

土壤中 *p*-Chlorophenoxy Acetic Acid(CPA)의 殘留評價

朴 昌 奎 · 金 龍 煥

서울대학교 農科大學

(1981년 6월 5일 수리)

On the Persistency of *p*-Chlorophenoxy Acetic Acid(CPA) in Soil

Chang-Kyu Park and Yong-Whan Kim

College of Agriculture, Seoul National University, Suwon, Korea

Abstract

A study has been conducted to ascertain persistency of *p*-chlorophenoxy acetic acid (CPA), a plant growth substance, in soil. CPA was extracted from soil and then converted to a glc (ECD) sensitive derivative, 2-chloroethyl *p*-chlorophenoxy acetate (CPA ester) with BCl_3 as catalyst. Total recovery of CPA including the chemical conversion was 49.4% and detection limit of CPA in soil, a minimum concentration of the compound which can be identified on chromatogram, was 0.03 ppm. Half life of CPA in clay loam under field conditions was 20 days and that of CPA under laboratory condition was 27.4 days respectively.

緒 論

p-Chlorophenoxy acetic acid (CPA)는 置換 phenoxy acetic acids 가운데 auxin 活性이 높은 化合物이다.¹⁾ 國內에서는 토마토의 開花期에 0.15% 液劑 (도마도론, 東洋化學株製品) 50~100 倍液을 꽃에 噴霧, 또는 浸漬하여 果實의 肥大 孰期促進 및 落果防止의 生長調節劑로 使用되고 있다.²⁾

土壤中 CPA 殘留量評價는 殺蟲劑, 殺菌劑와 같은 他農藥에 比하여 單位面積當處理量이 낮아 高感度の 分析法이 必要하다. 現在까지 處理農作物 및 土壤中 CPA 殘留量分析法은 文獻에 報告되어 있지 않다.

本研究는 2,4-dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) 殘留分析法^{3,4)}을 參考로 1) gas chromatograph (ECD)에 銳敏한 CPA 誘導體의 合成, 2) 分析時 干涉物質의 除去, 3) 抽出效率의

向上等으로 土壤中 CPA 殘留評價에 實用的으로 使用할 수 있는 分析法에 關해 報告하고자 한다.

材料 및 方法

1. 材 料

試藥: 本實驗에 使用된 試藥은 다음과 같다.
 BCl_3 : EP, Wako, Japan, 2-chloroethanol: Ep. Kanto, Japan, 再蒸溜品用, Nujol: IR 用. Merck, Germany, ethyl ether: AR, Mallinckrodt, USA, 再蒸溜品, hexane: 殘留農藥試驗用, Wako, Japan, Acetone: EP. Kanto, Japan. 再蒸溜品. Celite: John Manville, USA, 에스테르 化 試藥, 얼음으로 冷却시킨 2l-flask 에 再蒸溜 2-chloroethanol 180g 을 넣고, 여기에 硝子管을 通해 20g 의 BCl_3 를 чин히 吸收시켰다.

2. 方 法

分析 장치로는 gas chromatograph (Tracor,

Model 222)를 사용하였으며 parameters 는 다음과 같다.

Column: 6'×1/4" "U" type, glass 3% OV-1/
chromosorb W. HP (80/90 mesh)

Detector: Ni⁶³ ECD

Temp(°C): 205 (Column)

250 (Inlet)

275 (Detector)

Flow Rate (ml/min): 80 (carrier N₂ at 50 psi)
20 (scavenger N₂ at 50 psi)

Injection Volume: 1 μ l

Chart Speed: 0.5"/min

Sensitivity: 32×10⁻¹⁰ afs

Kuderna-Danish Concentrator:

3-ball Snyder column 附 (1l 容量)

나. 土壤試料

서울대학교 農科大學 附屬實驗農場의 vinyl house 內 밭土壤(埴壤土, OM: 2.5% pH: 5.5)을 채취 사료로 사용하였다.

가. CPA 處理 및 試料採取

圃場試驗土壤: 本大學 附屬實驗農場의 vinyl house 內에 半徑 0.3m의 圓型試驗區에 表面으로부터 5cm 層에 CPA 가 1.28ppm 되게 도마도튼을 均一撒布하고, 試料는 1~3日 間隔으로 直徑 2" auger 로 깊이 5cm 되게 採取하여 composit 試料를 얻었다.

實驗室試驗土壤: 圃場試驗에 使用한 土壤을 10 mesh 篩別하고 1kg 을 1l beaker 에 넣고 60% 最大含水量에 該當하는 280ml의 蒸溜水를 넣고 잘 混和시킨 뒤, Aluminium foil 로 덮은 다음 25~30°C 로 6日間 維持하였다. 여기에 土壤圃場試驗에서의 處理濃度인 1.28ppm 이 되게 CPA 를 acetone 溶液으로 處理하였다. CPA 處理土壤은 Aluminium foil 로 덮은 후 25~30°C 로 維持하면서 1週日間隔으로 分析하였다.

나. CPA 抽出

75g의 土壤을 500ml erlenmeyer flask 에 옮긴 다음 300ml의 蒸溜水와 150ml의 ethyl ether 를 加하였다. 다시 H₂SO₄-H₂O (1:1) 混合液을 加하여 pH 를 3.0 되게 한 후 flask 를 1時間 혼

들어 준 다음 Celite 層을 통해 濾過시켰다. 25g의 土壤抽出液에 該當하는 50ml의 ethyl ether 에 0.05% NaOH 50ml와 15% NaCl 水溶液 20 ml 를 添加하여 pH 를 10 以上으로 調節하였다. 水溶液層을 다른 分液漏斗에 옮기고 여기에 H₂SO₄-H₂O (1:1) 溶液을 加하여 pH 를 3 以下로 만든 다음 ethyl ether 50ml로 抽出하였다. 이 ethyl ether 分液에 0.01% Nujol/hexane 1ml 를 加한 다음 Kuderna-Danish 裝置에서 5ml 로 濃縮시키고, 마개달린 시험관에 옮겨 窒素 gas 로 ethyl ether 를 除去하였다.

다. 에스테르화 反應

60°C 로 維持한 水浴槽 上에서 土壤에서의 CPA 抽出液에 上述한 에스테르화 試藥 (1가) 0.2ml 를 加하고 30分間 反應시켰다. 反應이 끝나면 hexane 5ml와 7% Na₂SO₄ 10ml 를 加한 다음 hexane 層을 分離, glc 에 注入, 分析하였다.

라. 最小檢出量 및 檢量曲線

2-chloroethyl *p*-chlorophenoxy acetate(CPA ester)를 hexane 溶媒로 各各 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 및 10.0ppm의 標準溶液을 만들어 1 μ l 씩 glc 에 注入, 分析하여 最小檢出量과 檢量曲線을 얻었다. CPA 와 CPA ester 는 1.33의 轉換常數를 適用하였다.

마. 回收率

CPA 의 抽出 및 ester 化 收率을 包含하는 總回收率은 土壤에 0.27ppm 되게 CPA 를 spiking 한 다음 實驗적으로 求하였다.

바. 檢出限界

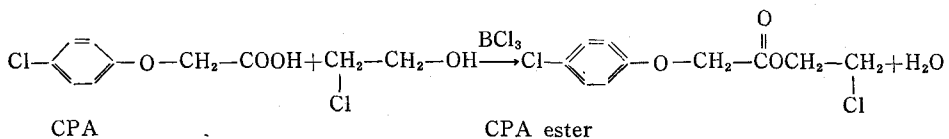
土壤試料의 分析 chromatogram 으로 부터 計算으로 얻었으며 이 値는 spiking 후 實驗의 分析 値와 一致하였다.

사. 半減期

圃場 및 모넨의 經時的 CPA 의 變化를 semi-log paper 에 plotting 하여 半減期를 얻었다.

結果 및 考察

1. CPA ester 의 合成



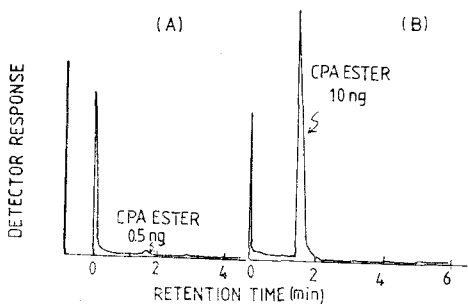


Fig. 1. Chromatograms of standard CPA ester solutions
(A) shows minimum detectable quantity of CPA at 0.5 ng and (B) represents chromatogram showing CPA ester peak at 10 ng. Refer page for glc parameters

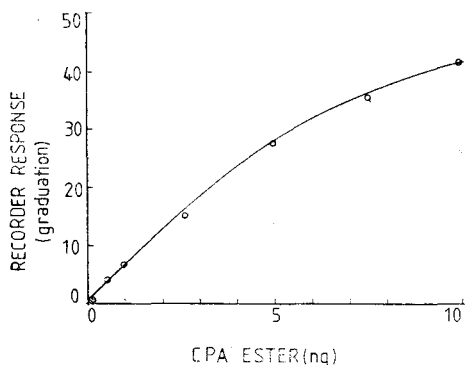


Fig. 2. Calibration curve of CPA ester

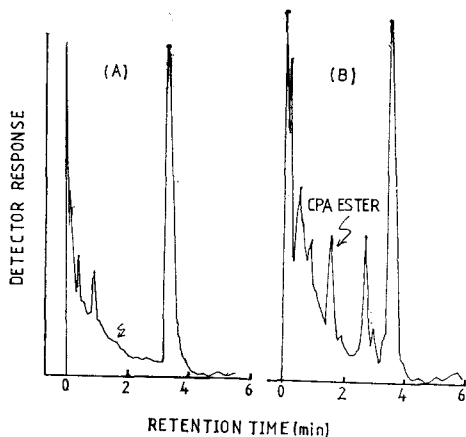


Fig. 3. Chromatograms of soil extracts
CPA was extracted and converted to CPA ester and subjected to glc analysis. (A) control, (B) soil spiked with CPA at 0.27 ppm.

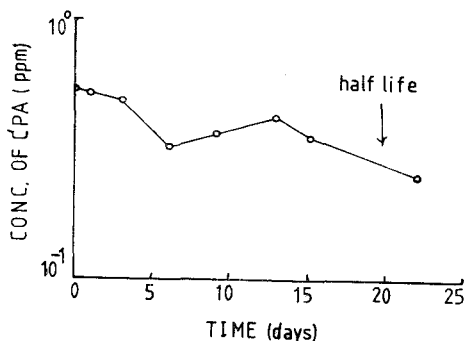


Fig. 4. Decay curve of CPA in soil under field conditions

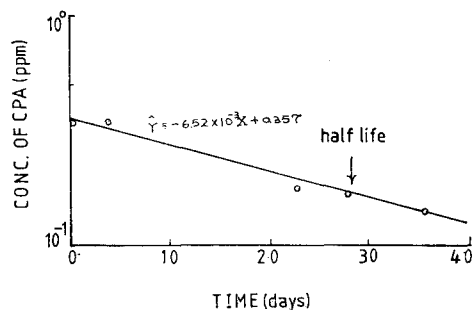


Fig. 5. Decay curve of CPA in soil under laboratory conditions

p-chlorophenoxy acetic acid(CPA)와 2-chloroethanol은 BCl_3 촉매에 좋은 수율로 2-chloroethyl *p*-chlorophenoxy acetate (CPA ester)를 생성하였으며, 60°C에서 30분간 반응으로 이론 수량의 70~83%를 얻었다. CPA ester는 m.p. 37~38°C의 무정형,白色結晶으로 chromatogram 상에 單一 peak를 보여 주었다.

2. 檢量曲線 및 最小檢出量

CPA ester의 0.5 및 10ppm 標準溶液의 gas chromatogram은 Fig. 1에 실었다. 分析感度に 該當하는 最小檢出量은 0.5ng 이었다. 標準 CPA ester 溶液으로 부터 求한 檢量曲線은 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 dynamic range는 20에 不過 하나 實際의 比例領域은 이 보다 클 것으로 期待된다.

本實驗에서 2,4-D ester^{3,4)}와는 달리, CPA ester의 retention time을 1.6 min로 짧게한 것은 意圖的인 것으로, CPA 處理 및 無處理土壤試料의 分析結果 干涉 peak가 CPA ester peak 附近에는 不在 하였기 때문이다(Fig. 3 參照).

3. 總回收率 및 檢出限界

土壤試料로 부터 CPA 의 抽出效率과 同化合物의 CPA ester 로서 轉換收率의 積으로 表示되는 總回收率은 0.27 ppm 水準에서 各各 48.3%, 50.5%로 平均 49.4%였고, %標準偏差는 3.2 라는 좋은 結果를 얻었다. 그러나 總回收率은 2,4-D 의 境遇 84.6% 以上⁴⁾에 比하면 改良의 餘地가 있다고 믿어 진다.

土壤中 殘留 CPA 의 分析限界濃度인 檢出限界는 土壤試料의 分析 chromatogram 으로 부터 計算으로 求하였으며, CPA 基準으로 0.03 ppm 였다.

4. 半減期

圃場土壤中에서 CPA 의 崩壞曲線은 Fig. 4 와 같다. 半減期는 20日였으며, 經時的으로 殘留 CPA 의 濃度가 9~15日 사이에 增加한 點은 圃場條件에서 避하기 어려운 實驗技術上의 問題로, 不均一한 CPA 處理 및 試料採取法에 起因한 것으로 思料된다.

한편 實驗室內에서 CPA 의 半減期는 回歸曲線式 $Y = -6.52 \times 10^{-3}X + 0.357$ 에서 求한 結果 27.4日로, 圃場에서 보다 긴 半減期를 보여 주고 있다. 實驗室內 半減期調査에서는 經時的으로 CPA 가 繼續해서 減少한 것은 CPA 가 土壤과 充分히 混和되었고, 또 試料採取時에는 먼저 充分히 섞은 다음 試料를 採取한데 原因이 있는 것으로 解釋된다.

結 論

서울大學校 農科大學 附屬 實驗農場的 발 土壤(埴壤土)에서 植物生長調節劑인 *p*-chlorophenoxy acetic acid (CPA)의 土壤殘留性實驗을 遂行하였다. CPA 는 2-chloroethyl *p*-chlorophenoxy acetate(CPA ester)로 轉換시켜 glc(ECD)에 對한 感度를 크게 向上시켰으며, 總回收率 49.4%, 土壤中 檢出限界는 CPA 基準으로 0.03ppm 까지 可能케 하였다.

圃場에서 CPA 의 土壤中 半減期는 20日였고, 實驗室內에서는 이보다 긴 27.4日였다.

參 考 文 獻

1. Herbicides-physiology, biochemistry, ecology; Vol. 1, 2nd edition, edited by L.J. Audus, Academic Press (1976)
2. 농약사용방법, 사단법인 농약공업협회 (1980)
3. L.C. Erickson and H.Z. Hield; J. of Agr. Fd. Chem., Vol. 10, 204 (1962)
4. D.W. Woodham et al.; Ibid, Vol. 19, 186 (1971)