

主要菜蔬用除草劑의 土壤中 殘効와 後作物에 미치는 影響

第4報 : 除草劑 Nitralin과 Napropamide의 殘留量調查

梁桓承 · 文永熙 · 崔殷錫 · 張玟洙 · 李鎮夏 · 張永男*

Residual Activity and Effect of Soil-applied Herbicides on Succeeding Crops in Vegetable Fields

4. Residual Amount of Herbicides Nitralin and Napropamide

H. S. Ryang., Y. H. Moon., E. S. Choi., M. S. Jang, J. H. Lee and Y. N. Chang*

Abstract

The soil residual amount of herbicides nitralin and napropamide was determined in 6 winter crops field using a chemical assay method. Chemical analysis on soil residue revealed that a relatively high amount of nitralin was detected between 150 and 200 days after treatment(DAT). However, regardless of soil types the residue at 220 DAT ranged from 0.053 to 0.141ppm and from 0.134 to 0.308ppm, at the rate of 75 and 150 g a.i./10a, respectively. The residue of napropamide applied at the rate of 75 g a.i./10a ranged from 0.006 to 0.072ppm at 150 DAT, but not detectable at 220 DAT. When application rate increased to 150 g a.i./10a, napropamide residue was between 0.005 and 0.16ppm at 150 DAT and less than 0.004ppm at 200 DAT, and was not detected at 220 DAT, irrespective of soil types. The results of chemical analysis for the two herbicides showed a similar trend to those obtained from the experiments in agar medium and fields.

Key words : Residual amount, soil type, nitralin, napropamide.

*全北大學校 農科大學

College of Agriculture, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

** 本論文은 89年度 韓國科學財團(一般研究)의 支援에 의하여 修行된 研究의 一部임

緒 言

土壤中 除草劑의 活性, 移動, 殘留量 등을 檢定하는 方法으로는 生物的인 檢定과 化學的인 定量方法이 있다. 各各의 方法들은 立場 일단이 있으며 먼저 生物的인 方法은 從來에 *avena*, *pea*, *tomato*, *raphanus test*, 기타 옥수수 등 여러 方法이 報告되어 있고,^{1,2,3,4,5} 그 長點은 目的하는 化合物에 感受性이 예민한 植物을 檢定植物로 使用하면 化學的인 定量法 못지않게 極微量(ppb-ppm)까지 分析이 可能하고 濃도에 따른 植物의 生長抑制程度 등을 直接的으로 確認할 수 있다는 점과 또, 檢定植物을 고르게 生育시키기가 쉬운 境遇에는 저렴한 값으로 短時日內에 判定이 可能的한 長點등도 있다.^{3,4,5} 그러나 同一濃度일 때에도 檢定植物의 種類, 土壤의 組成差異, 또는 環境條件에 따라서 그 結果는 다르게 나타날 수도 있는 缺點이 있다.

이에 반하여 化學的인 定量은 高級器機가 必要하며 高價의 試藥과 高級 技術人力이 있어야 되므로 費用이 많이 드는 缺點은 있으나 同一의 分析條件이라면 反復의 또는 分析者간 變異가 없이 正確한 量을 救할 수 있는 長點이 있으나,^{6,7} 分析한 濃도가 實際로 植物에 어느 程度의 影響을 미치는가를 알 수는 없다. 그러므로 土壤중 殘留量, 活性價, 이 2 가지를 並行하여 實施함이 바람직하다.

따라서 I報, II報 및, III報에서 生物檢定에 의하여 얻어진 結果를 化學的인 分析에 의해 뒷받침하기 위하여 앞서의 研究結果중 代表的으로 殘效期間이 길었던 *nitralin*과 *napropamide*의 土壤중 殘留量을 經時的으로 調査하여 生物檢定에 의해 얻어진 結果와의 相關關係를 알아보기 위하여 化學的인 定量을 試圖하게 되었다.

材料 및 方法

1. 土壤試料採取

가을배추와 무, 越冬作物인 시금치, 양파, 마늘밭 등 土性이 다른 各圃場에 *nitralin*과 *napropamide*의 2 除草劑를 2 藥量水準으로 處理^{13,14}한 후 150~220일 사이에 經時的으로 土壤코어($\phi 7.5 \times 7.5\text{cm}$)로 一定量을 採取하여 風乾碎土 후 2mm체를 通過시켜 잘 混合한 후 -20°C 냉장고에 保管하면서 分析 土壤試料로 使用하였다.

2. 分析方法

먼저 土壤試料의 水分含量을 測定하고 乾土로 20g을 取하여 이를 250ml 공전삼각플라스크에 넣고 *acetone* 60ml를 가하여 1시간 격렬히 진탕시키고 濾過시켜(whatman No.1) 濾液을 取하였다. 다시 殘渣에 *acetone* 40ml를 가하여 30분간 진탕시켜 濾過시킨 후 濾液을 취하여 처음것과 합하였다. 이 抽出液을 40°C 이하의 수욕조에서 약 5~10ml 정도로 減壓濃縮시킨 다음 濃縮液을 分液 여두에 옮기고 여기에 *benzene* 20ml와 5% *sodium chloride* 20ml를 넣고 3분동안 격렬하게 진탕시킨 다음 먼저 下層(물층)을 받아 놓은 후 *benzene*層을 取하였다. 다시 받아놓은 물층을 分액 여두에 옮기고 여기에 *benzene* 10ml를 가하여 진탕한 후 *benzene*層을 받아 처음것과 합하였다. 이 抽出液에 무수황산나트륨(*sodium sulfate anhydrous*)을 가하여 脫水시킨 후 다시 減壓回轉濃縮器를 利用하여 40°C 이하의 수욕조에서 1~10ml로 濃縮, 定容한 후 G. L. C(Philips社 모델 Pye Unicam 304)로 分析하였다. 分析時 Detector는 ND를 Column은 2% DC-200 chromosorb WAW DMCS(60-80mesh)를 충전한 glass column을 使用하였다. Injection port, Column, Detector의 溫度는 *napropamide* 分析時 210, 230, 270°C 이었고, *nitralin* 分析時 225, 240, 270°C 이었으며 N_2 (carrier gas), H_2 , Air의 流速은 30ml/min, 30ml/min, 300ml/min 였다.

結果 및 考察

가을배추 및 무와 越冬作物인 시금치, 양파, 마늘밭에 *nitralin*과 *napropamide*를 일정 藥量別로 처리하고 越冬후인 藥劑處理 150일후(이하 DAT로 표시함)에서 220 DAT사이에 土壤을 採取하여 殘留量을 分析한 結果는 다음과 같다.

1. 무, 배추밭에 處理한 除草劑의 化學分析結果

植土인 배추밭에 藥劑를 9월 23일에 處理하고 180일(다음해 3월 22일)이 경과한 土壤의 殘留量을 分析結果(表-1), *nitralin* 150g a. i./10a(이하는 g수만 표시) 處理區에서는 0.43ppm, 300g處理區는 0.817ppm이 檢出되었고, *napropamide* 150g區는 0.008ppm, 300g區는 0.013ppm이 檢出되었으며 위의 結果 2종의 除草劑 모두 처리 藥量이 높을수록 殘留量도 많았

Table 1. Residue of herbicides in radish and chinese cabbage field soils

Crops	Soil texture	Treatment	Application rate (g.a.i./10a)	Appliaction date (1989)	Soil sampling (DAT ³⁾)	Residual amount (ppm)
Radish	CL ¹⁾	Nitralin	150	Sep 2	201	0.202
			300			0.538
		Napropamide	150	Sep 2	201	0.073
			300			0.063
Chinese cabbage	C ²⁾	Nitralin	150	Sep 23	180	0.434
			300			0.817
		Napropamide	150	Sep.23	180	0.008
			300			0.013

- 1) CL : Clay loam soil
- 2) C : Clay soil
- 3) DAT : Days After Treatment

으며 또한 nitralin의 殘留量이 napropamide보다 많이 檢出되었다.

植壤土인 무밭에 藥劑를 9월 2일에 처리한 후 201일이 경과한 土壤의 殘留量 分析結果(表-1), nitralin 150g區는 0.202ppm, 300g區는 0.538ppm이 檢出되었고 napropamide 150g區는 0.073ppm, 300g區는 0.063ppm이 檢出되었다.

무밭과 배추밭의 殘留量比較結果, nitralin은 무포장에서 Napropamide는 배추포장에서 그 殘留量이 낮게 나타났다.

2. 시금치밭에 處理한 除草劑의 化學分析 結果

植壤土인 시금치밭에 藥劑를 10월 3일에 處理하고 150일이 경과한 후 土壤의 殘留量 分析結果(表-2), nitralin 75g區에서 0.203ppm, 150g區에서 0.499ppm이 檢出되었고, 180일 경과후 土壤의 分析結果, 75g區에서 0.19ppm, 150g區에서는 0.441ppm이 檢出되었다. Napropamide는 150일 경과후 土壤의 分析結果, 150g區에서 0.065ppm, 300g區에서는 0.091ppm이 檢出되었고, 180일 경과후 土壤의 分析結果, 150g區는 0.007ppm, 300g區에서는 0.017ppm이 檢出되어 30일간 사이에도 經時的으로 殘留量이 減少되었으며, napropamide殘留量은 nitralin에 비해 훨씬 적게 檢出되었다.

3. 양파밭에 處理한 除草劑의 化學分析結果

Table 2. Residue of herbicides in spinach field soil.

Treatment	Application rate (g a.i./10a)	Residual amount(ppm)	
		Clay loam soil	
		150DAT ¹⁾	180DAT
Nitralin	75	0.203	0.19
	150	0.499	0.441
Napropamide	150	0.065	0.007
	300	0.091	0.017

- 1) DAT : Days After Treatment(Oct 3, 1989)

2 土壤(식토 및 식양토)의 양파밭에 藥劑를 10월 20일에 處理하고 150일 후에서 220일 사이까지 3차에 걸쳐 殘留量을 土性別로 調査한바(表-3), nitralin 75g區중 150일 경과후 土壤에서는 0.371, 0.242ppm, 200일 경과후 土壤에서는 0.357, 0.171ppm, 220일 경과후 土壤에서는 0.141, 0.138ppm이 각각 檢出되었고, 150g處理區중 150일 경과후 土壤에서는 0.751, 0.536ppm, 200일 경과후 土壤에서는 0.34, 0.426ppm, 220일 경과후 土壤에서는 0.308, 0.184ppm을 각각 나타내 處理藥量이 높을수록 殘留量은 많았고, 經時的으로 完만하게 減少되고 있으나 75g 處理區중 220일 경과후 土壤에서도 殘留量이 檢出되었으며, 또 植土보다는 植壤土에서의 殘留量이 다소 적게 나타났다. Napropamide 75g 處理區중 150일 경과후 土壤에

Table 3. Residue of herbicides in garlic field soil

Treatment	Application rate (ga.i./10a)	Residual amount(ppm)					
		Clay soil			Clay loam soil		
		150DAT ¹⁾	200DAT	220DAT	150DAT	200DAT	220DAT
Nitralin	75	0.371	0.357	0.141	0.242	0.171	0.138
	150	0.751	0.34	0.308	0.536	0.426	0.184
Napropamide	75	0.006	ND ²⁾	ND	0.059	ND	ND
	150	0.005	0.004	ND	0.16	ND	ND

1) DAT : Days After Treatment(Oct 20, 1989)

2) ND : Non-detected.

서는 0.006, 0.059ppm이 檢出되었고 200일 경과후 土壤에서는 2 土壤 모두 檢出限界 이하였으며, 150g 處理區중 150일 경과후 土壤에서는 0.005, 0.16ppm, 200일 경과후 土壤에서는 0.004, NDppm였고, 220일 경과후 土壤에서는 2 土壤 모두에서 檢出限界 以下를 나타내 nitralin보다는 殘留量도 적고 또 200일 이후 土壤에서는 거의 檢出限界以下로 殘留期間이 짧았다.

4. 마늘밭에 處理한 除草劑의 化學分析結果

2土性(식토 및 식양토)의 마늘밭에 藥劑를 10월 12일에 處理한 후 150일 후에서 220일 후 사이의 3 차례 걸쳐 殘留量을 조사한 結果(表-4), nitralin 75 g區중 150일 경과후 土壤에서는 0.241, 0.203ppm, 200 일 경과후 土壤에서는 0.123, 0.191ppm, 220일 경과후 土壤에서는 0.053, 0.100ppm을 각각 나타냈고, 150g 處理區중 150일 경과후 土壤에서는 0.574, 0.54ppm, 200일 경과후 土壤에서는 0.217, 0.402ppm, 220일 경

과후 土壤에서는 0.134, 0.264ppm이 각각 檢出되어, 施用藥量이 많을수록 殘留量도 많았고 2藥量 수준 모두 經時的으로 완만하게 減少되고는 있으나 220일 경과후 土壤에서도 土性에 관계없이 2土壤 모두 0.053~0.264ppm 範圍에서 殘留量이 檢출되었다.

Napropamide 75g處理區중 150일 경과후 土壤에서는 0.03, 0.072ppm 200일 경과후 土壤에서는 2 土壤 모두 檢出限界 以下였고, 150g處理區중 150일 경과후 土壤에서 0.012, 0.075ppm, 200일 경과후 土壤중 植土에서는 檢出限界 이하였으나 植壤土에서는 0.004 ppm, 220일 경과후 土壤에서는 檢出限界以下로 나타나, 藥劑處理 150일 후까지는 殘留가 되나 200일 후는 극미량으로 檢出되거나 檢出限界 이하를 나타내 역시 nitralin보다도 殘留期間이 짧게 나타났다.

杉山등이⁸⁾ 本研究와 유사한 圃場에서의 殘留量을 調査한 結果, 양배추, 連作區에서 nitralin을 100g과 125g a. i./10a처리하고 經時的으로 殘留量을 측정한

Table 4. Residue of herbicides in garlic field soil

Treatment	Application rate (ga.i./10a)	Residual amount(ppm)					
		Clay soil			Clay loam soil		
		150DAT ¹⁾	200DAT	220DAT	150DAT	200DAT	220DAT
Nitralin	75	0.241	0.123	0.053	0.203	0.191	0.100
	150	0.574	0.217	0.134	0.540	0.402	0.264
Napropamide	75	0.030	ND ²⁾	ND	0.072	ND	ND
	150	0.012	ND	ND	0.075	0.004	ND

1) DAT : Days After Treatment(Oct 12, 1989)

2) ND : Non-detected.

結果 夏作인 경우 처리 80일후에 nitralin은 檢出限界以下(ND)이거나 0.64ppm범위로 殘留되었고 140일후면 모두 檢出限界 이하였다고 하였다. 그러나 冬作인 경우에는 80일후 1.4~7.2ppm, 140일후 0.74~1.92ppm이 檢出되었고, 처리 200일후에는 0.001~1.09ppm이 殘留된다고 報告하였다. 또한 江森等¹⁾에 의하면 nitralin처리후 夏作은 처리 80일후에 0.44~1.21ppm이 檢出되나 140일후면 檢出限界 이하가 되었으며, 冬作인 경우에는 처리 80일 후 1.72~5.45ppm, 140일후에 0.57~1.46ppm이 檢出되었다고 報告하였다.

또 Miller, C.H. 등⁹⁾은 오이栽培時 nitralin을 3藥量(56, 112, 168g a.i./10a)별로 連用하고 殘留量을 조사한 바, 殘留量은 처리량과 畝수에 따라 比例的으로 증가하였고 有機物含量이 높은 미사질 양토에서는 최고 1.46ppm, 有機物含量이 적은 사양토에서는 0.54ppm이 檢出되었다고 보고하였으며 오이에 藥害는 없으나 高濃度處理에서는 後作인 귀리에 藥害가 난다고 하였다. Talbert 등¹⁰⁾은 nitralin의 初期濃度가 1.5ppm였던 것이 15주후에는 0.2ppm 殘留되었다고 하였던 바 이상 이들 다른 연구자들의 結果도 대개 본 研究結果와 유사점이 많다.

Napropamide의 土壤중에서 殘留에 관한 연구는 거의 없으나 전술한 바와 같이 白川等^{11, 12)}의 生物檢定結果에 의하여 高藥量處理가 될때에는 물논에서의 殘効도(피 50% 억제농도) 100일 이상으로 길고, 또 後作으로 답리작 보리 등을 심을 때에도 藥害가 난다고 하였던 바 本研究와 一致된다.

이상의 結果를 요약할 때 土壤중 殘留量은 栽培作物의 種類 또는 土性에 따라 큰 차이는 없으나 施用藥量, 藥劑種類, 處理後 殘留量의 조사일자와의 사이에는 밀접한 관계가 있었다.

Nitralin은 처리 150일후의 殘留量도 napropamide에 비하여 월등히 높고 220일후까지도 낮은 사용량인 75g處理區에서도 土性에 관계없이 0.05~0.141ppm, 150g處理區는 0.134~0.264ppm 범위로 殘留가 되었던 바, 이와같은 殘留量은 前報¹³⁻¹⁵⁾에서 밝힌 Italian Ryegrass(LR)의 生育을 50% 이상 100%까지 抑制할 수 있는 濃度에 해당된다. 따라서 토경실험^{13,14)}이나 寒天培地實驗結果¹⁵⁾를 잘 뒷받침해주고 있다.

한편 napropamide는 처리 150일후에 75g藥量에서는 0.006~0.07ppm範圍로 150g區에서는 0.005~0.16

ppm범위로 殘留되나, 200일후에 75g區에서는 ND, 150g區에서는 ND-0.004ppm를 나타냈고 200일 이후는 모두 檢出限界以下였다.

前報¹⁵⁾에서 napropamide의 LR근에 대한 50% 抑制濃度는 0.027ppm였던 바 150일후까지는 根長抑制濃度範圍라 할 수 있으나 200일후에 있어서는 150g 이상 處理區에 한하여 LR의 根長을 抑制할 수 있는 濃度에 해당되며, 역시 寒天培地 實驗이나 토경실험 結果를 잘 뒷받침해주고 있는 結果라 할 수 있다.

摘 要

越冬作物에 處理한 두 除草劑의 土壤中殘留量을 化學分析에 의하여 經時的으로 調査한 結果는 다음과 같다.

1. nitralin은 150일 경과후에서 200일 경과후까지는 비교적 高藥量이 檢出되었고, 220일 경과후 土壤에서도 土性에 관계없이 75g a. i./10a處理區에서 0.053~0.141ppm 範圍로, 150g處理區에서는 0.134~0.308ppm로 檢出되었다.

2. napropamide의 75g處理區중 150일 경과후 土壤에서는 0.006~0.072ppm이 檢出되었고, 200일 경과후 土壤에서는 檢出限界以下(ND)였다. 또 150g處理區중 150일 경과후 土壤에서는 0.005~0.16ppm, 200일 경과후 土壤에서는 N. D-0.04ppm이 檢出되었으며 220일 경과후 土壤에서는 土性에 관계없이 檢出限界以下로 나타났다.

3. 두 除草劑 모두 化學的인 殘留量調査結果는 寒天培地實驗 및 圃場에서의 生物檢定實驗의 結果와 合致된 結果임이 確認되었다.

引用文獻

1. 江森京, 杉山鶴. 1985. 除草劑의 無菌培地における 雜草種子의 消毒ついて(II) 除草劑濃度と 雜草生育 損害. 雜草研究 31(別): 39-40
2. Fukami J., Y. Uesugi and C. Tomizawa. 1981. Methods in Pesticide Science 4. Soft Science, Tokyo.
3. 細辻豊二. 1985. 最新農藥生物檢定法. 全國農村教育協會, 東京.
4. Kent, E. M. Groves and R. K. Foster. 1985. A corn(*Zea mays* L.) Bioassay technique for measuring

- chlorsulfuron levels in three saskatchewan soil
Weed Sci. 33(6) : 825~828.
5. 竹松哲夫. 1959. 植物生長物質の新しい檢定および定量法 Raphanus testとその應用に關する研究 宇大農學部
 6. 後勝眞康, 加勝誠哉. 1980. 殘留量濃度の分析法 ソフトサイエンス社 東京
 7. 鍛塚昭三. 1878. 土壤中における農藥の舉動. 農藥デザインと開發指針. ソフトサイエンス社 1082-1105
 8. 杉山浩, 江森京, 佐藤桃子. 1987. 野菜畑における土壤處理型 除草劑の效果と土壤中 濃度の 變化. 雜草研究 32(2) : 288-291.
 9. Miller, C. H, T. J. Monaco and T. J. Sheets. 1976. Studies on nitralin residues in soils, Weed Sci. 24 (3) : 288-291.
 10. Talbert, R. E. and J. M. Kenedy. 1972. Effect of activated carbon on fluometuron, nitralin and trifluralin activity in soil. Proc. S. Weed Sci. Soc. 25 : 394-402
 11. 白川憲夫 富岡憲夫. 1975. 除草劑 2-(α -naphthoxy)-N, N, -diethyl propionamide(R-7465)に關する研究 第1報とくに基礎作用特性について。雜草研究 20 : 71-78.
 12. 白川憲夫 富岡憲夫. 1975. 除草劑 2-(α -naphthoxy)-N, N, -diethyl propionamide(R-7465)に 關する研究 第2報 とくにシメトサソとの 混用効果について。雜草研究 20(2) : 78-82.
 13. 梁桓承, 文永熙, 崔殷錫, 張玟洙, 李鎮夏. 1991. 主要菜蔬用除草劑의 土壤中에서의 殘效와 後作物에 미치는 影響. 第1報 越冬作物에 處理한 除草劑의 殘效와 後作物에의 影響. 韓雜草誌 11(1) 投稿中
 14. 梁桓承, 文永熙, 崔殷錫, 張玟洙, 李鎮夏. 1991. 主要菜蔬用除草劑의 土壤中에서의 殘效와 後作物에 미치는 影響. 第2報 春夏作物에 處理한 除草劑의 殘效와 後作物에의 影響. 韓雜草誌 11(1) 投稿中
 15. 梁桓承, 文永熙, 崔殷錫, 張玟洙, 李鎮夏, 張永男. 1991. 主要菜蔬用除草劑의 土壤中 殘效와 後作物에 미치는 影響. 第3報 無菌寒天培地에 있어서 除草劑의 濃度水準에 따른 檢定植物의 生育汎害. 韓雜草誌 11 (2) 投稿中