plot, incubated at 25°C. Initial amount was 2.65 ug/g soil. * significant at P=0.05.

은 80% 내외로 양호하였으며, 최소검출량(0.1 ng)과 토양수분 함량을 고려한 검출한계농도는 토양에서 0.05 ug/g이었다. 배양온도 변화에 따른 토양중 procymidone의 잔류양상과 이에 대한 지수회귀곡선은 Fig. 4, 5와 같았다.

Procymidone 처리후 경과시간별 토양잔류는 일차반응 속도식 $y = y_0 e^{-kt}$ 에 잘 부합되는 경향을 보였는데 half-life=0.693/λ 관계로부터 구한 반감기는 25°C 및 10°C에서 각각 248일, 330일 이었다. 처리온도를 25°C에서 10°C로 낮출 경우 반감기가 30% 정도 증가하여 저온조건에서 더욱 안정한 특성을 보였는데, Goring 등은 온도가 낮아지면 일반적으로 미생물의 활성이 감소하고 흡착되는 농약의 양이 증가하므로, 온도가 낮아질수록 토양 중 농약의 잔류성은 증가한다고 하였으며¹⁷⁾, 이 경우 토양으로부터 농약의 휘산 또한 감소한다고 알려져 있다. 위의 계산된 반감기는 Kim 등¹⁸⁾이 보고한 실제 인삼재 배포장에서의 반감기인 7일~161일보다 현저하게 길어졌음을 알 수 있는데 이는 실외조건에서의 주요 소실경로인 휘산, 광분해, 유실(run off)과정 등이 제한된 조건에서 비롯된 것이라 볼 수 있다.

실내 항온조건에서 procymidone의 토양중 반감기에 관하여 Walker 등¹¹⁾은 procymidone을 4 ug/g 수준으로 처리한 토양을 20°C에서 배양한 결과, 처리후 60일 경과시 초기농도의 50~60%로 감소하였다고 보고하였으며, Slade 등¹²⁾은 뉴질랜드 식양토를 대상으로 Walker 등의 실험과 동일한 조건으

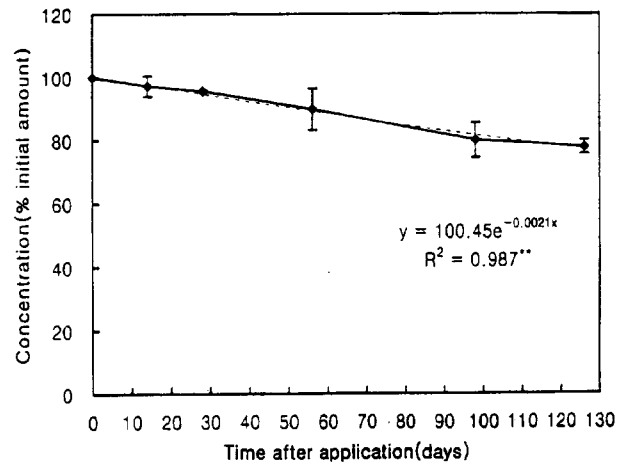


Fig. 5. Disappearance of procymidone in soil of 2 year old ginseng plot, incubated at 10°C. Initial amount was 2.78 ug/g soil. ** significant at P=0.01

로 처리했을 경우, 70일까지는 procymidone이 거의 감소하지 않았고 그 이후의 감소에 의해 반감기가 100일정도에 이르렀다고 하였다. FAO 보고서¹⁹⁾에 의하면 네 종류의 일본토양을 대상으로 ¹⁴C-procymidone을 처리하고 각각 호기성, 혐기성 및 살균조건에서의 잔류경향을 조사한 결과, 배양시작 84일후에 호기성 조건에서는 초기농도의 57%, 혐기성 조건에서는 72% 및 살균조건에서는 70~77%로 각각 감소하였다고 한다.

한편 다른 실내시험 결과중 반감기가 170~270여일인 경우도 보고되었으며^{19,20)} 이러한 차이는 실험에 사용된 토양이나 조건 등의 차이에서 기인하는 것으로 보이지만, 이들을 종합해 볼 때, 상온에서 procymidone의 생물학적 분해과정은 전체적인 소실과정 중 차지하는 비중이 낮을 것으로 생각되었다.

본 실험에 사용된 토양이 근래에 개간된 신개간지 토양인 점도 잔류성이 높았던 요인중의 하나로 생각되었는데, Goring 등¹⁷⁾에 의하면 토양미생물 밀도는 토양 중 농약의 분해에 큰 영향을 미치는데 이는 토양의 온도, 수분함량, pH, 유기물 함량뿐만 아니라, 토양 중 무기염류, 산소 및 토양공극 등과도 밀접한 관련이 있기 때문이라고 하였다.

결론

Procymidone의 토양흡착은 토양 유기물 함량에 의존적인 경향을 보였으며 인삼 재배토양들을 대상으로 하여 조사된 procymidone의 유기탄소기준 흡착분배계수(K_{oc})는 513~743으로서 토양중 이동성이 비교적 낮을 것으로 판단되었다. 그러나 유기물함량이 낮은 인삼재배토양의 특성을 고려할 때 토양수의 이동에 따른 이동이 용이할 것으로 생각되었다. 실내에서 항온처리한 토양 중 procymidone의 잔류반감기는 각각 248일(25°C), 330일(10°C)로 계산되었는데, 실제 포장조건에 비해 현저하게 길어졌으며, procymidone이 가수분해 또는 미생

물에 의한 분해 등에 안정한 화합물임을 시사하였다.

요 약

인삼재배환경에서의 농약의 동태를 구명하기 위하여 살균제 procymidone을 공시하여 인삼 재배토양을 대상으로 흡착 실험을 수행하였다. 또한 procymidone을 처리한 인삼재배토양을 10°C 및 25°C의 항온에서 배양하면서 토양중 잔류성을 조사하였다. 흡착실험을 통하여 구한 procymidone의 유기탄소기준 흡착분배계수(K_{oc})는 531~743 수준으로서 토양 중 procymidone의 이동성은 낮을 것으로 판단되었다. 실내 항온배양 실험결과로부터 계산된 procymidone의 반감기는 248일(25°C) 및 330일(10°C)로서 포장실험결과에 비해 현저히 길어졌으며, 이는 procymidone이 가수분해 또는 미생물에 의한 분해 등에 안정한 화합물임을 시사하였다.

참고문헌

- Cheng, H. H. (1990) Pesticides in the soil environment :Processes, Impacts, and Modeling, Soil Science Society of America, Inc., WI, 530p.
- 한국인삼연구위원회 (1996) 최신고려인삼(재배편), 355p.
- Park, H. (1980) Water physiology of panax ginseng. 1. Habitat observation. cultural experience, weather factors and characteristics of root and leaf, *J. of Ginseng Research* 4(2), 197-221.
- McCall, P. J., Laskowski, D. A., Swann, R. L. and Dishburger, H. J. (1980) Measurement of sorption coefficients of organic chemicals and their use in environmental fate analysis, *Proc. Assoc. Offic. Anal. Chem.* 94, 89-109.
- Pusino, A., Liu, W. and Gessa, C. (1994) Adsorption of triclopyr on soil and some of its components, *J. Agric. Food Chem.* 42, 1026-1029.
- Vithala, R. V., White, C. K. and Spare, W. C. (1995) Adsorption and desorption of flupropril on various soils, *J. Agric. Food Chem.*, 43,2981-2984.
- Kay, B. D., and Elrick, D. E. (1967) Adsorption and movement of lindane in soils, *Soil Science* 104(5), 314-322.
- 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. Soc. Am. J.* 32, 222-234.
- Hesse, P. R. (1972) A textbook of soil chemical analysis, Chemical Publishing Co., Inc., 17p.
- Walker, A., Moon, Y. H. and Welch, S. J. (1992) Influence of temperature and soil characteristics on the persistence of alachlor, *Pestic. Sci.* 35, 109-116.
- Walker, A. (1987) Further observations on the enhanced degradation of iprodione and vinclozolin in soil, *Pestic. Sci.*, 21, 219-231.
- Slade, E. A., Fullerton, R. A., Stewart, A. and Young H. (1992) Degradation of the dicarboximide fungicides iprodione, vinclozolin and Procymidone in Patumahoe clay loam soil, New Zealand, *Pestic. Sci.* 35, 95-100.
- Kim, K. and Kim, Y. H. (1990) Adsorption of Butachlor on soils, *Korean J. of Environ. Agric.* 9(2), 105-111.
- 김찬섭, 최주현, 이진광, 박영선 (1992) 농촌진흥청 농약연구소 시험연구보고서, 371p.
- Hamaker, J. W., Thompson, J. M. (1972) Adsorption in organic chemicals in the soil environment, Goring, C. A. I. and Hamaker, J. W. (Ed), Marcel Dekker Inc., New York, 49p.
- Gerstl, Z., and Yaron, B. (1983) Behavior of bromacil and napropamide in soils: Adsorption and degradation, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 474-483.
- Goring C. A. I., Laskowski, D. A. and Meikle, R. W. (1975) Principles of pesticide degradation in soil, *In Environmental dynamics of pesticides*, Haque, R., Freed, V. H. (Ed), Plenum Press, New York, 135p.
- Kim, H. K. and Lee, K. S. (2002) Effect of coverings on the growth of ginseng and the persistency of procymidone in growing soils, *Korean J. of Environ. Agric.* 21(1), 24-30.
- FAO/WHO (1982) Plant production and protection paper, Pesticide residues in food, 42, 461-491.
- Nagami, H. (1996) Fungicide procymidone residue in agricultural land, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 56, 594-598.