

살균제 Procymidone의 토양 중 동태

최규일* · 성기용 · 김정규¹⁾

국립농산물품질관리원 시험연구소 안전성분석과, ¹⁾고려대학교 생명환경과학대학 환경생태공학부
(2005년 4월 14일 접수, 2005년 6월 15일 수리)

Behaviors of the Fungicide Procymidone in Soils

Gyu-Il Choi*, Ki-Yong Seong, and Jeong-Gyu Kim¹⁾ (National Agricultural Products Quality Management Service, Research & Experiment Institute, NAQS, Seoul 150-804, Korea, ¹⁾Division of Environmental Sciences and Ecological Engineering, College of Life and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea)

ABSTRACT: This study was focused on adsorption, leaching, photolysis, and hydrolysis of the fungicide procymidone in soils. Adsorption type of procymidone on three different soil were well fitted to Linear and Freundlich isotherm. Distribution coefficients (Kd) were ranged from 2.75 to 12.18 and Freundlich isotherm Kf value 1.99~9.98, 1/n value 0.74~0.89. Desorption rates were 20.1~34.0% (Namgye), 26.3~44.6% (Jigog) and 31.6~50.9% (Baegsan series) and desorption hysteresis were 0.65~0.79, 0.55~0.73 and 0.49~0.68. Procymidone seemed to be stable to photolysis in acidic and neutral solutions but hydrolyzed rapidly in alkaline solution. Considering leaching properties procymidone mobility low in soils.

Key Words: procymidone, adsorption, desorption, leaching, photolysis, hydrolysis

서 론

2003년 국립농산물품질관리원에서 농산물 주생산단지과 대규모 시설재배단지 및 친환경농산물 생산지의 토양에 대해 잔류농약을 조사한 결과 100개소 토양시료 중 31개소가 검출되었는데, 13개 지역의 토양에서 procymidone이 0.007~0.108 mg/kg의 농도로 빈도수가 높게 검출되었다¹⁾. Kim 등²⁾은 procymidone의 분해에 관한 연구에서 국내 인삼재배 토양 중 차광조건에 따라 반감기가 7일~161일로 다양하다는 보고를 하였고, 실내 항온배양 실험결과로부터 계산된 procymidone의 반감기는 248일(25°C) 및 330일(10°C)로서 포장실험결과에 비해 길어졌는데, 이는 procymidone이 가수분해 또는 미생물에 의한 분해 등에 안정한 화합물이라 하였다²⁾. Procymidone의 흡착실험에 관한 국내 연구(김 등, 2002) 결과, 인삼 재배토양에서 흡착등온식은 S-type를 보이는데 이는 토양의 흡착 부위에 대한 수용액내 분자들의 경쟁에서 비롯되는 것으로 유추하였고, 흡착은 유기물 함량에 의존적인 경향을 보인다 하였지만, 사용되어진 토양의 유기물

함량 차이는 큰 격차를 보이지 않아, 특이적인 현상을 관찰하지 못하였다³⁾. 한편 토양 중에 있어서 농약의 동태는 외국에서는 많은 연구가 진행되고 있으나, 국내에서는 이에 대한 연구가 미진하며, 더구나 우리나라는 주식이 쌀인 관계로 연구 대상도 논토양이 주이거나 잡초방제 등에 사용되는 제초제에 대한 연구가 많고 밭토양을 대상으로 살균제나 살충제에 대한 연구는 미흡한 실정이므로, 이에 대한 연구가 필요하다.

이에 본 연구는 우리나라 재배지 토양의 농약 잔류량 분석결과 검출빈도가 가장 높게 나온 procymidone의 토양중에서의 동태를 규명하기 위하여 토성이 상이한 두 토양을 대상으로 실험하였다.

Procymidone의 토양중 소실을 파악하고자, 유기물 함량과 토성이 다른 밭토양(남계동, 지곡동, 백산동)에서 procymidone의 흡·탈착현상과 약제의 하부로의 이동성에 관여된 용탈실험을 통한 지하수로의 오염가능성을 평가하였다. 또한 밭토양은 자연광에 직접 노출되어 약제의 광분해 가능성이 담수상태의 논토양보다 클 것으로 예상되어 토양 표면에서의 광분해율을 조사하였으며, 수계환경에 잔류시 수중 가수분해 실험을 통한 분해율을 알아보았다.

*연락처:

Tel: +82-2-2165-6120 Fax: +82-2-2165-6006
E-mail: dover@naqs.go.kr

재료 및 방법

공시토양 및 농약

본 실험에 사용된 토양은 충남 서산시 음암면 울목리 토양(백산토, clay loam)과 충북 영동군 서송원리 토양(지곡토, sandy loam) 그리고 유기물 함량이 높은 영동군 주곡리 포도밭토양(남계토, sandy loam)에서 깊이 20 cm까지의 표토를 채취하여 음건한 다음 2 mm 체를 통과한 시료를 4°C의 냉장고에 보관하면서 실험재료로 사용하였다.

Procymidone(순도 99.8%) 표준품은 Dr. Ehrenstorfer 사 제품을 사용하였으며 약제의 물리화학적 특성²³⁾은 Table 1과 같다.

공시 토양의 이화학성 분석

공시 토양의 이화학성은 농업과학기술원의 토양 및 식물체분석법⁴⁾에 준하여 분석하였다. 토양의 pH는 초자전극법(1:5, H₂O)을 이용하였으며, 입도분석은 pipette법으로 측정 후 미국 농무성 분류법에 따라 토성을 결정하였다. 유기물 함

량은 Tyurin법으로, 총질소 함량은 block digester로 분해하여 Kjeldahl 자동분석기로 증류, 적정하였다. 양이온 치환용량은 1 N ammonium acetate(pH 7)로 침출하여 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrometers)로 정량하였으며, 주요 특성은 Table 2와 같다.

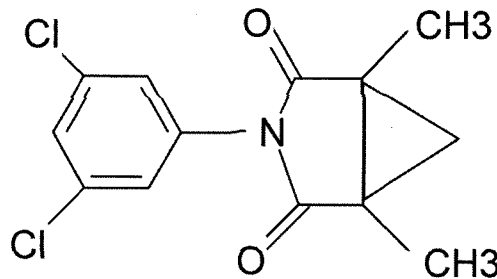
흡착실험

흡착실험은 US EPA guideline⁵⁾ 및 Yang⁶⁾, Morillo⁷⁾ 등의 방법을 변형하여 수행하였다.

121°C, 775 mmHg에서 5분간 멸균한 증류수를 이용하여 0.01 M CaCl₂ 용액을 조제한 후 0.1, 0.4, 0.8, 1.2 및 2.0 mg/l의 농도로 맞추어 3반복으로 흡착실험에 이용하였다. 원심분리관에 각 농도의 용액 10 ml와 토양 2 g을 넣고 23±2°C로 유지되는 수욕조에서 분당 100회의 속도로 왕복진탕하여 흡착실험을 수행하였다.

흡착평형실험은 초기농도를 2.0 mg/l로 조제한 흡착용액 10 ml와 토양 2 g을 원심분리관에 가한 후 0.5, 1, 4, 7, 10, 24시간 동안 진탕한 다음, 4,000 rpm에서 15분 동안 원

Table 1. Physicochemical properties of procymidone²³⁾



Chemical structure

IUPAC name

N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarboximide

Molecular formula

C₁₃H₁₁Cl₂NO₂

Vapor pressure

18 mPa (25°C)

Kow

LogP = 3.14 (26°C)

Solubility

4.5 mg/L (25°C) in water . Acetone 180, xylene 43, methanol 16 (all in g/L, 25°C)

Stability

Stable under normal storage conditions. Stable to light, heat and moisture

Soil persistence

Persists in soil for 4-12 weeks, depending on humus content

Table 2. Physicochemical properties of the soils used

Soil series	Texture ^{a)}	Particle size distribution (%)			pH	O.M ^{b)} (%)	CEC ^{c)} (cmol+/kg)	T-N ^{d)} (%)
		Sand	Silt	Clay				
Namgye	SL	59.1	23.0	17.9	6.4	3.9	11.2	0.236
Jigog	SL	74.8	12.6	12.6	7.2	1.4	7.9	0.051
Baegsan	CL	40.8	25.8	33.4	5.5	1.7	8.4	0.078

^{a)} SL, sandy loam ; CL, clay loam.

^{b)} O.M : Organic matter.

^{c)} CEC : Cation exchange capacity.

^{d)} T-N : Total nitrogen.

십 분리하였다. 상정액 5 ml를 별도의 원심분리관에 취하여 *n*-hexane으로 1분간 3회 추출하였다.

흡착실험결과는 직선식, Freundlich 흡착등온식 및 Langmuir 흡착등온식을 비교하여 평가하였다.

탈착실험

탈착실험은 Krutz, Huang, Hong⁸⁻¹⁰⁾의 방법을 참고하여 수행하였으며, Hysteresis index(HI)는 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Hysteresis index} = \frac{q_e^d - q_e^s}{q_e^s}$$

q_e^d , q_e^s 는 흡착, 탈착시 흡착제(고체상) 농도이며, T(온도)와 C(용액농도)는 탈착 및 흡착실험의 조건이다. 즉, 온도와 용액 내의 잔류농도이다. 0.1, 0.4, 0.8, 1.2, 2.0 mg/l의 procymidone 용액 10 ml를 토양 2 g에 가해 24시간 진탕 후 원심분리하여 상정액 5 ml를 제거한 다음 0.01 M CaCl₂ 용액 5 ml를 다시 가해 24시간 진탕 후 원심분리하여 흡착 실험과 동일한 과정에서 3회 연속으로 실시하였다. 초기 흡착량과 탈착 실험 후 용액 농도의 차이를 계산하여 탈착량으로 하였다.

토양 중 잔류농약 분석

채취한 토양시료에 acetonitrile 100 ml를 가해 polypropylene 병에 취하여 회전식 진탕기로 200 rpm 1시간 진탕 추출 후 원심분리기를 이용하여 4,000 rpm에서 5분간 원심분리 하였다. 상정액 20 ml를 40°C에서 감압농축한 후 ethylacetate 4 ml에 재용해 하여 solid phase extraction (SPE) 정제용 시료로 사용하였다. NH₂ 카트리지(BondElut[®], 1 g, Varian)에 ethylacetate 5 ml로 활성화시킨 시료 2 ml를 전개 후 ethylacetate 5 ml로 용출시켰다. 용출액을 농축 후 acetone 2 ml에 다시 녹여 일정량을 GLC-ECD로 분석하였다(Table 3).

토양 중 광분해 실험

US EPA guideline¹¹⁾에 준하여 자연광 조건하에서 광분해 실험을 하였다. 공시토양 3종을 121°C, 775 mmHg에서 고압멸균기로 1시간 간격으로 연속 3회 멸균하여 광분해 실험에 사용하였다¹⁸⁾. 토양 200 g에 10 mg/l의 표준용액 200 ml를 균일하게 살포한 후 용매를 완전히 휘발시켰다. 직경 9 cm, 높이 1.5 cm의 유리 petri dish에 토양 10 g 썩을 칭량하여 3월말에서 5월 중순 사이의 구름이 없는 날 자연광 하에서 바람의 영향을 피해 오전 9시에서 오후 5시까지(일평균 8시간 기준) 노출시켰고, 흐리거나 비오는 날은 실험실로 옮겼다. 대조구는 petri dish를 aluminum foil로 감싸 자연광에 노출하며 2반복으로 광분해 실험을 하였다.

용탈실험

길이 5 cm, 내경 5 cm인 Pyrex[®] 칼럼을 총 길이가 35 cm가 되도록 연결하여 칼럼 하부에는 silane 처리된 유리섬유를 깔고 그 위에 모래를 5 cm 높이로 충전한 다음 칼럼의 상부까지 공시토양을 넣고 진동기를 이용하여 상하로 균일하게 2회 반복으로 충전하였다^{7,10)}.

이 토양 칼럼에 0.01 M CaCl₂ 용액을 3일간 흘려보내 안정화시킨 다음 acetone에 용해된 procymidone 100 mg/l 표준용액 5 ml를 칼럼 상단에 가한 후 실험실내에서 2시간 정지시켰다.

칼럼하부에 정량펌프(Gilson사, France)를 연결하여 유속을 0.2 ml/min로 유지하면서 0.01 M CaCl₂ 용액을 2주간 3 l 용출시켰다. 용출수를 일정시간 경과 후 분취하여 *n*-hexane으로 분배 추출한 다음 농축하여 GLC-ECD로 분석하였다. 한편 용탈실험 후의 토양 칼럼 내 토양은 5 cm 토층별로 분석하였으며, 모래와 유리섬유에 남아있는 약제는 acetone을 넣고 초음파 추출하여 25-30 cm층과 합한 후 토층별 약제의 분포량 분석에 사용하였다¹²⁾.

용탈 이동성 평가는 Helling 등이 제안한 방법¹³⁾인 retardation factor(RF)을 적용하여 다음과 같이 계산하였다.

$$RF = 1 + K_f \times P_b/\eta$$

Table 3. Gas chromatographic conditions for the analysis of procymidone residues

Instrument	Agilent 6890. (Agilent, USA)
Detector	Electron capture detector (ECD)
Column	DB-5 (30 m × 0.25 mm I.d, 0.25 μm film thickness)
Temperature	Column : 130°C (2 min) → 7°C/min → 200°C (0 min) → 10°C/min → 300°C (5 min) Injector : 250°C Detector : 320°C
Gas flow rate	Carrier N ₂ : 1.2 mL/min Make up N ₂ : 60 mL/min
Injection volume	: 1.0 μl, split ratio 70:1

Kf는 토양흡착계수이며, Pb는 용적밀도(bulk density)와 η 는 공극률(porosity)이다.

수중 가수분해 실험

가수분해 측정은 US EPA guideline¹⁴⁾과 OECD guideline¹⁵⁾에 준하여 수행하였다. 멸균수로 조제한 pH 4.0, 7.0, 9.0의 완충용액(Clark and Lubs solution)을 25°C와 40°C에서 3일간 보관하며 pH를 조절한 다음, procymidone의 농도가 2.0 mg/l 되도록 한 후 이 용액 10 ml를 길이 10 cm, 직경 2.5 cm의 유리병에 채워 넣고 마개를 씌운 후 parafilm으로 밀봉하여 공기의 유입을 방지하며 3반복으로 실험하였다. 실험은 광의 영향을 배제하고자 암상태의 항온조건에서 약제처리 후 30분 이내, 1시간, 3시간, 1, 3, 5, 10, 17, 29, 57, 92, 124일차에 각각 시료를 채취하여 분석하였다. 시료 5 ml를 취하여 n-hexane 30 ml로 3회 반복추출하고 농축한 다음 acetone에 재용해 하여 GLC-ECD로 정량하였다.

분해에 미치는 온도의 영향은 Arrhenius equation을 이용하여 계산하였다¹⁶⁾.

$$\log(H_1 / H_2) = (E_a/19.145)(1/T_1 - 1/T_2)$$

위의 식에서 E_a 는 activation energy(J/mol)이며, H_1 과 H_2 는 절대온도 T_1 , T_2 에서의 반감기이며, 19.145는 이상기체 상수 R(8.314 J/mol)을 \log_{10} e로 나눈 값이다.

결과 및 고찰

분석법의 검출한계 및 회수율

Procymidone은 토양에서 0.005 ng의 검출한계와 0.015 mg/l의 정량한계를 물에서는 검출한계가 0.001 ng이었고, 정량한계가 0.005 mg/l이었다. 검량선의 재현성도 5일 동안 r^2 값이 0.9943~0.9998로 직선성이 우수하였고, 분석결과와의 재현성은 6회 연속으로 반복 측정한 결과 변이계수 값이

0.29~0.42%로 0.5% 내의 낮은 변이율을 나타내어 본 분석 조건에서 기기안정성이 우수하였다.

토양에서 회수율은 90.4~110.7%, 물에서는 90.8~101.9%, 변이계수(CV)는 0.03~6.4% 및 3.9~4.4%로 나타나서 분석간의 편차가 크지 않았다(Table 4).

분석법의 적정성에 대한 회수율과 변이계수는 EU¹⁷⁾에서는 회수율 70~110%, 변이계수 20%내를 FDA¹⁸⁾에서는 회수율 80~120%, 변이계수 20%내를, 잔류성 기준의 시험과 방법(농촌진흥청)²⁴⁾에서는 회수율 70~120%, 변이계수 20%내를 요구하는 바 본 분석법은 이들 범위 안에 드는 것으로 나타났다.

흡착실험

흡착에 미치는 시간의 영향을 조사하기 위한 시험결과는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 초기 30분 경과 후 낮은 흡착을 보인 다음 1~7시간 후에는 서서히 증가하다가, 평형 10시간 까지 약간씩 증가하였지만 이후 24시간 까지는 흡착량의 증가가 완만하여 흡착평형시간은 24시간으로 하였다.

토양별 흡착양상은 남계통과 백산통은 초기에 빠른 흡착을 보이다가 서서히 증가하는 경향이었고, 지곡통은 초기부터 후반부까지 일정하게 증가하였다. 각 실험마다 평형시간의 차이는 토양이나 약제의 특성에 따라 다르기 때문인 것으로 판단된다.

직선식으로부터 구한 분배계수(Kd)는 남계통, 지곡통, 백산통 토양이 각각 12.18, 2.75, 3.56으로 유기물 함량이 높을수록 크게 나타나 유기물 함량이 흡착에 미치는 영향이 큰 것으로 판단되었다.

Freundlich isotherm을 이용한 흡착실험에서 Kf(L/kg)값이 분배계수이며, $1/n$ 은 이온이 흡착되는 토양표면의 heterogeneity 정도를 나타내는 상수로 본 실험결과 공시토양 중 $1/n$ 이 0.74에서 0.89로 1.0이하로 나타나 흡착부위에 매질과 용매사이에 경쟁이 약하고, 강하게 흡착이 일어나는 L형이었다¹⁹⁾. Kf값은 남계통 9.98, 백산통 2.66, 지곡통 1.99의

Table 4. Recovery and LOQ of the analytical method for the analysis of procymidone in soil and water

Sample matrix	Fortification (mg/kg)	Recovery \pm CV(%) ^{a)}	LOD ^{b)} (ng)	LOQ ^{c)} (mg/kg)
Namgye	0.25	110.7 \pm 0.3	0.005	0.015
	1.25	90.5 \pm 2.4		
Jigog	0.25	102.9 \pm 5.1		
	1.25	90.4 \pm 5.7		
Baegsan	0.25	107.6 \pm 6.4		
	1.25	94.3 \pm 0.1		
Water	0.025	90.8 \pm 3.9	0.001	0.003
	0.125	101.9 \pm 4.4		

a) Mean values for triplicate samples with coefficient of variations.

b) LOD : Limit of detection (S/N>3).

c) LOQ : Limit of quantification.

순서로 유기물의 함량에 비례하였는데, 이는 직선식을 이용한 분배계수 K_d 값과 같은 경향이었으며, K_{oc} 값은 평균 339~538이었다.

Langmuir식에 의한 흡착상수 및 최대흡착량은 남계통에서 0.678 및 21.0 mg/kg($r^2=0.9141$)이었으나, 지곡통과 백

산통은 상관계수 값이 낮아($r^2=0.0786, 0.2538$) Langmuir식에 부합하지 않았다.

Procymidone의 흡착현상을 종합하면 Fig. 2와 같다. 직선식을 이용한 K_d 값과 Freundlich 식의 K_f 값은 남계, 백산, 지곡통 순으로 토양유기물 함량에 비례하였지만, 다른 요인

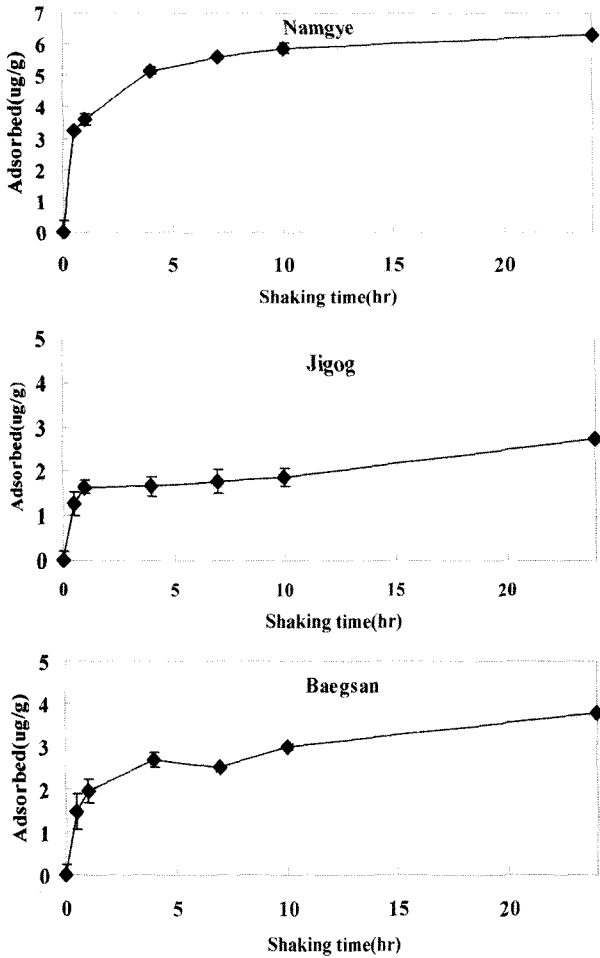


Fig. 1. Kinetics of procymidone adsorption on Namgye, Jigog and Baegsan soils. (vertical bar indicate \pm SD)

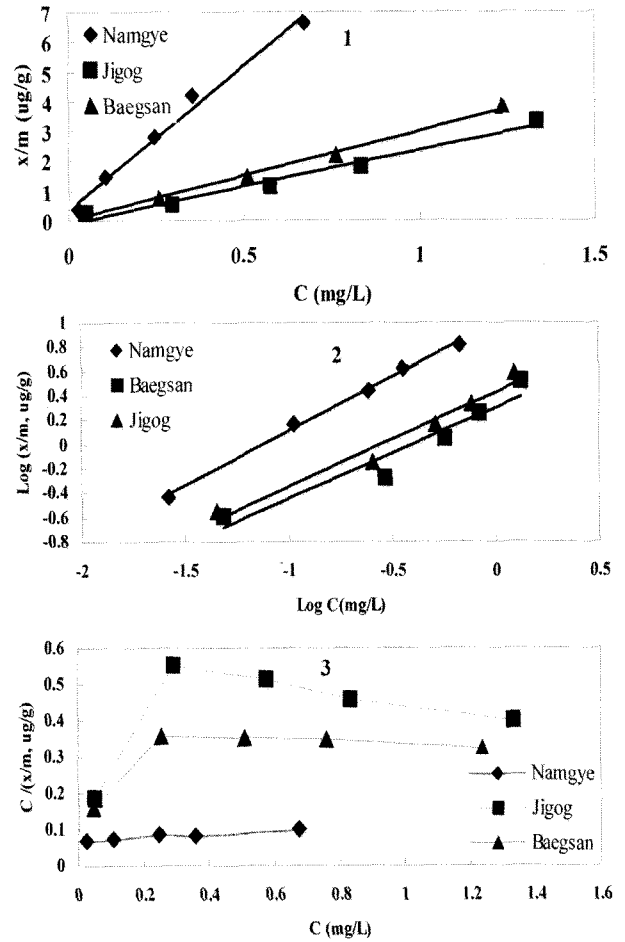


Fig. 2. Linear(1), Freundlich(2) and Langmuir(3) adsorptions of procymidone on Namgye, Jigog and Baegsan soils.

Table 5. Linear isotherm parameters of procymidone in soils

Soil	Equation	K_d^1 (average)	r^2
Namgye	$Y=9.6075X + 0.3851$	9.84 ~ 14.23 (12.18)	0.988
Jigog	$Y=2.4422X - 0.0926$	1.81 ~ 5.30 (2.75)	0.977
Baegsan	$Y=3.0001X + 0.4264$	2.81 ~ 6.23 (3.56)	0.993

¹ K_d : Sorption distribution coefficients

Table 6. Freundlich isotherm parameters of procymidone in soils

Soil	Linear relationship	1/n	K_{oc}^2 (average)	r^2
Namgye	$Y = 0.8912 X + 0.9994$	0.89	435 ~ 629 (538)	0.997
Jigog	$Y = 0.7485 X + 0.2999$	0.74	223 ~ 653 (339)	0.920
Baegsan	$Y = 0.7738 X + 0.4264$	0.77	272 ~ 604 (345)	0.968

² K_{oc} : Organic carbon normalized distribution coefficients

Table 7. Langmuir isotherm parameter of procymidone in soils

Soil	Equation	r ²	α ^{a)} (L/mg)	β ^{b)} (mg/kg)
Namgye	Y=0.0476X + 0.0702	0.914	0.678	21.0
Jigog	Y=0.0802X + 0.3722	0.079		NE ^{c)}
Baegsan	Y=0.091X + 0.2572	0.254		NE

^{a)}α : Adsorption constant for Langmuir sorption isotherm
^{b)}β : Maximum solute sorption from Langmuir sorption isotherm
^{c)}NE : Not estimated.

인 점토 함량에 따라 비교한 결과, 흡착량 및 분배계수는 오히려 점토함량이 낮은 남계토가 높고, 지곡토보다는 약간 높았는데, 이는 유기물의 함량 차이 정도로 차이를 보였다. 따라서 procymidone은 일정한 흡착부위가 있는 화학적 흡착 형태인 리간드 흡착이라기 보다는 비극성-비극성 분자간 토양 유기물에 약제가 녹아 들어가는 물리적 흡착 형태로 해석하는 것이 옳다고 판단된다. 이러한 현상은 흡착등온식의 비교에서도 두 약제 모두 흡착된 분자의 층은 다분자층 이면서 흡착제에 흡착되는 양이 제한이 없다는 무한흡착의 가정인 직선식과 Freundlich식에 모두 만족하였지만, 한 면으로만 흡착이 일어나는 단분자층인 유한흡착의 가정인 Langmuir 식에는 부합하지 않은 결과에서도 나타난 바이다.

탈착실험

탈착율은 남계토 20.1~34.0(평균 28.0%), 지곡토 26.3~44.6(평균 33.3)%, 백산토 31.6~50.9%(평균 46.3)로 유기물 함량이 높은 남계토가 탈착율이 낮았다. HI값은 0.65~0.79, 0.55~0.73, 0.49~0.68로 높게 나타나, 남계>지곡>백산토 순으로 HI값이 높았다. 전체적으로 공시 토양에서 procymidone은 강한 흡착에 따른 50% 미만의 낮은 탈착율로 비가역적인 반응 형태를 보였다(Table 8).

토양 중 광분해

자연광 하에서 반감기는 남계토, 지곡토, 백산토 각각 121.6, 81.5, 106.6일로 광에 노출시킨 후 21일 경과 후에도 20% 미만 분해되어, 특히 procymidone은 광에 안정하다는 보고²³⁾와 같이 자연광 조건하에서 광분해는 적게 나타났다(Fig. 3).

이러한 광분해는 자연광과 인공광에 따라 각각 큰 차이를 보이는데 Si²⁰⁾은 bensulfuron-methyl 광분해는 인공광에

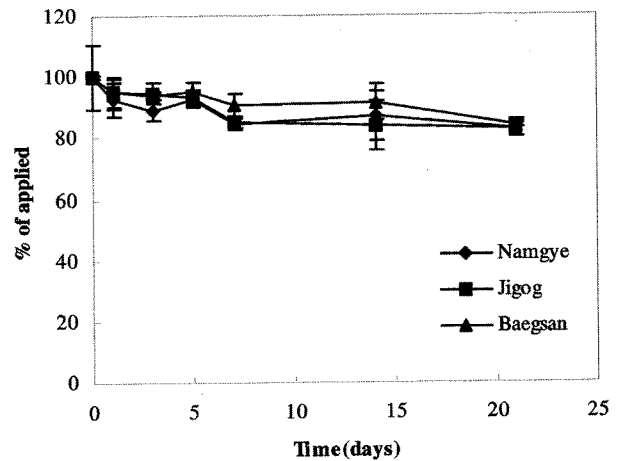


Fig. 3. Photolysis of procymidone on soil surface under sunlight. (vertical bar indicate ± SD)

서 21.9~59.2시간이었지만, 자연광하에서는 23.1~38.9일로 길게 나타남을 보고하였고, 살충제가 토양 표면에서 광분해시 토양성상, 토양수분, 미생물 활성, 광의 강도가 특히 영향을 미친다는 보고²¹⁾에서, 건조토양은 수분에 의한 가수분해나 미생물 영향이 적게 작용하여 반감기는 길게 나타나서 토양수분을 고려하지 않을 경우 과소평가될 수 있다 하였는데, 본 실험은 멸균 토양을 건조시킨 후 실험하였기 때문에 미생물의 영향이 배제되어 광 자체의 영향을 받았기 때문에 순수한 광에 의한 분해는 낮은 것으로 나타났다.

토양 중 용탈성

용탈실험결과는 Table 9와 같이 남계토는 2주동안 농약이 용출되지 않았는데, 유기물 함량이 많고, 흡착분배계수(Kd)가 12.18로 높아 토양에 강하게 흡착되었기 때문인 것으로 판단

Table 8. Sorption parameter and hysteresis indices of procymidone in soils

Soil	Adsorption			Desorption			Hysteresis Index				
	log Kf	1/n	R ²	log Kf	1/n	R ²	Ce=01. mg/L	0.4	0.8	1.2	2.0
Namgye	0.9994	0.8912	0.9972	0.5362	1.0464	0.9994	0.79	0.73	0.69	0.65	0.70
Jigog	0.2999	0.7485	0.9198	0.316	0.8728	0.994	0.73	0.55	0.57	0.57	0.58
Baegsan	0.4264	0.7738	0.9678	0.4506	0.9033	0.9989	0.68	0.49	0.51	0.49	0.50

된다. 지곡통은 초기 5시간 경과시 용출되지 않았으나, 1일 경과 후 서서히 증가하여 4일 경과시 최대 용출량을 보인 후 서서히 감소하였으며, 2주 동안 처리량의 75%가 용출되었다. 백산통은 초기 2일간 용출되지 않았으나 7일 경과시 최대 용출량을 보이며 그 이후에 서서히 감소하였으며 처리량의 48%가 용출되었다.

토층별 농약의 분포는 총 처리 농약의 양을 기준으로 남계통은 상위(0~10 cm)에 71.2%, 중간(10~20 cm)에 24.3%, 하단(20~30 cm)에 4.3%가 분포하여 대부분 10 cm 이내에 분포하였다. 지곡통은 22.0, 22.1, 11.9%가 백산통은 15.2, 18.8 및 33.4%가 상 중 하층에 각각 분포하였다.

용출량의 농도와 속도는 지곡통 > 백산통 > 남계통 순서로 나타났으며, 특히 유기물 함량이 높은 남계통은 2주 경과후에도 토양칼럼으로부터 용탈수로 용출되지 않았다(Table 9).

Koc 값을 이용하여 영국 SSLRC(Soil Survey and Land Research Centre)와 McCall 총설의 이동성 분류기준²²⁾에

따라 분류한 결과 procymidone은 남계통, 지곡통 및 백산통 각각 538, 339, 345로 나타나 MaCall총설의 분류로 medium~low class에 해당되고, SSLRC 이동성 기준에 의하면 moderately~slightly mobile에 해당되어 이동성이 낮은 물질로 되었다(Table 10).

또한 농약의 지하수 오염 잠재성을 평가할 수 있는 기준인 retardation factor(RF)를 비교한 결과 3.89~16.48로 moderately immobile과 very immobile에 속하였다. 따라서 본 토양에서 procymidone은 전반적으로 이동성이 매우 낮아 지하부로의 오염은 없을 것으로 판단된다.

수중 가수분해

Procymidone의 가수분해 반감기는 25°C, pH 4.0, 7.0 및 9.0에서 85.5, 65.3, 0.2일 미만이었으며, 40°C, pH 4.0, 7.0 및 9.0에서는 각각 22.2, 18.9, 0.2일 미만이었다.

Procymidone의 가수분해에 미치는 온도의 영향은 pH

Table 9. Distribution of procymidone in each soil layer after two weeks of leaching periods and amounts of procymidone in leachates

Soil	Distribution (% of the total)			Leachate (% of the total)			Recovery (%)
	Soil layer (cm)			1 L	2 L	3 L	
	0~10	10~20	20~30				
Namgye	70.26	23.16	4.07	-	-	-	97.49
Jigog	22.04	21.10	11.91	1.03	15.56	23.32	94.96
Baegsan	14.29	17.69	32.44	8.56	19.46	4.31	96.75

Table 10. Classification of soil mobility potential of procymidone in soil

Soil	McCall's *	SSLRC**	RF***
Namgye	L	SM	VI (16.48)
Jigog	M	MM	MI (3.89)
Baegsan	M	MM	MI (5.87)

* McCall' classification : VH (very high) ; 0 - 50, H (high) ; 50 - 150, M (medium) ; 150 - 500, L (low) ; 500 - 2000, S (slight) ; 2000 - 5000, I (immobile) ; > 5000

** SSLRC classification : VM (very mobile) ; < 15, M (mobile) ; 15 - 74, MM (moderately mobile) ; 75 - 499, SM (slightly mobile) ; 500 - 4000, NM (non-mobile) ; > 4000

*** Retardation factor : VM (very mobile) ; < 1.0, M (mobile) ; 1.0 - 2.0 (mobile), MM (moderately mobile) ; 2.0 - 3.0, MI (moderately immobile) ; 3.0 - 10.0, VI (very immobile) ; > 10.0

Table 11. Effect of pH and temperature on the degradation of procymidone in aqueous buffer solutions

pH	Storage temperature (°C)	Regression equation		T _{1/2} (day)
		Equation	r ²	
4.0	25	Y = 2.2942e ^{-0.0081T}	0.990	85.5
	40	Y = 2.4233e ^{-0.0311T}	0.993	22.2
7.0	25	Y = 1.7156e ^{-0.0106T}	0.872	65.3
	40	Y = 1.6163e ^{-0.0366T}	0.976	18.9
9.0	25	Y = 2.3827e ^{-4.8404T}	0.999	< 0.2
	40	Y = 1.9016e ^{-5.0727T}	0.999	< 0.2

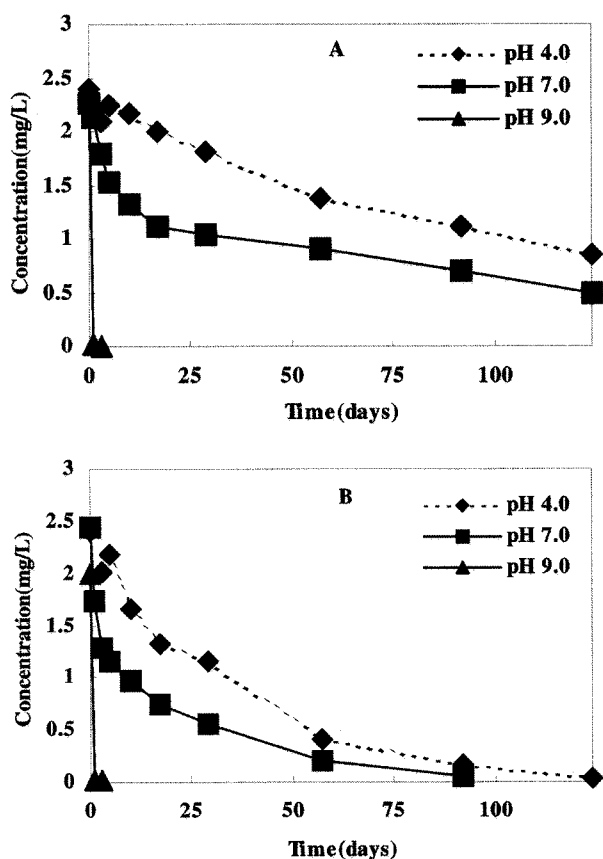


Fig. 4. Disappearance of procymidone at different pH values in aqueous buffer solution. (A, 25°C; B, 40°C)

4.0에서는 40°C가 25°C에 비해 반감기가 3.8배 짧았으며, pH 7.0에서는 3.5배 짧게 나타나 온도가 높을수록 분해가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.

Arrhenius equation¹⁷⁾을 이용하여 activation energy를 구한결과 pH 4.0에서는 15°C 상승시 E_a 가 69.8 kJ/mol 이었고, pH 7.0에서는 64.1 kJ/mol로 온도 증가에 따라 영향을 크게 받는 것으로 나타났다.

따라서 procymidone은 산성 및 중성에서는 알칼리성보다 분해가 느렸으며, 알칼리에서는 가수분해가 신속하게 이루어지는 것으로 나타났다. 분해속도는 25°C보다 40°C에서 더 빨랐다.

요 약

살균제 procymidone의 토양 중 행적에 관한 흡탈착, 용탈실험과 광분해 및 가수분해 실험을 통한 농업환경 중 동태를 구명코자 하였으며, 그 결과는 다음과 같다. 흡착은 직선식과 Freundlich식에 부합하였고, 분배계수는 2.75~12.18, Kf값은 1.99~9.98로 토양유기물 함량에 비례하였다. 토양별 탈착율은 백산>지곡>남계통의 순서로 높게 나타났다. 자연

광 하에서의 광분해는 느려 자연광에 의한 직접적인 분해는 적을 것으로 사료되었으며, 용탈 이동성은 낮아 Macall총질 및 SSLRC 이동성 분류에 따라 low class에 속했고 특히 유기물 함량이 높은 남계통은 2주 경과후에도 농약이 용탈되지 않았다. 가수분해 실험결과 procymidone은 산성 및 중성보다 알칼리 조건에서 가수분해가 빨랐으며, 높은 온도에서 분해가 빨랐다. 이상의 결과 procymidone은 토양환경에서 흡착량이 높고 이동성이 낮아 타 환경계로의 전이 정도는 매우 낮다고 평가되었다.

참고문헌

1. National Agriculture Products Quality Management Services (NAQS) The survey plan of agricultural products (2004)
2. Kim, H. K. and Lee, K. S. (2002) Effect of coverings on the growth of ginseng and the persistency of procymidone in growing soil. *Kor. J. Environ. Agric* 21(1), 24-30.
3. Kim, H. K., Lee, Y. H. and Lee, K. S. (2002) Adsorption and degradation of procymidone in ginseng cultivating soils. *Kor. J. Environ. Agric* 21(1), 286-290.
4. National Institute of Agricultural Science and Technology (RDA) Methods of soil and plant analysis, p. 35-126.
5. US EPA (2004) Sediment and soil adsorption isotherm. 40CFR-CHAPTER I-PART 796.
6. Yang, Y. and Sheng, G. (2003) Pesticide Adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue. *J. Agric. Food Chem* 51, 5047-5051.
7. Morillo, E., Undabeytia, T., Cabrera, A., Villaverde, J., and Maqueda, C. (2004) Effect of soil type on adsorption-desorption, mobility, and activity of the herbicide norflurazon. *J. Agric. Food Chem* 52, 884-890.
8. Krutz, L. J., Senseman, S. A., Mcinnes, K. J., Zuberer, D. A. and Tierney, D. P. (2003) Adsorption and desorption of atrazine, desethylatrazine, deisopropylatrazine, and hydroxyatrazine in vegetated filter strip and cultivated soil. *J. Agric. Food Chem* 51, 7379-7384.
9. Huang, G., Li, Q. and Zhang, X. (2003) : Adsorption and desorption of atrazine by three soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol* 71, 655-661.
10. Hong, M. K., Park, J. W. and Kim, J. E. (2001) Behaviors of chloronicotinyl insecticide acetamiprid

- in soil, *Kor. J. Environ. Agric* 20(3), 162-168.
11. US EPA (1996) Fate, transport and transformation test guidelines, OPPTS 835.5270. Indirect photolysis screening test.
 12. Oh, K. S., Oh, B. Y., Park, S. S., Jin, Y. D. and Lee, J. K. (1998) Leaching, soil residue, and volatilization of dicamba from controlled released granular formulations, *Kor. J. Pesti. Sic* 2(1), 53-58.
 13. Helling, C. S. and Dragun, J (1980) Soil leaching tests for toxic organic chemicals. *In Proc. Symp. on Test Protocols for Environmental Fate and Movement of Toxicants* p. 43-88. Assoc. of Official Analytical Chemists. Washington, DC.
 14. US EPA (2002) Hydrolysis as a function of pH at 25°C. 40CFR 796.3500.
 15. OECD (2002) Guidelines for the testing of chemicals. Hydrolysis as a function of pH. OECD guideline 111.
 16. Vischetti, C. and Esposito, A. (1999) Degradation and transformation of a potential natural herbicide in three soils. *J. Agric. Food Chem* 47, 3901-3904.
 17. Siebers, J. and Ralf Hanel (2003) Assessment of residue analytical methods for crops, food, feed, and environmental sample: the approach of the European Union, *Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals*, pp. 13-37. John Wiley & Sons Ltd.
 18. FDA (2001) Guidance for industry bioanalytical method validation, CEDR.
 19. Pusino, A., Liu, W. and Gesse, C. (1994) Adsorption of triclopyr on soil and some of its components. *J. Agric. Food Chem* 42, 1026-1029.
 20. Si, Y. B., Yue, Y. D., Chen, H. M. and Zhou, D. M. (2003) Photodegradation of bensulfuron-methyl on soil surface. *Pest Manag Sci* 60, 286-290.
 21. Graebing, P. and Chib, J. S. (2004) Soil photolysis in a moisture and temperature controlled environment. 2. Insecticides. *J. Agric. Food Chem* 52, 2606-2614.
 22. Kim, C. S. (2002) Mobility of pesticides in soils as affected by adsorption characteristics, Ph. D. Thesis, Seoul Nat Univ.
 23. Tomlin, C. D. S (2003) *The Pesticide Manual*. (13th ed.) British Crop Protection Council, UK.
 24. 농촌진흥청 (2005) 농약등록시험담당자 교육교재; 잔류성 시험의 기준과 방법, 농진청고시 제 2003-7호.