

粘土鑛物에 의한 Trifluralin의 吸着 및 活性變化

李植載 · 崔 旻

慶北大學校 農科大學 農化學科

Adsorption and Activity Changes of Trifluralin by Clay Minerals

Lee, Jyung Jae · Choi, Jyung

Dept. Agric. Chemistry, Coll. of Agric., Kyungpook Natl. Univ.

Summary

This study was carried out to know the Trifluralin adsorption experiment was determined with slurry method and the bioassay was conducted with barley seedlings.

The adsorption of Trifluralin on clay minerals nearly was reached to equilibrium concentration by shaking for 18 hours.

The more the amount of clay minerals, the more Trifluralin was adsorbed by clay minerals.

However the amount of Trifluralin adsorption per gram of clay minerals was reduced.

The amount of Trifluralin adsorbed was higher on Montmorillonite than Zeolite and Kaolinite. And Kd value of Trifluralin was the greatest on the Montmorillonite.

緒 論

農業의 近代化 및 農村勞動力의 不足으로 省力化가 절실히 要求되고, 이와 더불어 農藥의 使用은 필수불가결의 條件처럼 인정되고 있다. 특히 除草劑의 使用量은 急激한 增加를 가져와, 1983 年에는 年間 使用量이 成分量으로 3912 %에 이르게 되었다.¹⁾

黃酸銅이나 亞黃酸 소오다와 같은 無機化合物

의 除草劑가 非農耕地 除草劑로서 使用하게 된 것은 오래전부터이나, 오늘날과 같이 除草劑의 보급을 이루게 된 것은 1942年 Zimmerman 등에 의하여 發見된 選擇性 除草劑인 2,4-D의 등장으로부터 始作되었다.²⁾

雜草防除를 위해서 施用되는 大部分의 除草劑는 結局 土壤으로 移動되어 吸着, 蓄積되거나³⁾, 微生物이나⁴⁾ 土壤環境 要因等에 의해 分解 또는 流失되어 藥劑의 活性이 減少된다.⁵⁾ 따라서

除草劑와 土壤間의 反應은 除草劑의 藥效 및 藥害에 重大한 影響을 미칠뿐 아니라¹⁾, 土壤汚染을 左右하는 要因이 되기도 한다.

土壤에 의한 除草劑의 吸着은 除草劑의 理化學的 性質²⁾ 및 土壤有機物含量¹⁾, 粘土礦物의 種類³⁾, pH, C. E. C²⁾와 施用된 藥劑의 濃度 등⁴⁾이 重要한 因子로 作用하는 것으로 알려져 있다.

本 研究에서는 土壤處理型 除草劑인 Trifluralin 이 서로 性質이 다른 粘土礦物인 Kaolinite, Montmorillonite, Zeolite 와의 反應 및 이들 粘土礦物의 處理로 인한 Trifluralin 의 活性變化를 調査하였다.

材料 및 方法

1. 供試材料

本 實驗에 使用한 粘土礦物은 Kaolinite, Montmorillonite, Zeolite 의 3 種으로 粘土의 採取는 Webber 와¹²⁾ Hence³⁾의 方法에 따라 모았다. 여기에 1N-KCl, NaCl, CaCl₂ 및 MgCl₂ 를 各各 添加하여 各 Ion 으로 飽和시킨 粘土를 K, Na, Ca 및 Mg-Clay 試料로 하였다.

供試藥劑는 一般名이 Trifluralin 이며 化學名이 α, α, α Trifluoro-2,6-dinitro-N, N-dipropyl-p-toluidine 인 發芽前 處理型 選擇性 除草劑를 使用하였다.

2. 實驗方法

試料量別 吸着量을 調査하기 위해서 各 粘土試料를 100, 200, 300, 400, 500 mg 씩을 秤量하여 5 ppm의 Trifluralin 溶液 50 ml 씩을 添加하여 反應시켰다.

藥劑의 濃度別 吸着量 實驗은 各 粘土試料 200 mg에 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ppm의 Trifluralin 溶液을 50 ml 씩 添加하여 反應시켰다.

pH別 吸着量 實驗은 各 粘土試料 200 mg에

1, 3, 5 ppm의 Trifluralin 을 各各 50 ml 씩 添加하고 懸濁液의 pH를 3에서 10 까지 1N-HCl 과 1N-NaOH로 調節한 다음 反應시켰다.

生體檢定은 金의 方法에¹³⁾에 따랐으며, 生育 阻害率은 다음 式에 의하여 算出하였다.

$$\text{生育阻害率(\%)} = \frac{\text{無處理區草長} - \text{處理區草長}}{\text{無處理區草長}} \times 100$$

Trifluralin 의 分析 및 Gas Chromatography의 條件은 李의 方法에¹⁴⁾에 따랐으며, Trifluralin 의 回收率은 5 反覆 平均 98.26%이었으나 本 實驗의 分析值에는 回收率을 補正하지 않았다.

結果 및 考察

基礎實驗 結果 Gas chromatogram의 Retention time은 約 2.2分이었으며 限界 檢出量은 0.01 mg으로 나타났다. 또 Trifluralin - 粘土 懸濁液의 反應平衡時間은 22時間이었으며 K, Na, Ca, Mg로 飽和시킨 粘土試料 相互間에는 供試 藥劑의 吸着 및 活性變化에 큰 差異가 없었으므로 本 報告에서는 K-Clay 試料에 대해서만 發表하고자 한다.

1. 試料量의 影響

粘土量에 따른 Trifluralin 의 吸着量을 調査하기 위해서는 粘土量을 달리하여 同一 濃度の Trifluralin 과 懸濁시켜 吸着量을 測定한 結果는 Fig. 1 과 같았다.

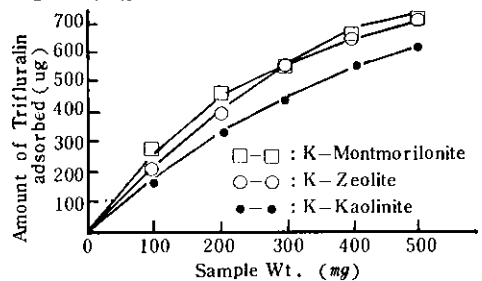


Fig. 1. Effect of clay amount on Trifluralin adsorption.

粘土量이 많아질수록 Trifluralin의 吸着量은 增加하였다. 粘土量의 增加는 反應表面積의 增加를 意味하므로 吸着量이 많아짐은 당연한 結果로 여겨지지만 Fig. 2에서와 같이 單位重量當 吸着量은 粘土量이 적을수록 增加되었다.

즉 粘土量을 많이 할수록 全吸着量은 增加하지만 吸着率의 增加는 正比例하지 않으며 이는 粘土:溶液의 比率를 크게 하면 Trifluralin의 吸着이 빨라지고 單位重量當 吸着量은 그 比率이 클수록 적어지는 것을 意味한다.

2. 藥劑 濃度의 影響

粘土 200 mg에 Trifluralin 溶液을 各 濃度別로 50 ml씩 添加하여 얻은 等溫 吸着曲線은 Fig. 3과 같다.

Trifluralin의 添加濃度가 增加함에 따라 吸着量은 增加하였으며 Montmorillonite가 Zeolite나 Kaolinite에 비해 다소 많은 吸着量을 보였다. 粘土의 種類에 따른 吸着量의 差異를 알아 보기 위하여 Kd值 즉 Distribution coefficient를 數値로 나타내면 Table 1과 같다.

Kd值의 범위는 29.59~48.29로 Montmorillonite가 다른 粘土보다 높은 Kd值를 나타냈다. 添加濃度가 높을수록 Kd值는 점점 작아졌는데 이는 試料量別 吸着實驗에서 試料量이 增加할수록 單位 g當 吸着量이 줄어드는 것과 같은 結果이었다.

3. pH의 影響

pH의 變化가 Trifluralin의 吸着에 미치는 影響을 調査하기 위하여 pH의 變化에 따른 吸着量을 測定한 結果는 Fig. 4와 같았다.

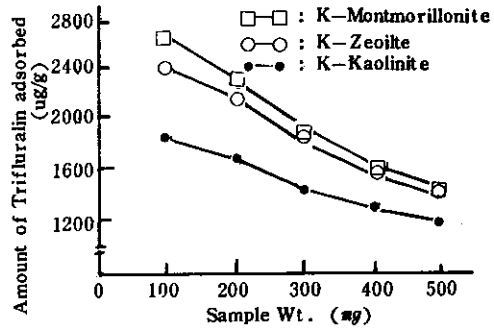


Fig. 2. Specific Trifluralin adsorption on three clay minerals by increasing the sample addition.

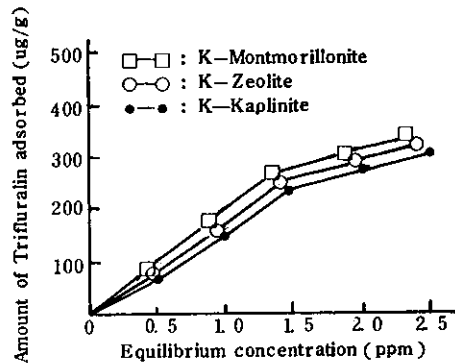


Fig. 3. Isothermal adsorption curves of Trifluralin on three clay minerals.

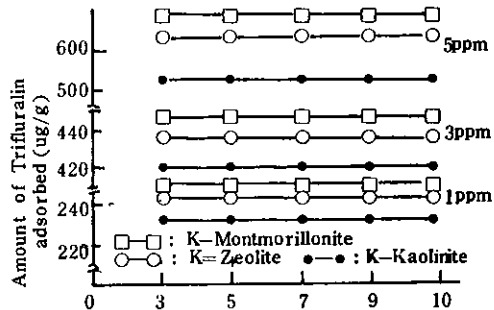


Fig. 4. Effect of pH on the adsorption of Trifluralin on three clay minerals.

Table 1. Kd values on the clays at different initial concentration of Trifluralin

Clay sample	Initial Trifluralin conc. (ppm)				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
K-Kaolinite	40.45	40.22	36.30	33.30	29.59
K-Zeolite	44.76	42.73	38.91	35.40	32.36
K-Montmorillonite	48.29	44.88	41.27	37.75	35.10

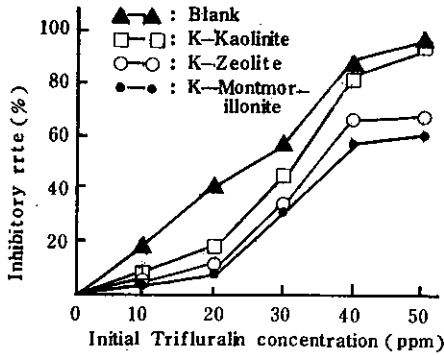


Fig. 5. The inhibitory rate of barley seedling growth by Trifluralin

pH의 변화에 따른 흡착량은 차이가 거의 없었다. 이러한 현상은 본 실험에 사용한 Trifluralin이 비 Ion성 농약임을 나타내고 또 수용액에서 Protonation도 일어나지 않음을 알수 있다. 이는 비 Ion성 농약인 Parathion에서 pH의 변화에 따른 흡착량은 변화가 없었다고 한 Sarina Sattzman 등의 보고서와¹⁰⁾ 일치하였다. 이와같이 토양 처리형除草劑인 Trifluralin의 흡착량이 pH의 변화에도 차이가 없는 것은 Ion exchange 또는 Ligand exchange 등에 의한靜電氣의 흡착 및 水素結合에 의해서 흡착이 일어나는 것이 아니고 粘土表面의 Van der Waals 힘에 의한物理的 흡착이 일어나기 때문으로 思料된다.

4. 生體檢定

藥劑處理濃度 및 粘土種類에 따른 大麥의 生育阻害率을 調査한 結果는 Fig. 5와 같았다. 大麥의 生育은 Trifluralin의 濃度를 增加시킬

수록 阻害되는 傾向이었으며 粘土鑛物의 添加는 그 阻害率을 약간 減少시켰다. 粘土의 種類別로 볼 때는 Kaolinite添加區의 生育阻害率이 Montmorillonite나 Zeolite에 비해 다소 큰 傾向을 보였다. 이는 Trifluralin이 粘土鑛物에 吸着되면 그 活性이 減少됨을 意味한다. 結果적으로 Trifluralin의 活性은 Trifluralin이 粘土鑛物에 吸着됨으로서 弱化되는 것으로 思料된다.

摘 要

Kaolinite, Zeolite 및 Montmorillonite에 Trifluralin을 添加하여 吸着實驗을 行하고 大麥을 使用하여 粘土懸濁液에서의 Trifluralin의 活性變化를 調査하였다.

Trifluralin의 吸着量은 Montmorillonite > Zeolite > Kaolinite의 順序이었으며 粘土量이 많아질수록 吸着量은 增加되었으나, 單位重量當 吸着量은 減少하였다.

Trifluralin의 濃度가 높을수록 吸着量은 增加하였으며 各濃度에서 Montmorillonite가 가장 높은 Kd值를 나타냈다.

Trifluralin은 懸濁液의 pH變化에도 불구하고 吸着量의 差異는 없었다. 이는 粘土表面에 Trifluralin이 物理的인 힘에 의해서 吸着된 것이라고 判斷되었다.

Trifluralin의 濃度가 增加함에 따라 大麥의 生育은 阻害되었으나 粘土鑛物의 添加로 大麥의 生育阻害率은 약간 減少되었다.

引 用 文 獻

1. Choi Jyung and Shigenori Aomine. 1972. Effect of the soil on the activity of pentachlorophenol. Soil Sci. Plant Nutri. 6; 255 - 260.
2. Corbin, F. T., R. P. Upchurch and F. L. Solman. 1971. Influence of pH on the phytotoxicity of herbicides in soil. Weed Sci. 19; 233 - 236.

3. Hence, K. J. 1969. Influence of pH exchangeable cation and presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite. *Can. J. Soil Sci.* 49:357 - 364.
4. Isensee, A. R., Plimmer, J. R. and B. C. Turner. 1969. Effect of light on the herbicidal activity of some amiben derivatives. *Weed Sci.* 17: 520-523.
5. Jonen, B. G. and E. A. Drew. 1977. Ecological effects of pesticides on soil microorganisms. *Soil Sci* 123; 319-324.
6. Kozaak, J. and Toth, S. J. 1983. Adsorption of five phenylurea herbicides by selected soils of Czechoslovakia. *Weed Sci.* 31:368 - 375.
7. Miller, J. H., Keely, P. E., Carter, C. H. and Thullen, R. J. 1975. Soil persistence of trifluralin, benefin and nitralin. *Weed Sci.* 23; 211 - 216.
8. Narine, D. R. and Guy, R. D. 1982. Binding of diquat and paraquat to humic acid in aquatic environments. *Soil Sci.* 133; 356 - 361.
9. Nearpass, D. C. 1965. Effect of soil acidity on the adsorption, penetration and persistence of simazine. *Weed.* 13; 341 - 346.
10. Saltzman, S., Kliger, L. and B. Yaron. 1972. Adsorption-desorption of parathion as affected by soil organic matter. *J. Agric. Food Chem.* 20; 1224 - 1228.
11. Upchurch, R. P. and D. D. Mason. 1962. The influence of soil organic matter on the phytotoxicity of herbicides. *Weeds.* 10; 9 - 14.
12. Weber, J. B. 1966. Molecular structure and pH effects on the adsorption of 13 s-triazine compounds on montmorillonite clay. *Tech. American Mineralogist.* 51; 1657 - 1670.
13. 金東徹. 1984. 粘土鑛物에 의한 Nitrofen 의 吸着 및 活性變化. 慶北大 碩士論文.
14. 農藥工業協會. 1984. 農藥年報. 時事文化社. p. 99.
15. 李東秀. 1984. Trifluralin 의 土壤中 分解. 慶北大 碩士論文.
16. 李成煥, 洪鍾旭. 1982. 改訂 農藥學. 鄉文社. p. 226.