

제초제 Mefenacet의 토양 중 흡착 특성

김성민* · 조일규 · 이은영¹⁾ · 박선화¹⁾ · 이재구¹⁾

크롭사이언스 코리아(주) 부설연구소, ¹⁾충북대학교 농화학과
(2003년 1월 21일 접수, 2003년 3월 5일 수리)

Adsorption Characteristics of the Herbicide Mefenacet in Soil

Sung-Min Kim*, Il-Kyu Cho, Eun-Young Lee¹⁾, Sun-Hwa Park¹⁾ and Jae-Koo Lee¹⁾ (Research Center, CropScience Korea Ltd, Yongin 449-860, Korea, ¹⁾Department of Agricultural Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea)

ABSTRACT : The adsorption characteristics of [¹⁴C] mefenacet were investigated with six types of soil collected from different locations. The equilibrium time for adsorption was five hours. The adsorption coefficient(Kf) of Namwon series (volcanic ash soil) showed the highest value of 89.2 while Daejeon series (loamy sand) showed the lowest value of 2.37. The Kf values decreased in order of silty clay loam > silty loam > loamy sand > sandy loam, and the effect of soil properties on the adsorption of mefenacet in soil increased in order of clay mineral < CEC < organic matter. No significant effect was observed by the change of soil pH. The ground water ubiquity scores (GUS index) were 1.20~1.77 in three types of soil while 1.87~2.42 in the others, indicating that the former group belonged to nonleachers and the latter group to the transitional. Mefenacet in the test soil series seemed to have low possibility of contaminating ground water.

Key words : mefenacet, soil, adsorption, equilibrium, GUS index

서 론

농작물을 각종 병해충과 잡초로부터 보호하는데 있어 필수 자재로 사용되어 오고있는 농약은 살포된 이후에는 많은 양이 토양에 도달되는데 이들 농약성분은 토양의 유기물과 점토광물에 흡착된 후 토양성분과의 상호작용과 미생물의 활동에 의해 혹은 식물체로의 흡수 이행에 의한 대사과정을 거쳐 분해되거나 토양 중에서 일정기간 잔류하게됨으로써 환경생태에 영향을 미치게 된다¹⁾. 따라서 농약의 토양 중 행동을 연구하는 것은 농업환경보전을 위해 중요한 과제이다.

농약의 토양 흡착은 van der Waals 힘, 수소결합, 이온교환, 배위자교환, 공유결합 및 팽창형 점토광물의 결정격자 내 흡착과 같은 다양한 작용에 의해 이루어지며 농약과 토양 각각의 물리화학적 특성에 따라 두 가지 이상의 기작이 작용하기도 한다²⁻⁴⁾. 토양 중 농약의 흡착 및 탈착은 고체상과 농약 분자간의 상호작용으로 인하여 발생하는 현상이며, 농약의 화학구조 및 원자배향, 산도 및 알칼리도, 용해도, 전하의 분포, 극성의 정도 등 농약 자체의 물리화학적 특성에 의하여 달라

질 수 있다⁵⁻⁸⁾.

Mefenacet[2-(1,3-benzothiazol-2-yloxy)-N-methylacetanilide]은 Schmidt에 의해 1984년에 그 제조활성이 보고된 후 1987년 Nihon Bayer사에 의해 일본에 소개된 oxycetamide 계통의 수도용 제초제로서 벼(*Oryza sativa* L.)와 피(*Echinochloa crus-galli* B.) 사이의 중간 선택성의 폭이 넓고 주로 화분과 잡초를 대상으로 이양 답에서 잡초발생 전 혹은 잡초발생 후 까지 사용되며, 피에 매우 높은 활성을 나타내는 논 제초제로서 국내에는 1988년 (주)한농(현 동부한농)에서 메페나 입제(4%)로 등록한 이래 단계는 현재 생산 되지않고 bensulfuron, pyrazosulfuron 등 sulfonylurea계 제초제와 혼합제 형태로 이양답에서의 사용이 지속적으로 증가하고 있는 실정에 있다⁹⁾.

Nakamura 등¹⁰⁾은 mefenacet의 토양 흡착은 토양의 유기물 함량에 의해 좌우되는 것으로 보고하였으며 Kobayashi¹¹⁾는 유기물의 함량이 높아질수록 mefenacet의 약효는 감소하였다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서는 유기물함량 및 토양의 이화학적 특성이 상이한 토양들을 대상으로 mefenacet의 토양 중 흡착특성을 구명함으로써 토양 중 mefenacet의 행동연구 및 토양 환경의 오염 가능성, 그리고 용탈에 의한 지하수 오염 가능성을 평가하고자 하였다.

*연락처:

Tel: +82-31-339-2436 Fax: +82-31-339-2439

E-mail: sungmin.kim@bayercropscience.com

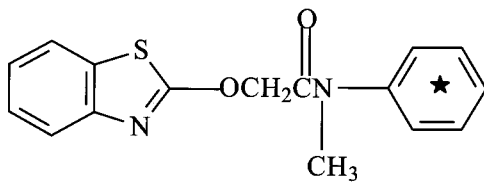


Fig. 1. Structure of mefenacet formula and ^{14}C -labeled position.

재료 및 방법

공시농약 및 토양

본 실험에 사용된 mefenacet(Fig. 1)은 specific activity가 3.4 MBq/mg 인 표지화합물과 순도가 98.5%인 비표지 화합물을 사용하였다. ^{14}C Mefenacet은 International Isotopes Munich (독일)로부터 구입하였으며, thin-layer chromatography 후 linear-analyzer(LB 282/511, Berthold)에 의해 확인한 결과 방사화학적 순도는 95.8% 이상이었다.

그리고 본 실험에 사용한 토양은 전국에 분포하고 있는 대표적인 5종의 모암 즉 화강암, 화강편마암, 석회암, 혈암 및 현무암의 주 분포지역을 토대로 6개 대표지역(용인, 대전, 부여, 장성, 아산, 제주 남원)의 논 토양을 토심 20 cm 깊이로 채취하여 음건한 다음 2 mm 체를 통과시켜 사용하였으며, 그 물리화학적 특성은 Table 1과 같다.

평형농도 도달시간 결정

Mefenacet의 흡착에 가장 효과적인 진탕시간을 결정하기 위하여 0.01 M CaCl_2 용액에 2.286 kBq의 표지화합물과 비 표지화합물을 전체농도가 2 mg/L이 되도록 처리한 ^{14}C mefenacet 용액 25 mL를 6종의 시험토양 5 g에 가하고 상온에서 200 rpm의 속도로 10, 30, 60, 180 및 300분 동안 진탕한 다음 $12,000 \times g$ 에서 15분 동안 원심 분리하였다. 상정액 5 mL를 취하여 그 방사능을 측정하고 최초처리 방사능과의 차이로부터 토양 흡착량을 역산하였으며, 흡착량의 증가 변화가 없는 시점을 흡착평형 도달시간으로 결정하였다.

토양흡착

Mefenacet의 토양 흡착실험은 US EPA guideline(US EPA)¹³⁾을 참조하여, 0.01 M CaCl_2 용액에 ^{14}C mefenacet 2.286 kBq과 비 표지화합물을 가하여 전체농도가 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 및 3.2 mg/L이 되도록 시험용액을 조제한 후 시험토양 5 g에 시험용액을 25 mL씩 넣고 상온에서 5시간 동안 200 rpm의 속도로 진탕 흡착시킨 다음 $12,000 \times g$ 에서 15분간 원심 분리하여 취한 상정액 5 mL의 방사능을 측정하여 최초처리 방사능과의 차이를 역산하여 토양 흡착량을 계산하였다.

용액 중 농도의 토양 흡착을 나타내는 방법에는 Freundlich의 흡착 등온식(adsorption isotherm equation)과 분배법칙(distribution law)을 사용하는 것이 일반적이다. Freundlich의 흡착 등온식은 다음과 같다.

Table 1. Physicochemical properties of the test soils

Soil series	pH (1:5, H_2O)	Organic matter (%)	CEC (cmol^+/kg)	Particle size distribution (%)			Texture
				Sand	Silt	Clay	
Yongin	5.2	2.95	6.56	31.0	53.0	16.0	SiL
Daejeon	5.6	0.55	5.17	72.4	17.0	10.6	SL
Buyeo	5.4	2.27	10.6	50.5	42.5	7.0	SL
Jangseong	6.2	1.36	8.66	11.3	59.8	28.9	SiCL
Asan	6.8	1.32	4.47	79.9	12.1	8.2	LS
Namwon ^{a)}	4.5	20.3	32.9	8.3	59.2	32.5	SiCL

^{a)} Located in the south of Jeju island.

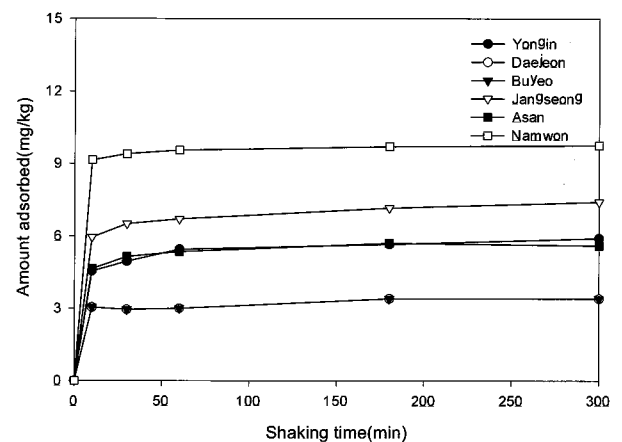


Fig. 2. Change in the concentration of mefenacet adsorbed to soils as a function of shaking time.

$$x/m = K_f \cdot C^{1/n} \quad (1)$$

식(1)을 log 형태로 바꾸면

$$\log x/m = 1/n \log C + \log K_f \quad (2)$$

- X : 흡착된 양
- m : 흡착제(토양)의 양
- X/m : 토양에 흡착된 농도
- C : 용액 중 평형농도
- K_f : 흡착상수
- 1/n : 기울기

식(2)에서 $\log C$ 에 대한 $\log x/m$ 값을 대입하여 흡착상수 K_f 와 기울기 1/n을 구할 수 있다. 한편 분배법칙은 다음 식(3)과 같다

$$x/m = K_d \cdot C \quad (3)$$

x/m 과 C는 식(1)과 같고 K_d 는 화합물의 분배 계수이다.

결과 및 고찰

흡착 평형시간 결정

Mefenacet의 토양흡착 시간을 결정하기 위하여 진탕 시간에 따른 흡착량을 알아본 결과 Fig. 2와 같이 대전통과 부여토 토양이 남원통과 장성토 토양에 비해 다소 낮은 흡착율을 보였으나 대체로 약제처리 후 3시간 경과 시부터 일정한 흡착량을 보였으므로 흡착반응시간이 5시간이면 모든 토양에서 충분한 흡착평형이 이루어 질 것으로 판단되어 진탕시간을 5시간으로 결정하였다. US EPA의 guideline (1982)¹³에 따르면 24시간 사이에 평형농도를 비교하여 5% 이하의 차이를 나타내면 가장 빠른 시간을 평형에 도달한 시간으로 정하여 그에 따라 진탕 시간을 결정하고 있다.

흡착 등온식

Mefenacet의 농도별 흡착량에 따른 Freundlich 흡착 등온선을 Fig. 3으로 나타내었다. 흡착 등온식과 상관계수는 Table 2에 나타내었다. 흡착상수(K_f)는 Table 3에서 보는 바와 같이 제주도 화산회토(미사질식양토)인 남원통에서 89.2로 가장 높게 나타났으며 사양토인 대전통에서는 2.37으로 가장 낮게 나타났다. 이것을 토성별로 분류하면 미사질식양토 > 미사질양토 > 양질사토 > 사양토 순으로 나타났는데 부여토가 같은 사양토인 대전통에 비해 높은 흡착상수를 나타낸 것은 유기물 함량이 많고 양이온치환용량(CEC)이 크기 때문인 것으로 보인다. 이것은 농약의 토양 흡착에 미치는 요인과 관련하여 Kobayashi 등¹²은 mefenacet의 토양 흡착에 가장 중요한 요인은 유기물 함량임을 보고한 것과 일치하는 결과이었으며 Lim과 Bong¹⁴이 전국 22개 토양통을 대상으로 alachlor와 paraquat의 흡착에 미치는 인자에 관한 연구에서 토양 특성의

영향은 유기물 함량 > 양이온치환용량 > 점토함량 > pH 순이었다고 보고한 것과 같이 mefenacet의 토양 흡착에 있어서는 토양유기물 함량이 가장 큰 영향을 미친 것을 알 수 있었고 다음으로 양이온치환용량, 점토광물의 순이며 pH는 크게 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다.

용인통과 부여토 토양의 흡착 상수 K_f 값은 각각 5.86과 7.57인데 그 원인은 용인통이 오히려 점토광물의 함량은 높으나 양이온 치환용량이 용인통에서 6.56, 부여통에서 10.57로서 용인통이 부여통보다 낮기 때문인 것으로 판단된다. 여기서 K_f 값은 흡착의 정도 또는 강도를 나타내는 상수로서 평형농도(C)가 단위농도(mg/L)일 때 흡착된 농약의 양(mg/kg)을 나타내므로 흡착능을 비교하기 위한 지표로 이용되고 있다¹⁵. 또한 Mark 등¹⁶의 토양 중 clomazon의 흡착실험보고에서 일반적으로 흡착 등온식의 기울기이면서 평형 농도와 흡착량 사이의 비직선성의 정도를 나타내는 1/n 값이 1보다 크면 점토광물에 의해 흡착이 좌우되고 1보다 작으면 토양 유기물에 의해 좌우된다고 하였는데 본 실험에서는 6개 지역 전 토양에서 흡착 등온식의 기울기가 1보다 작은 0.70~0.80사이이므로 유기물 함량이 흡착에 가장 중요한 인자임을 시사하였다.

한편 토양과 물 사이에서 농약의 분배정도를 나타내는 지표로서 K_f 값과 함께 화합물과의 친화성 정도를 나타내는 분배계수(distribution coefficient, K_d)는 다른 토양과 현격한 차이를 보이는 제주 남원통 토양의 평균 197을 제외하고는 2.90~17.0범위이며, 그 크고 작음은 K_f 값의 순서와 일치하였다.

지하수 오염 가능성 평가

Cleveland¹⁷의 보고와 같이 화합물의 토양 중 이동성의 지표로서 사용되는 토양 유기탄소의 분배 계수(K_{oc})는 식(4)과 같이 산출하였는데 여기서 상수 1.724는 Hamaker와 Thomson²⁰ 식에서 유기물 함량(% organic matter; %OM)을 유기탄소 함량(% organic carbon; %OC)으로 나눈 값이다. 그리고 $K_{OM} = K_d \times 100 \div \%OM$ 이므로, 결국 $K_{oc} = K_{OM} \times 1.724$ 이 되며 이것은 통상 유기물 함량을 정량(Tyurin 법)할 때 일반적으로

Table 2. The linear regressional analysis for adsorption isotherms of mefenacet in six soils

Soil series	Designation	Linear relationship	R ²
Yongin	S-1	Y = 0.7781 X + 0.7677	0.9942
Daejeon	S-2	Y = 0.7555 X + 0.3753	0.9990
Buyeu	S-3	Y = 0.7671 X + 0.8791	0.9962
Jangseong	S-4	Y = 0.7021 X + 0.9851	0.9938
Asan	S-5	Y = 0.7383 X + 0.7417	0.9962
Namwon	S-6	Y = 0.8007 X + 1.9505	0.9972

Table 3. Adsorption characteristics of mefenacet in six soils and GUS indices

Soil series	K_f	1/n	K_d	K_{oc} ^{a)}	GUS index
Yongin	5.86	0.78	5.87~11.8	451.3	2.42
Daejeon	2.27	0.76	2.01~4.14	908.0	1.87
Buyeu	7.57	0.77	7.68~15.2	817.7	1.96
Jangseong	9.66	0.70	10.6~28.9	2158.9	1.20
Asan	5.52	0.74	5.30~11.8	1035.2	1.77
Namwon	89.2	0.80	128~265	1668.4	1.40

^{a)} K_{oc} was calculated by the average K_d values and the contents of organic matter of the soils used.

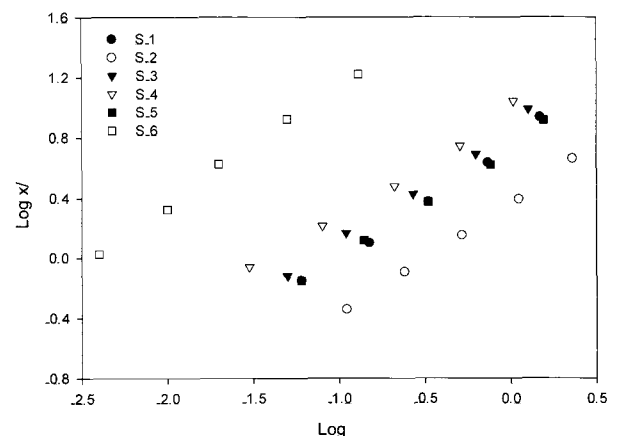


Fig. 3. Freundlich adsorption isotherms of mefenacet in six soils.

적용되는 관계식이다¹⁹⁾.

$$K_{oc} = K_d \times 100 \times 1.724 \div \% OM \text{ -----}(4)$$

토양별 K_{oc} 값은 장성통에서 2160으로 가장 높은 수치를 나타내었고 제주 남원통에서 1670, 그리고 나머지 토양에서도 451~908의 범위로서 높게 나타나 상대적으로 토양 중 이동성은 매우 낮은 것으로 판단된다. 또한 Sundaram 등¹⁹⁾(1997)은 토양 중 diflufenzuron과 fenitrothion의 흡,탈착에 관한 보고에서 Ground water Ubiquity Score index(GUS index)를 이용하여 두 화합물의 지하수 오염 가능성을 산출하였는데 그 산출식은 식(5)과 같고 화합물의 GUS 값이 2.8을 초과하면 leacher(용탈성 농약)로 분류되고 1.8 미만이면 nonleacher(비용탈성 농약)로 분류되며 그 중간영역(1.8~2.8)은 transitional(전이성 농약)로 분류된다.

$$GUS = \log[DT_{50}(\text{soil})] \times (4 - \log K_{oc}) \text{ -----}(5)$$

본 실험 결과를 식(5)에 적용하면 장성통, 아산통, 제주 남원통 토양이 각각 1.2, 1.8, 1.4으로 nonleacher로 나타났고 용인통, 대전통, 부여통 토양에서는 각각 2.4, 1.9, 2.0으로 중간영역에 속하는 GUS값을 나타냄으로써 전 토양에서 mefenacet에 의한 지하수 오염 가능성은 매우 낮은 것으로 판단되었다. 그러나 Kim²⁰⁾은 유기탄소기준 흡착분배계수와 화합물의 반감기를 이용하는 GUS 지수는 지수는 일반화된 용탈가능성의 평가기준으로는 유용하지만 유기물 함량이 매우 높은 화산회토와 일반적인 수준에 해당하는 양토의 토주 이동실험 결과와 비교하면 각개 토양조건을 충분히 반영하지는 못한다고 보고하였다. 본 실험에서도 토양 반감기는 토양잔류성 실내모텔실험 결과²¹⁾로 얻어진 성적 중 가장 긴 69일을 적용하여 GUS값을 산출하였기 때문에 포장환경에서의 정확한 이동성을 예측한 결과라고 볼 수는 없다. 일반적으로 농약은 매우 다양한 환경적 요인 즉, 강우나 기온, 햇빛 및 작물재배 등이 복합적으로 작용하는 포장에서의 분해속도 보다 향온, 향습 및 광이 차단된 조건의 실내 모델실험에서는 그 분해속도가 포장조건에 비해 느리게 나타난다는 것을 감안하면 본 실험의 결과에서도 mefenacet의 토양 중 이동성은 낮으며, 따라서 그로 인한 지하수 오염 가능성도 낮은 것으로 판단되었다.

요 약

물리화학적 특성에 따른 mefenacet의 토양 중 흡착 특성을 알아보고자 전국을 대표하는 6개 지역 토양을 채취하여 흡착실험을 하였다. 흡착 평형 도달 시간은 5시간이었고 각 토양에 대한 흡착실험 결과 화산회토(미사질식양토)인 제주 남원통의 흡착계수 K_d 값이 89.2로서 가장 높았고 사양토인 대전통은 2.37으로 가장 낮았다. 각 토양에 대한 흡착계수의 크기는 미사질식양토 2종>미사질양토 1종>양질사토 1종>사양

토 2종 순이었으며, mefenacet의 토양 흡착에 미치는 토양의 특성은 토양유기물>양이온치환용량>점토광물 순이었고 토양 pH는 크게 영향을 미치지 않았다. 한편 흡착 분배계수와 토양잔류 반감기를 이용하여 유기화합물의 지하수 오염 가능성을 평가하는 수단으로 사용되는 GUS 값을 산출한 결과 3개 지역 토양은 1.20~1.77이었고 나머지 3개 토양은 1.87~2.42로서 전자는 비용탈성(nonleacher), 그리고 후자는 전이용탈성(transitional)으로 분류되어 mefenacet은 6개 지역 토양에서는 지하수 오염 가능성이 매우 희박한 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. Carringer, R. D., Weber, J. B. and Monaco, T. J. (1975) Adsorption-desorption of selected pesticides by organic matter and montmorillonite, *J. Agric. Food Chem.* 23(3), 568-572.
2. Bailey, G. W. and White, J. L. (1970) Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil, *Residue Rev.* 32, 29-92.
3. Chiou, C. T., Peters, L. J. and Freed, V. H. (1979) A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds, *Science* 206(16), 831-832.
4. Minegelgrin, U. and Gerstl, Z. (1983) Reevaluation of partition as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soil, *J. Environ. Qual.* 12, 1-11.
5. Khan, S. U. (1974) Adsorption of bipyridylum herbicides by humic acid, *J. Environ. Qual.* 3, 202-206.
6. Senesi, N. and Testini, C. (1980) Adsorption of some nitrogenated herbicides by soil humic acid, *Soil Sci.* 130, 314-320.
7. Shea, P. J. (1986) Chlorsulfuron dissociation and adsorption on selected adsorbents and soils, *Weed Sci.* 34, 474-478.
8. Weber, J. B., Shea, P. J. and Weed, S. B. (1986) Movement, adsorption and release in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 582-588.
9. Korea Agricultural Chemicals Industrial Association (1996) Pesticide Superintendence.
10. Nakamura, N., Kobayashi, K., Shim, I. S. and Nagatsuka, S. (1996) Influence of soil organic matter content on mefenacet concentration in soil water and the phytotoxic activity, *Weed Research, Japan*, 41(4), 339-343.
11. Kobayashi, K., Nakamura, N., Shim, I. S. and Nagatsuka, S. (1996a) Relationship of herbicidal activity of soil-applied mefenacet to its concentration in soil water and adsorption in soil. *Weed Research, Japan*, 41(2), 98-102.
12. Kobayashi, K., Nakamura, N., Shim, I. S. and Naga-

- tsuka, S. (1996b) Influence of soil organic matter content on mefenacet concentration in soil water and the phytotoxic activity, *Weed Research, Japan*, 41(4), 339-343.
13. US EPA (1982) Sediment and soil adsorption isotherm-transport process, *In Chemical fate test guideline, CG 1710 & CS 1710*, Office of Pesticide and Toxic Substance, US Environmental.
 14. Lim, S. K. and Bong, W. A. (1992) Studies on the several soil factors affecting on achlor and paraquat adsorption by soils, *Kor. J. Environ. Agri.* 11(1), 101-108.
 15. Kim, K and Kim, Y. H. (1990) Adsorption of butachlor on soils, *Kor. J. Environ. Agri.* 9(2), 105-111.
 16. Mark, M. L., Liebl, R. A. and Slife, F. W. (1989) Adsorption of clomazone on soils, sediments, and clays, *Weed Sci.* 37, 440-444.
 17. Cleveland, C. B. (1996) Mobility assessment of agrochemicals-current laboratory and suggestions for future directions, *Weed Technology* 10, 157-168.
 18. Hamaker, J. W. and Thomson, J. M. (1972) Organic chemicals in the soil environment, Marcel Dekker Inc., New York, p.49-143.
 19. Sundaram, K. M. S., Sloane, L. and Nott, R. (1997) Adsorption and desorption kinetics of diflufenuron and fenitrothion in two different boreal forest soils, *J. Environ. Sci. Health*, B32(1), 1-24.(Gustafson, D. I., (1989) *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 339-357.
 20. Kim, C. S. (1999) Mobility of pesticides in soils as affected by adsorption characteristics, A thesis for the degree of Ph. D, Seoul National University, Suwon, Korea.
 21. Kim, S. M. (2002) Elucidation of the behavior of the herbicide mefenacet in the soil environment, A thesis for the degree of Ph. D, Chungbuk National University, Cheongju, Korea.
-