

# 土壤處理 農藥劑의 分解率에 관한 研究

## 第二報. Thiolix의 土壤中 分解에 대하여

林 善 旭 · 崔 龍 洛

서울대학교 農科大學 農化學科  
(1983년 11월 3일 수리)

### Degradation Pattern and Rate of Some Pesticides in Soils Part II. Degradation Pattern and Rate of Thiolix in Soils

Sun-Uk Lim and Yong-Lak Choi

Dept. of Agri. Chemistry, College of Agriculture, Seoul National University,  
Suwon, Korea.

#### Abstract

The effects of some soil conditions on the degradation rate and decomposing pattern of thiolix were investigated and the obtained results are summarized as follows:

Thiolix degraded more rapidly in flood soils than in non-flooded, and in wet soils than in dry soils under non-flooded soils. The degradation rates in non-flooded soils increased with higher pesticide concentration.

Thiolix was more persistent in non-flooded soils under soil sterilization than under non-sterilization and degraded rapidly in glucose application.

The metabolites identified from the soils by TLC and GLC include Thiolix alcohol, Thiolix sulfate, Thiolix ether and a unknown metabolite.

Soil enzyme, acid phosphatase activity decreased at higher pesticide concentration, lower moisture contents of soil and the activity in glucose application was increased.

Soil enzyme, urease and dehydrogenase activity decreased at higher pesticide concentrations.

#### 緒 論

前報<sup>1)</sup>에서는 有機磷系 殺虫劑인 parathion의 몇가지 環境要因의 影響하에 分解되는 樣相과 分解產物의 追究 및 土壤 酵素 活性에 미치는 影響을 보았다.

本報에서는 有機鹽素系 殺虫劑인 Thiolix (hexachloro-1, 5, 5, 6, 9, 9a-hexahydro-6, 9-methanol-2, 4, 3-benzo-dioxathiepin-3-oxide)의 分解에 대하여 실시하였는데 有機鹽素系 殺虫劑 農藥은 化學的 定安性이 커서 光線, 溫度, 土壤微生物 등에 의하여 쉽게 分解되지 않고 無毒性物質로의 化學的 轉換이 어려워 水質, 大氣, 生物 등의 이동에

의해 全自然界로 擴散되어 自然環境을 汚染시키며 人類의 건강, 보진, 가축, 조류 등에 영향을 미친다고 하였으므로<sup>14)17)</sup>, 自然界에서 이들의 行動 및 分解를 究明하는 것은 生態學的인 견지, 安全使用, 土壤汚染 側面에서 要水된다.

Thiolix는 다른 有機鹽素系에 비하여 毒性은 적으나 慢性毒性 問題가 惹起되며 土壤에 處理되면 植物體에도 잘 移行되므로<sup>8)</sup> 室內試驗으로 이 藥劑의 分解에 미치는 몇가지 要因의 영향과 分解產物을 追究하였으며 土壤酵素의 活性에 미치는 영향을 보았다.

### 材料 및 方法

#### 1. 材料

Thiolix의 標準品은 Polyscience Co.(U.S.A.) 製品을 使用하였으며, 處理用은 韓國三共(粉劑 3%)의 製品을, 殘留量 分析用 試藥인 Acetone, Hexane Methanol 등은 Kanto chemical Co 製品을, Silica gel HF는 Merk Co. 製品을, 其他 一般試藥은 一般試藥을 使用하였다.

土壤은 農村振興廳 田土壤을 採取한 後 風乾시켜 細土 部分을 취하여 使用하였으며, 土壤의 性質은 Table 1과 같다.

#### 2. 實驗 方法

##### 가. 農藥 處理

1) 土壤 水分含量에 따른 分解:土壤 3kg을 pot에 取하고 發 狀態로는 乾燥狀態(水分含量 7.6%)와 60% 最大容水量 程度(水分含量 22.9%) 유지시킨 것과 澁水狀態의 것을 2반복 處理하여 토양 무게를 기준으로 10ppm이 되도록 Thiolix를 均일하게 섞어서 뚜껑을 덮은 후 25°C에서 恒溫靜置하였다.

2) 處理藥劑의 濃度 차이에 따른 分解:土壤 3kg을 pot에 取하여 60% 最大容水量 程度의 水分을 유지시켜 각각 2.5ppm, 10ppm, 100ppm이 되도록 藥劑를 均일하게 섞은 후 25°C의 溫度에서 恒溫靜置하였다.

3) 土壤微生物이 分解에 미치는 영향: 土壤을

加壓殺菌器에 넣어서 1일 간격으로 121°C(1.2kg/cm<sup>3</sup>)에서 1時間 동안 3회 加壓殺菌<sup>18)</sup> 시켰다. 이와 같이 殺菌한 토양에 殺菌된 증류수로 60% 最大容水量 程度의 水分을 유지시킨 土壤과 基質로서 포도당 1M 溶液을 土壤 kg당 10ml 첨가한 것과 非殺菌土壤에 60% 最大容水量 程度로 水分을 유지시킨 토양에 10ppm이 되도록 均일하게 藥劑를 섞은 후 25°C에서 恒溫靜置하였다.

上記 農藥 處理가 끝난 土壤을 처리일로 부터 각각 0, 6, 12, 20, 30, 45, 60, 90, 120일 후에 採取하여 殘留量을 분석하였으며 酵素 活性度는 60일까지의 試料에서 측정하였다.

##### 나. 殘留量 分析

土壤을 分析 예정일에 採取하여 토양 20g을 삼각 후라스크에 옮기고 Hexane-Acetone(1:1) 混液으로 12시간 왕복 진탕기로서 抽出 후 活性炭粉으로서 정제시킨 후에 濾過한 濾液을 減壓濃縮器에서 농축시켜 Butler 등<sup>9)13)</sup>의 方法에 의하여 520m $\mu$ 에서 흡광도를 測定하였다. 回收率 試驗은 10ppm 처리하여 1日 방치후의 回收率이 83~90% 정도였다.

##### 다. 分解產物의 確認

發 狀態로 處理後 90일이 경과한 土壤을 Hexane-Acetone(1:1) 混液으로 抽出하여 活性炭粉으로서 정제시킨 후 濃縮시켜서 分離用 試料로 使用했다. 試料를 Silica gel HF로 입힌 0.25mm板에 spot하여 Heptane-Benzene(1:1)을 溶媒로서 展開시킨 후 UV下에서 標準物質과 비교하여 薄層 크로마토 그래프에 의한 方法으로 하였고, Gas Chromatography에 의한 分解產物의 確認은 GC로서 Tracor Model 222를 使用했고, Column은 3% OV-1에 Chromosorb W. HP(100/200mesh)를 입힌 것을 채운 U-tube glass column을, column oven의 溫度는 200°C, Carrier gas로는 질소를 (80ml/min), 檢出器로는 ECD를 使用하여 標準物質과 비교하여 확인하였다.

##### 라. acid phosphatase 活性의 測定

sodium p-nitrophenyl phosphate와 완충액을 加하여 37°C에서 1時間 항온시킨 뒤에 生成된 P-

Table 1. Physico-chemical properties of the soil used

pH (1:5 H <sub>2</sub> O)	SAND (%)	SILT (%)	CLAY (%)	TEXTURE	O.M (%)	T-N (%)
5.0	23.0	37.6	39.4	CL	2.6	0.13

nitrophenol의 量을 400nm에서 吸光度를 測定하여 精量하였다.

마. dehydrogenase 活性的 測定

Caside 等<sup>4)</sup>의 方法에 의하여 triphenyltetrazolium-Cl(TTC) 溶液을 添加하여 反應 후 生成된 triphenyl formazan을 85% ethanol로 抽出하여 485nm에서 吸光度를 測定하였다.

바. urease 活性的 測定

10% 尿素 溶液과 pH 6.7 citrate buffer를 加하여 37°C에서 3시간 恒溫시킨 후에 生成된 암모니아의 量을 phenol-hypochlorite 反應에 의하여 620nm에서 測定하여 urease 活성을 나타내었다.<sup>19)</sup>

結果 및 考察

1. 土壤 水分 含量的 영향

土壤 水分 含量의 차이에 따른 分解 樣相을 Fig. 1에 나타냈다.

平均 分解半減期가 湛水狀態에서는 85日로서 발狀態의 土壤(60% 最大容水量)에서의 88日보다 짧았으며 乾燥狀態의 295日은 발狀態의 土壤에서보다 3배 이상이나 길었다. 즉, 湛水狀態가 發狀態보다 分解가 빨랐으며, 發狀態에서는 水分이 많을수록 分解가 크게 촉진되었다. 分解率도 乾燥狀態에서는 20日 이후부터 더욱 더 큰 分解率의 차이를 보여주었다.

Mohana 等<sup>15)</sup>도 Thiolix가 乾燥狀態에서는 乾은 土壤보다 늦게 분해된다고 하였으며, Martens<sup>15)</sup>는 室內實驗으로 15주간 恒溫시킨 뒤의 分解率은

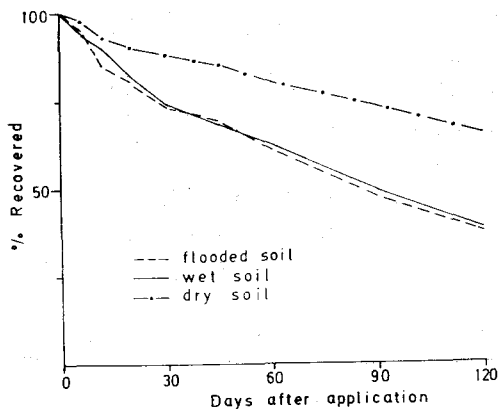


Fig. 1. Degradation curves of thiolix under different moisture contents.

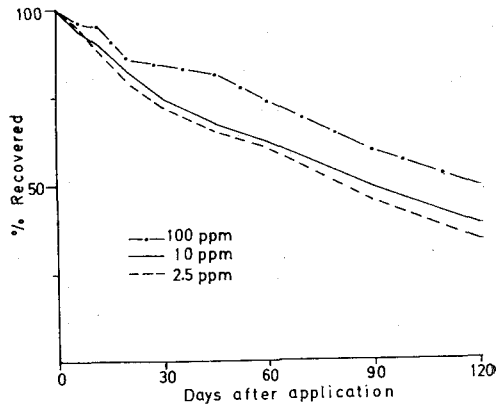


Fig. 2. Degradation curves of thiolix under different pesticide application concentrations.

湛水狀態가 發 狀態보다 분해가 촉진 되었음을 보여주었다.

Lichtenstein 等<sup>10)</sup>은 有機鹽素系인 Aldrin이 乾은 상태의 殺菌土壤에선 112日 후에 5.11ppm이 殘留하는데 乾燥殺菌土壤에선 7.87ppm이 殘留한다고 하여 수분의 영향을 나타냈다. 이와 같이 水 分子가 分解에 미치는 영향은 加水分解 條件의 조성 과 水分條件에 의한 土壤微生物의 活動이 증대되었기 때문인 것으로 해석된다.

2. 處理 濃度의 영향

處理 濃度차이에 따른 分解 樣相을 Fig. 2에 나타냈다.

分解 半減期가 2.5ppm에서 78日, 10ppm에서 88日, 100ppm 處理區에서는 117日로 處理濃도가 높을수록 分解가 느렸다. 分解率도 低濃度區가 高濃度區에 비해 最大 16% 정도나 높았으며 처리 후 20日 이후부터 더욱 더 큰 分解率의 차이를 보여주었다. 이는 Mohana 等<sup>15)</sup>이 Thiolix는 土壤中에서 高濃度 處理區가 低濃度보다 더욱 오래 殘留한다고 보고한 結果와 일치하였고 Lichtenstein 等<sup>11)</sup>은 DDT, Lidane, Endrin 같은 有機鹽素系 農藥의 殘留는 포장실험과 실내 실험에서 公히 高濃度에서 低濃度보다 土壤에 오래 殘留한다고 하였으며 이는 農藥의 소실과 분해가 어느 정도 토양에 處理된 農藥의 濃도에 基因됨을 보여 주었고, Edwards<sup>7)</sup>는 다른 實驗結果를 종합하여 농도차에 의한 상관 關係를 구해본 결과 高濃度에서 더욱 늦게 분해, 消失되었음을 보고한 바 있다.

3. 分解에 미치는 土壤微生物의 영향

加壓殺菌 土壤과 非殺菌 土壤에 處理된 Thiolix

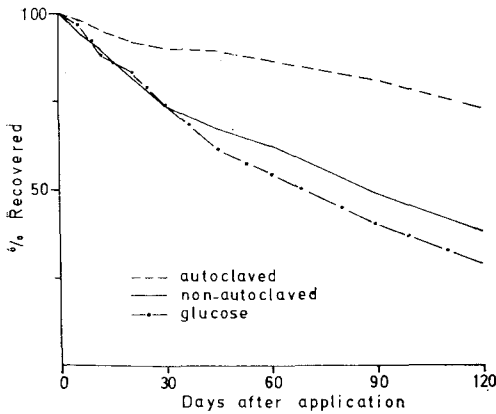


Fig. 3. Degradation curves of thiolix under non-sterile and sterile of soil.

의 分解 樣相을 Fig. 3에 나타냈다.

分解 半減期가 非殺菌 土壤이 88日 인데 포도당 첨가구는 68日로서 20日이나 짧았고 加壓殺菌 土壤은 496日로서 非殺菌 土壤보다 5배 이상 길었으며 分解率도 포도당 첨가구는 非殺菌 土壤에 비해

最大 39% 까지의 차이를 非殺菌 土壤과 殺菌 土壤 사이에는 最大 32% 까지의 차이를 보여 土壤 微生物이 分解에 미치는 영향이 뚜렷함을 나타냈다.

Bollen 等<sup>11)</sup>은 有機鹽素系인 Aldrin과 Dieldrin에서 處理後 20시간에 非殺菌 土壤은 74%, 殺菌 土壤에선 78%의 Aldrin이 회수되었고 Dieldrin은 殺菌 土壤에선 2%, 非殺菌 土壤에선 10%가 消失되었다고 하였으며 Lichtenstein 等<sup>10)</sup>은 heptachlor와 Aldrin도 처리후 112일 후에 非殺菌 土壤에서 殺菌 土壤보다 분해가 빠르다고 하여 有機鹽素系에 분해에 미치는 微生物의 영향을 보고한 바 있다.

4. 分解產物의 分離

薄層 크로마토그래프法과 Gas 크로마토그래프法에 의해 분리된 분해산물을 Fig. 4, Fig. 5에 나타냈다.

處理後 90日의 試料에서 分離된 分解產物은 Thiolix ether, Thiolix alcohol, Thiolix sulfate 등이 確認되었으며 TLC와 GLC에서 각각 未確認된 物質 하나가 있었는데 TLC에서는 발 狀態의

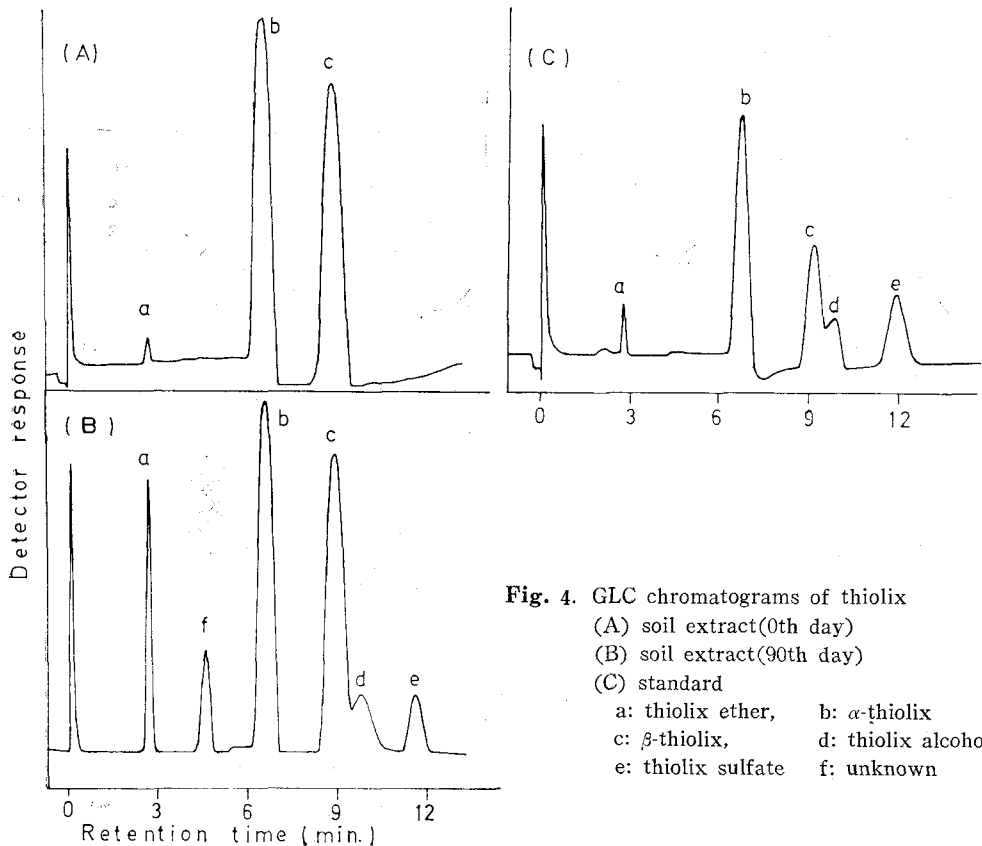


Fig. 4. GLC chromatograms of thiolix

- (A) soil extract(0th day)
- (B) soil extract(90th day)
- (C) standard

- a: thiolix ether,      b:  $\alpha$ -thiolix
- c:  $\beta$ -thiolix,        d: thiolix alcohol
- e: thiolix sulfate    f: unknown

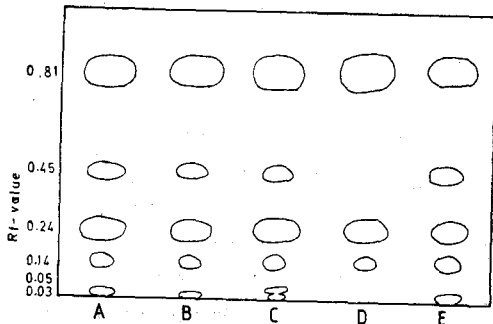


Fig. 5. Thin-layer chromatograms showing the residue and metabolites of thiolix in soil

(A) residues in dry soil, (B) residues in wet soil, (C) residue in flooded soil, (D) thiolix dust, (E) standard, Rf 0.81 ( $\alpha$ -thiolix), Rf 0.45(thiolix sulfate), Rf 0.24( $\beta$ -thiolix), Rf 0.14(thiolix ether), Rf 0.05(unknown), Rf 0.03(thiolix alcohol).

乾燥狀態와 60% 最大容水量 狀態의 토양에서는 없었고 湛水狀態에서만 있었는데, GLC에서는 발狀態(60% 最大容水量)에서도 미확인 물질을 볼 수 있었던 점으로 보아 몇 단계 분해 과정을 거쳐 生成된 分解產物일 것으로 해석되어지므로 분해가 늦은 土壤에서는 生成되지 않았다. 處理用 農藥에서 確因된 物質은  $\alpha, \beta$ -thiolix 이외에 thiolix-ether가 있었다. 分解產物中 thiolix-sulfate는 다른 분해산물에 비해 毒性이 강하며 土壤中에서 오래동안 지속된다는 보고<sup>5,6)</sup>도 있어 毒性이 우려되므로 계속적인 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

5. acid phosphatase 活性에 미치는 영향

土壤酵素 acid phosphatase 活性에 미치는 영향

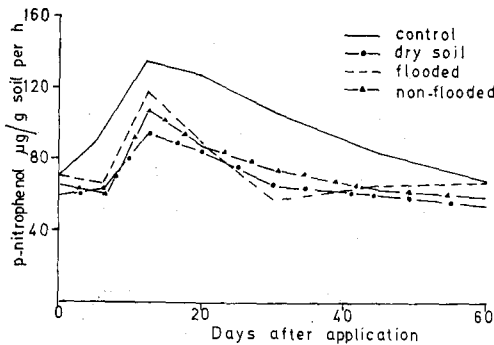


Fig. 6. Changes in phosphatase activities of thiolix treated soil under different moisture contents.

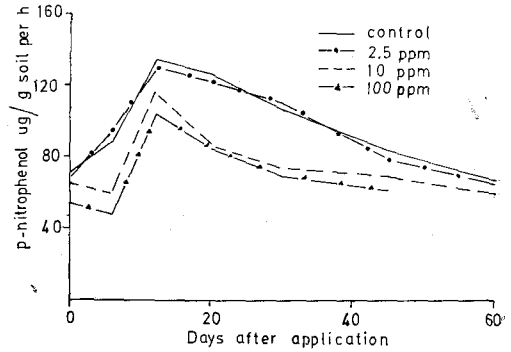


Fig. 7. Changes in phosphatase activities of thiolix treated soil under different pesticide concentrations.

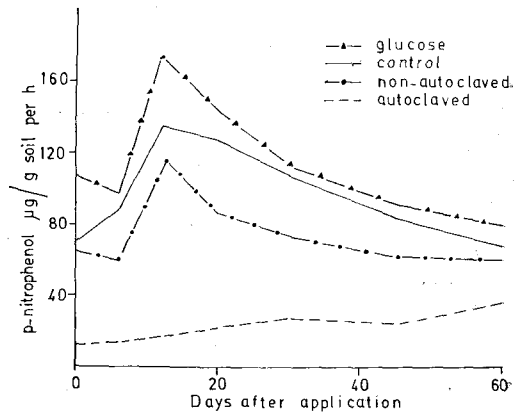


Fig. 8. Changes in phosphatase activities of thiolix treated soil under sterile, nonsterile and glucose.

을 Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8에 나타냈다.

土壤水分을 달리 했을 경우에는 湛水狀態보다 非湛水狀態가, 非湛水 條件에서는 乾燥土壤이 活性이 더 낮았으며, 이는 農藥 處理 않은 토양에서 水分이 많을수록 活性이 높았다는 다른 보고<sup>2)</sup> 내용과 일치하고, 無處理區보다 농약 處理區가 活性이 낮아졌고 60일에는 처음 수준으로 되었다.

處理 濃度를 달리 했을 경우에는 標準濃度에서는 酵素活性이 저해되지 않았으며 高濃度 처리구에서 活性이 저하 되었다가 100ppm 處理는 60일까지 처음 수준으로 되지 못했다.

加壓 殺菌한 土壤에서는 活性이 거의 없다가 45日 이후에 조금씩 회복되기 시작하는 경향이었고 포도당 첨가구는 전반적으로 無處理區 보다도 酵素活性이 높았으며 이는 基質첨가로 微生物 군수와 phosphatase 活性이 증대 된다는 다른 報文<sup>2)</sup>의

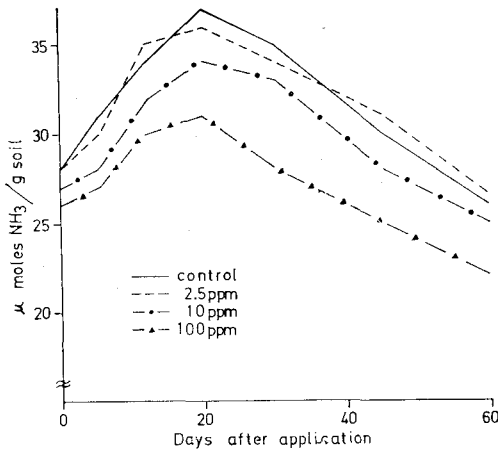


Fig. 9. Changes in urease activities of thiolix treated soil under different pesticide concentration.

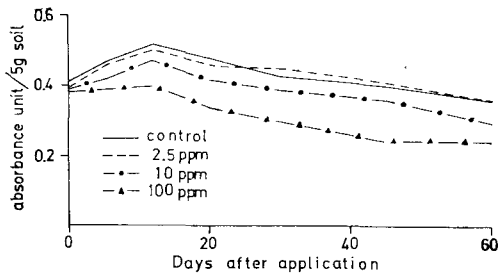


Fig. 10. Changes in dehydrogenase activities of thiolix treated soil under different pesticide concentration.

결과와 일치하였으며 모든 處理區에서 微生物이 最高活性을 보일 시기인 12日경에 最高의 活性을 보였다.

6. urease, dehydrogenase 活性에의 영향

Urease, dehydrogenase 活性에 미치는 영향을 Fig. 9, Fig. 10에 나타냈다.

Fig. 9에서 보면 urease의 活性은 標準 濃度에서는 저해되지 않았으나 高濃度 處理區에서는 無 處理區보다 더욱 저해되었고, 60日 까지도 회복되지 않았으며 처리후 20일에 最大 活性을 보이다가 점차 감소하는 경향이였다.

Fig. 10에서 보면 dehydrogenase의 活性은 12日 경에 最大 活性을 보이다가 시일이 경과함에 따라 감소되었으며 標準 濃度에서는 無 處理區에 比하여 저해되지 않았으나 高濃度에서는 12일 이후부터 더 큰 저해를 보이다가 60일까지 회복되지 않았다. 이와 같이 urease와 dehydrogenase의 活性의

저해가 빨리 회복되지 않는 것은 Thiolix가 土壤中에 分解가 높고 토양에서의 分解產物中 毒性을 가진 것의 영향일 것으로 해석되어진다.

要 約

土壤 殺虫劑인 thiolix를 土壤 水分 條件과 藥劑의 濃度 및 土壤 微生物의 영향에 의한 經時的 分解 양상과 土壤 酵素에 미치는 영향을 實驗한 결과를 要約하면 다음과 같다. 澁水土壤 條件에서는 밭 土壤 條件보다, 밭 土壤 條件에서는 水分이 많을수록 分解가 촉진되었고 밭 土壤 條件에서 低濃度는 高濃度 處理區에서보다 分解率이 增加하였다.

殺菌 土壤이 非殺菌 土壤에서 보다 分解가 완만했고 포도당 첨가는 분해를 촉진시켰다. TLC와 GLC에 의해 90일 處理試料에서 確認된 分解產物로는 Thiolix alcohol, Thiolix sulfate, Thiolix ether 등이 있고 未確認 物質 하나가 검출 되었다.

土壤 酵素 acid phosphatase의 活性은 處理濃度가 높은 구에서, 水分含量이 낮은 구에서 活性이 더 저하되었으며 포도당 첨가시엔 더욱 증가하는 경향이었고, urease와 dehydrogenase의 活性은 處理濃度가 높을수록 더욱 저하되었다.

참고문헌

1. Bullen, W.B.: J. Econ. Entomol. 51 : 214.
2. Burns, R.G.: Soil Enzymes, Academic press, 195~221.
3. Buther, Lillian, Juyc, Maitlen and Jack, E. D.: J. Agr. Food Chem. 10 : 479.
4. Casida, L.E., Klein, D.A. and Thomas Santro: Soil Sci. 98 : 371.
5. Cassil, C.C.: J. Econ. Entomol. 58 : 356(1965).
6. Donald, K.R. and Kenneth, G.: J. Agr. Food Chem. 22 : 984(1974).
7. Edwards, C.A.: Soils & Fert. 27 : 451(1964).
8. Hans Maier-Bode: Residue Review. 22 : 1.
9. Hong, J.U. and Lee, C.S.: Kyungpook Univ. Thesis Coll. 12:15.
10. Lichenstein, E.P. and Schultz, K.R.: J. Econ. Entomol. 52 : 124.
11. Lichenstein, E.P. and Schultz, K.R.: J. Econ.

- Entomol. 53 : 192.
12. Lim, S.U., Kang, K.Y. and Choi, Y.L.: J. Korean Agr. Chem. Soc. 26(4)(1983).
13. Maitlen, J., Kenneth, C.W. and W.E., Westlake: J. Agr. Food Chem. 11 : 416.
14. Matsumura, et al.: Environmental toxicology of pesticides(1972).
15. Martens, R.: Bull. of Environ. Contam. & Toxicol. 17(4)(1977).
16. Mohana Ranga Rao, D. and A., Sutyarayana Marty: J. Agr. Food Chem. 28 : 1099~1101(1980).
17. Stevens, R.W.: Pesticide in the environment (1971).
18. Venkateswarlu, K., Gowda, T.K.S. and Sethunathan, N.: J. Agr. Food Chem. 25 (3) : 533(1977).
19. Weatherburn, M.W.: Anal. Chem. 39 : 971.
20. Shimko, N.A., Garoilova, A.N. and Savchenko, V.F.: Soviet Soil Sci. (4) : 409~416 (1968).