

Propanil (3', 4' - dichloropropionanilide) 의 溶液中 環境條件에 따른 分解樣相

申允教 · 金章億 · 洪鍾旭

慶北大學校 農科大學 農化學科

Degradation Pattern of Propanil (3', 4' - dichloropropionanilide) as
affected by Environmental Condition of Solution

Shin, Yun Gyo · Kim, Jang Eok · Hong, Jong Uck

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

Summary

In order to study the degradation pattern of propanil in solution, the environmental factors such as temperature, pH and UV irradiation effect on propanil degradation were investigated.

The degradation of propanil in solution was more rapid in high temperature than in low.

The production amount of DCA was increased in high temperature, and then was decreased in a certain period of time because of conversion to TCAB, but the concentration of TCAB was maintained without more degradation.

Propanil was rapidly hydrolyzed in alkaline solution as well as in strong acidic solution.

Degradation product, DCA was rapidly produced and condensed to TCAB in strong acidic and alkaline condition.

On exposure to ultraviolet light, 90 % of original propanil was degraded within 20 minutes, 0.3 ppm of DCA was produced in 10 minutes, and maintained the concentration throughout irradiation times.

緒 論

農業의 科學化와 省力化의 一環으로 農藥의 使用量은 날로 增加하고 있는 實情이다. 農業의 生産性을 增加시키기 위해 使用되는 農藥은 自然環境 中에 撒布되어 病害虫 및 雜草를 防除한다.

그러나 이들 農藥의 상당량이 自然環境 內에 殘留하게 되어 生態界에 各種 影響을 미치는 것으로 알려져 왔다.^{1,2)} 또한, 使用된 農藥이 分解되면서 生成되는 分解產物이 環境 內의 여러가지 要

因에 많은 影響을 미치므로³⁾ 農藥이 自然環境 中에서 分解되는 樣相을 糾明하는 것은 環境保全의 側面에서 크게 意義가 있을 것으로 생각된다.

널리 使用되고 있는 除草劑인 propanil (3', 4' - dichloropropionanilide) 의 溶液 中에서의 分解 產物은 DCA (3, 4 - dichloroaniline) 와 TCAB (3, 3', 4, 4' - tetrachloro azobenzene) 로 本人 等에 의해서 分離 및 同定되었다.⁴⁾ Propanil 은 photosensitizer 存在 下에서 分解가 促進된다

는 報告가¹⁾ 있으며, 植物體 內에 存在하는 酵素의 作用으로 分解된 propionic acid는 CO₂로 酸化되지만, DCA는 土壤粒子上에 吸着되거나 TCAB로 縮合되어 土壤에 오래 殘留한다.^{1,4)}

지금까지 大部分의 研究는 propanil의 土壤과 作物體 內에서의 殘留, 分解 및 生物活性에 關한 것으로, 溶液 中에서의 여러가지 環境條件을 달리하였을 때의 分解經路에 關한 報文은 많지 않은 實情이다.

따라서, 本 研究에서는 溶液 中 propanil의 分解樣相을 調査하기 위해서, 分解에 關與하는 여러가지 環境因子 中 溫度, pH 및 紫外線 照射의 影響을 究明하여 溶液 中에서 除草劑 propanil의 分解樣相을 밝히고자 한다.

材料 및 方法

1. 供試農藥

Propanil은 標準品(99.9%), 原劑(92%) 및 乳劑(35%)를 使用하였으며, DCA(99.9%)는 特級 試藥을 使用하였다.

2. 農藥處理

原劑와 乳劑 stock soln.을 증류수로 2,200 및 2,000ppm되게 稀釋한 後 各 試料를 100ml 褐色 瓶에 20ml씩 取하고, 水分蒸發을 抑制하기 위하여 aluminum foil과 vinyl lap으로 封한 後 0, 30, 50 ± 2 °C의 恒溫條件에서 0, 3, 7日과 2, 4, 6, 8, 10, 12 週동안 保管하면서 溫度에 따른 propanil의 分解樣相을 調査하였다. pH의 影響을 調査하기 위하여는 0.1N HCl 溶液과 0.1N NaOH 溶液을 加하여 溶液의 pH를 2, 5, 7, 9 및 12로 調節한 後 30 ± 2 °C의 恒溫條件에서 保管하였다.

紫外線 照射의 影響을 調査하기 위하여는 propanil 原劑 2ppm 液을 petri dish (眞徑 9cm)에 2ml씩 取하여 溶媒를 揮發시킨 後 30 ± 2 °C의 恒溫條件에서 uv lamp (300nm, 20w at 1. cm)로 0, 10, 40, 80, 120 分과 4, 8, 16, 24 時間동안 照射하면서 分解樣相을 調査하였다.

3. 分析方法

試料 2ml와 10ml를 test tube에 取하여 증류수 10ml와 飽和 NaCl를 加한 後 0.1N NaOH를 加하여 pH 11이상으로 調節하고 n-nexane으

로 1分間 vortex mixer를 使用하여 propanil 및 分解產物을 抽出하여 水층을 버리고 n-nexane 층을 稀釋하여 GC의 分析試料로 使用하였다.

이들 試料의 分析은 electron capture detector (⁶³Ni)가 裝置된 Hitachi 663-50 Gas chromatograph를 利用하여 peak의 height로 定量하였으며, 이때의 分析條件과 回收率은 前報¹⁾에서 詳述한 바와 같다.

本 實驗에서는 殘留量의 計算에 回收率을 補正하지 않았다.

結果 및 考察

1. 溫度의 影響

Propanil의 分解에 關與하는 溫度의 影響을 調査하기 위해 溶液의 溫度를 0 °C, 30 °C 및 50 °C로 달리 하여 propanil 原劑 2ppm의 分解樣相을 보면 Fig. 1과 같다. 溶液의 溫度가 높을수록 propanil의 分解는 대체적으로 빨랐으며, 또한 分解產物인 DCA의 生成量은 propanil의 分解가 빠른 溫度區에서 即, 0 °C에 비해 50 °C에서 많이 生成되는 것으로 나타났다. 4 週에 最高值를 보이는 DCA의 量은 그후 漸次 減少하는 傾向을 나타내었으나, 前報¹⁾에서 밝힌 다음 分解產物인 TCAB가 生成되지 않는 것은 生成된 DCA

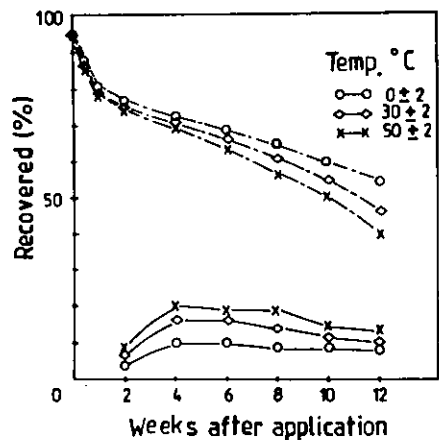


Fig. 1. Degradation curves of propanil technical under different temperature (Initial propanil concentration : 2 ppm) ——— : Propanil ——— : DCA

의 농도가 낮았기 때문으로 생각된다. 따라서 分解産物을 명백히 調査하기 위해 濃度を 보다 높은 200ppm의 경우에는 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 溫度를 높일수록 propanil의 分解가 빨랐으며, 4週 後부터 生成된 DCA는 6週째에 最高値를 나타내어 그후로는 점차 減少되는 傾向을 나타내었다. 6週 後 最高値를 나타낸 DCA가 減少함과 同時に DCA가 縮合되어 TCAB가 生成되어 12週까지 거의 一定한 水準을 維持하였다. 濃度を 더 높은 2000ppm의 propanil 分解樣相은 Fig. 3에서와 같이 溫度가 높을수록 그 分解가 빨랐으며, 分解産物인 DCA와 TCAB는 各各 1週 後와 4週 後부터 生成되는 것으로 나타났다.

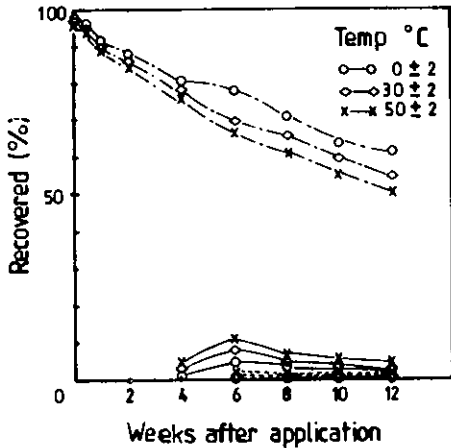


Fig. 2. Degradation curves of propanil technical under different temperature
(Initial propanil concentration : 200 ppm)
----- : Propanil ——— : DCA - - - - : TCAB

따라서, propanil은 前報에서 밝힌 바와 같이, DCA를 거쳐 TCAB로 分解縮合되고, 이때 propanil의 濃도가 높을수록 分解産物을 빨리 얻을 수 있었다.

Propanil製品은 Fig. 4, 5, 6과 같이 原劑와 대체적으로 비슷한 傾向으로 分解되었으며, 그 分解 또한 빨리 되는 것으로 나타났다. 2ppm의 경우 2週 後 生成된 DCA는 6週에 最高値를 나타낸 後 漸次 減少하였으며, TCAB가 生成되지 않는 것은 濃도가 너무 낮았기 때문으로 思料된

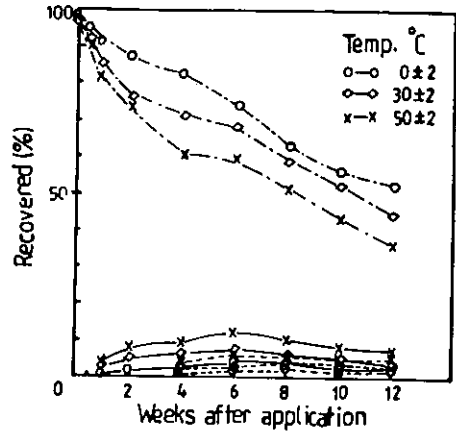


Fig. 3. Degradation curves of propanil technical under different temperature
(Initial propanil concentration : 2000 ppm)
----- : Propanil ——— : DCA - - - - : TCAB

다. 200ppm과 2000ppm에서도 溫度가 높을수록 propanil의 分解가 빨랐으며, 2000ppm의 경우 4週 後 DCA, 6週 後 TCAB가 縮合生成되었고, 濃도가 높은 2000ppm에서는 보다 더 빠른 1週 後에 DCA를 生成하여 4週 後에는 그 一部가 TCAB로 轉換되었다.

圃場實驗의 경우 21°C에서 32°C로 溫度를 增加시킬수록 propanil의 分解가 빨랐으며, 分解産物인 DCA의 生成量도 增加한다는 Hodgson의 報告¹⁾와 類似하게, 環境要因 中の 하나인 溫度의 變化가 propanil 分解에 큰 影響을 미치는 것으로 나타났다. Smith 등¹⁰⁾은 23°C로 溫度를 낮추었을 때, 그만큼 propanil의 分解를 減少시켰다고 하며, Lay 등¹⁰⁾은 溫度가 낮을수록 土壤中 propanil의 殘留量이 增加함을 報告한 바와 같이 propanil의 分解가 크게 달라짐을 알 수 있었다.

2. pH의 影響

pH의 影響을 調査하기 위해 溶液의 pH를 2, 5, 7, 9 및 12로 달리 하였을 경우 pH 2와 12의 強酸, 強알칼리 條件에서 propanil의 分解가 매우 빨랐으며, pH 5, 7 및 9에서는 多少 遲延 되었다. 各 pH 別로 propanil의 分解樣相을 보면, 먼저 pH 2 (Fig. 7)에서는 2, 200 및 2000 ppm 供히 그 分解가 매우 빨라 分解産物인 DCA와 TCAB의 生成도 各各 3日과 7日째에 나타

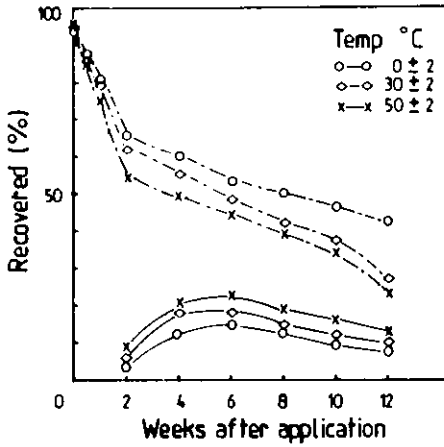


Fig. 4. Degradation curves of propanil formulation under different temperature (Initial propanil concentration : 2 ppm) ——— : Propanil ——— : DCA

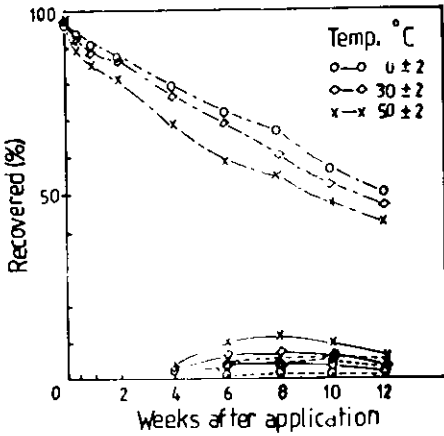


Fig. 5. Degradation curves of propanil formulation under different temperature (Initial propanil concentration : 200 ppm) ——— : Propanil ——— : DCA - - - - : TCAB

났다.

pH 5 (Fig. 8)에서는 propanil의 분해가 다소 지연되어 1週後生成된 DCA는 2000ppm의 경우 4週後 TCAB로 縮合되었으나, 200ppm에서는 10週後에야 TCAB로 轉換되었다.

pH 7 (Fig. 9)에서는 pH 5에서의 類似하게 분해가 遲延되었으며, 1週後生成된 DCA는 4週에 最高値를 보인 後 漸次 減少하였다. 濃度가 낮은 2 ppm에서는 TCAB의 生成은 볼 수 없었고, 200ppm에서는 DCA가 減少한 만큼 TCAB는 10週後에야 生成되었으며, 2000ppm에서는 4

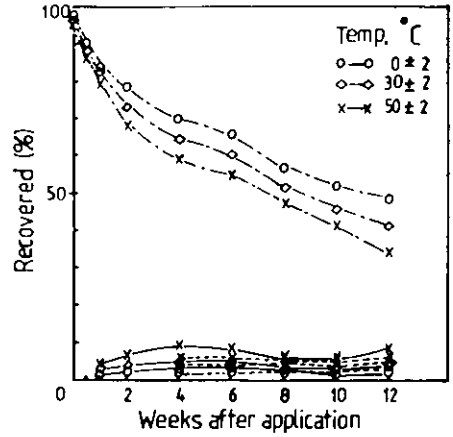


Fig. 6. Degradation curves of propanil formulation under different temperature (Initial propanil concentration : 2000ppm) ——— : Propanil ——— : DCA - - - - : TCAB

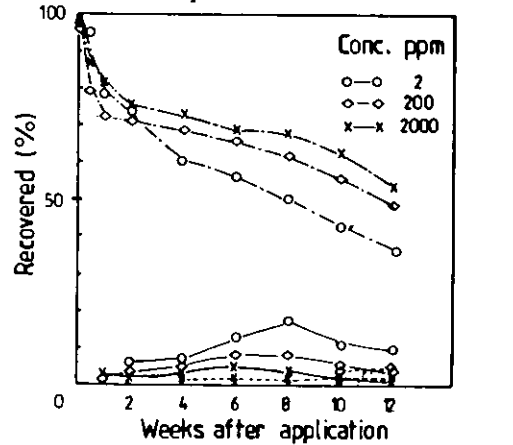


Fig. 7. Degradation curves of propanil in solution (pH level : 2) ——— : Propanil ——— : DCA - - - - : TCAB

週後 DCA가 TCAB로 縮合되었다.

pH 9 (Fig. 10)의 溶液에서는 pH 7에서 보다 propanil의 分解가 다소 빨랐다. 그런데 DCA는 pH 7과 마찬가지로 1週後 生成되었고, 2000ppm의 경우에도 4週後 TCAB로 縮合되었다. 그러나 200ppm에서는 pH 7의 경우에서보다 빠른 8週後 TCAB로 縮合되므로 알칼리條件에서 propanil의 分解가 빨라지는 것으로 思料된다.

pH 12 (Fig. 11)에서는 2, 200 및 2000ppm 供히 propanil의 分解가 급격히 빨라 1週後에는 DCA로 加水分解되고, 2週後에는 200ppm과 2000ppm에서 TCAB가 生成되었다. 이와 같이

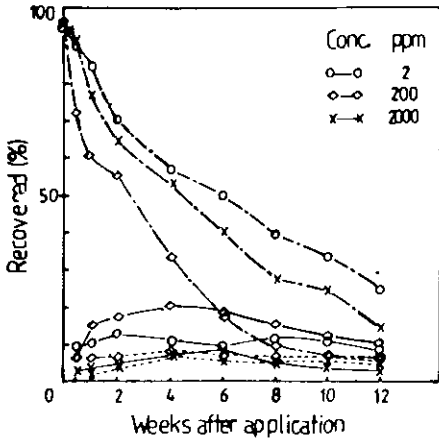


Fig. 8. Degradation curves of propanil in solution (pH level : 5)
 - - - : Propanil — : DCA ····· : TCAB

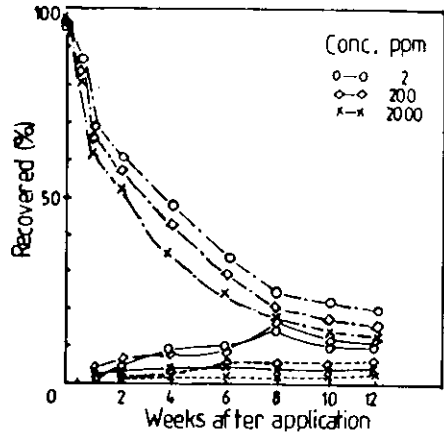


Fig. 11. Degradation curves of propanil in solution (pH level : 12)
 - - - : Propanil — : DCA ····· : TCAB

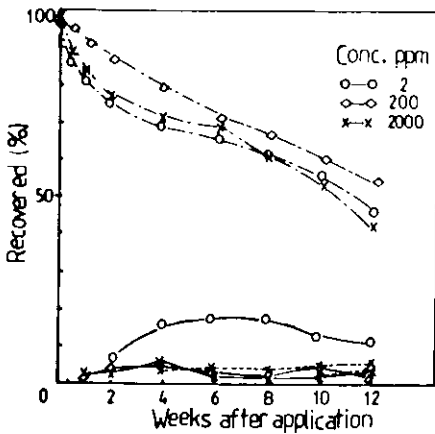


Fig. 9. Degradation curves of propanil in solution (pH level : 7)
 - - - : Propanil — : DCA ····· : TCAB

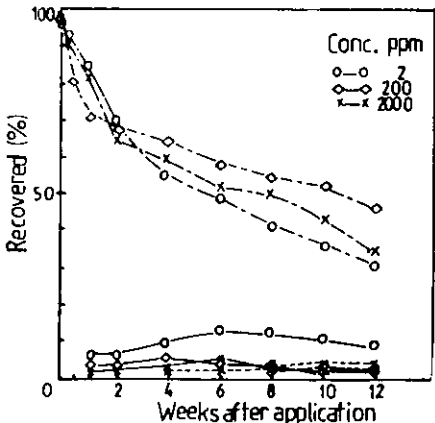


Fig. 10. Degradation curves of propanil in solution (pH level : 9)
 - - - : Propanil — : DCA ····· : TCAB

propanil은 알칼리 용액일수록 빨리 分解되었으며, 强酸에서도 그 分解가 빨라지는 것으로 나타났다.

이러한 結果는 PH를 增加할수록 propanil의 分解가 促進되어 쉽게 加水分解한다는 Miller 等の 報告¹⁾와 一致하였다. Burge²⁾는 土壤의 pH가 5.9에서 7.8로 增加할수록 微生物의 生育이 促進되기 때문에 propanil의 分解가 10%이상 빨라지며 DCA와 TCAB의 生成量이 많아지는 것으로 報告하였다.

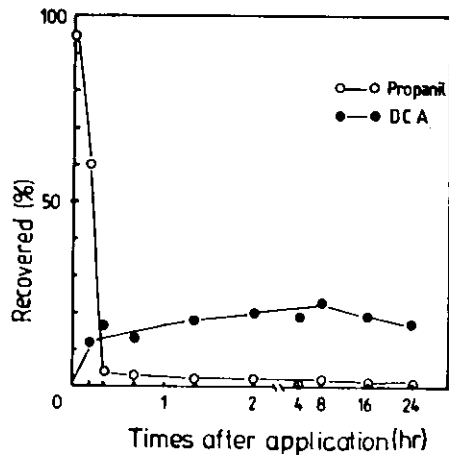


Fig. 12. Effect of U.V.-light on the degradation of propanil in solution (Initial propanil concentration : 2 ppm)

3. 紫外線 照射의 影響

紫外線 照射의 影響을 살펴보기 위해 2ppm의 propanil을 處理한 경우 그 分解樣相을 調査한 結果는 Fig. 12와 같았다.

Propanil은 20分以內 90%以上 分解되었으며, 10分 後부터 生成된 DCA의 濃度는 試驗이 終了하는 24hr까지 0.3ppm 水準으로 一定하게 維持되었다. 圃場試驗에서 日長을 길게 할수록 propanil의 分解가 빨라지며, DCA의 生成量도 增加한다고 Hodgson이 報告한⁵⁾ 바와 같이 紫外線 照射는 propanil의 分解에 큰 影響을 미치는 것으로 나타났다. 또한, Ishikawa 등⁸⁾은 水溶液 中에서 3ppm의 propanil을 紫外線 照射한 結果 10分 後에는 26.8% 分解되었으나, 2時間 後에는 96.6%로 다른 除草劑보다 紫外線에 依한 分解가 매우 빨리 進行된다고 報告하였다. 이보다 낮은 濃度인 2ppm에서도 이 結果報告와 類似하게 propanil의 分解가 빨랐으며, 分解產物인 DCA 또한 빨리 生成되었다.

以上の 結果를 綜合해 볼때 除草劑 propanil은 溶液 內의 여러 環境條件 中 溫度, pH, UV 調査 등의 影響을 많이 받아서 前報에서 提示된 分解 經路를 따라 分解되는 것으로 나타났다.

摘 要

除草劑 propanil이 溶液 內에서 分解되는 樣相을 究明하기 위하여 propanil의 分解에 關與하는 溫度, pH 및 紫外線 照射 等 環境要因의 影響을 調査한 結果는 다음과 같다.

溫度가 높을수록 propanil의 分解가 빨랐으며, 原劑보다 製品의 分解가 다소 빨랐다. 따라서 分解產物인 DCA의 生成量은 溫度가 높을수록 增加하였으며, 增加된 DCA는 一定期間 後 TCAB로 縮合되었기 때문에 오히려 減少하였다. 그러나, 縮合된 TCAB는 增加 後 더 이상 分解되지 않고 一定量을 維持하였다.

Propanil은 알칼리性 溶液에서 빨리 加水分解되었으며, 또한 強酸에서도 빨리 分解되었다. 그러므로 分解產物인 DCA는 強酸이나 強알칼리 條件에서 그 生成이 빨랐고, TCAB로도 빨리 縮合되었다.

紫外線 照射에 依하여 20分 以內에 90% 以上の propanil이 分解되었으며, 10分 後에는 0.3 ppm의 DCA가 生成되어 照射時間을 通하여 거의 一定한 量을 나타냈다.

引 用 文 獻

1. Bartha R. and L. M. Bordeleau : 1969, Cell-free peroxidase in soil, *Soil Biol. Biochem.*, 1 : 139-143.
2. Bordeleau L. M. and R. Bartha : 1970, Azobenzene residues from aniline-based herbicide ; Evidence for liable intermediates, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 5 : 34-37.
3. Burge W. D. and L. E. Gross : 1972, Determination of IPC, CIPC and some metabolites of these herbicides in soil incubation studies, *Soil Sci.*, 114:440 - 443.
4. Chisaka H. and P. C. Kearney : 1970, Metabolism of propanil in soils, *J. Agr. Food Chem.*, 18 : 854-858.
5. Hodgson R. H. : 1971, Influence of environment on metabolism of propanil in rice, *Weed Sci.*, 19 : 501-507.
6. 洪鍾旭, 金草億 : 1986, 殺虫劑가 土壤環境中 酵素活性에 미치는 影響, *韓國農化學會誌*, 29 : 294-303.
7. 洪鍾旭, 趙尙文 : 1979, 含窒素除草劑가 土壤環境에 미치는 影響에 關한 研究, 第一報, 含窒素除草劑가 土壤中 urease에 미치는 影響, *韓國農化學會誌*, 22 : 217-220.
8. K. Ishikawa, Y. Nakamura, Y. Niki and S. Kuwatsuka : 1977, photodegradation of benthocarb herbicide, *J. Pestic. Sci.*, 2 : 17-25.

9. Lanzilotta R. P. and D. Parmer : 1970, Herbicide transformation II. Studies with a acylamidase of *Fusarium solari*, Appl. Microbiol., 19 : 307 - 313.
10. Lay M. M. and R. D. Ilnicki : 1975, Effect of soil storage on propanil degradation, Weed Research, 15 : 63 - 66.
11. Lied H. B. and C. C. Still : 1969, Herbicide metabolism in plant : Specificity of peroxidases for aniline substrates, Plant Physiol., 44 : 1672 - 1673.
12. Miller G. C., R. Zisook and R. Zepp : 1980, Photolysis of 3, 4 - dichloroaniline in natural waters, J. Agr. Food Chem., 28 : 1053 - 1056.
13. Rosen J. D., Siewierski M. and G. Winnett : 1970, FMN - sensitized photolysis of chloroanilines, J. Agr. Food Chem., 18 : 494 - 496.
14. 金章億, 申允教, 洪鍾旭 : 1987, 除草劑 Propanil 의 溶液中 分解産物의 分離 및 同定, 慶北大農學誌, 5 : 27 - 32.
15. Smith R. J. and J. Richard : 1974, Response of rice to postemergence treatments of propanil, Weed Sci., 22 : 563 - 568.
16. Yih R. Y., D. H. McRae and H. F. Wilson : 1968, Metabolism of 3', 4'-dichloropropi-onanilide : 3, 4-Dichloroaniline - lignin complex in rice plants, Science, 161 : 376 - 377.