

Bentazone의 藥害에 미치는 腐植酸 및 홀브酸的 影響

韓大成 · 梁在義 · 辛龍建

Influence of Humic or Fulvic Acid on Phytotoxicity of Bentazone

Dae-Sung Han, Jae-E. Yang, and Yong-Keon Shin

Abstract

This research was conducted to assess the influence of humic or fulvic acid on Bentazone phytotoxicity using a bioassay with hydroponically grown cabbage (*Brassica campestris* subsp. *napus* var. *pekinensis* Makino). Concentrations of Bentazone in the water culture media were ranged from 0 to 32 μM and those of the organic ligands were 1.0mM as a soluble carbon. Media were prepared in a complete factorial combination with pHs of 4.5, 6.5 and 8.5. The phytotoxicity indices on growth rate and dry weight decrement were employed to evaluate the effects of organic ligands on the Bentazone phytotoxicity. Humic or fulvic acid without Bentazone treatment enhanced the growth of cabbage and this effect was evident at low pH of 4.5. Bentazone led to chlorosis and necrosis on cabbage leaves resulting in the decreases of dry and fresh weights and growth rate. This phytotoxic effect was increased with Bentazone concentration and evident at low pH. At pH 4.5, dry weight was decreased about 63% with 8 μM of Bentazone treatment. Effective concentration of Bentazone causing 50% decreases in fresh weight as compared to the control was estimated to be 21 μM . Presence of organic ligand reduced the phytotoxicity of Bentazone to cabbage significantly by increasing yields and growth rates as compared to the treatment of Bentazone alone. At pH 4.5, fulvic acid reduced phytotoxicity of Bentazone upto 46%, and this efficiency of fulvic acid was better than that of humic acid under the same condition.

* 江原大學校 農科大學 農化學科

Department of Agricultural Chemistry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea

이 論文은 1992년도 教育部支援 韓國學術振興財團의 自由公募(地方大學育成)課題 學術研究助成費에 의하여 研究되었음.

序 論

食糧増産과 品質向上을 위해 農藥의 使用이 增加되고 있고, 이로 인해 초래되는 環境汚染과 農産물의 安全性 문제가 심각하게 대두되고 있다. 施用된 農藥은 植物體에 의해 吸收 移行되거나, 또는 土壤의 物理的, 化學的, 그리고 生物學的 要因들의 影響으로 土壤중에서 分解되거나 殘留하게 된다. 土壤有機物은 土壤環境에서 農藥의 反應性에 影響을 미치는 가장 중요한 因子中의 하나로서 이들이 農藥의 生物有效性(bioavailability)에 미치는 影響은 農藥殘留問題와 結付되어 農業科學의 중요한 研究課題로서 대두되고 있다.¹⁾

土壤有機物은 微生物의 活性和 관련되어 農藥의 分解를 간접적으로 促進하기도 하지만, 有機리간드로서 農藥과 有機的 複合體를 형성하여 殘留를 助長하는 상반된 機能을 나타낸다고 알려져 있다.^{2, 3, 4, 5, 6)} 腐植酸(humic acid)과 フル브酸(fulvic acid)은 토양과 水系環境에 존재하는 대표적인 有機物로서 多様な 種類의 作用基를 함유하는 構造의特性 등으로 인해, 環境으로 流入된 農藥 및 그 分解産物과의 相互作用을 통해 農藥의 反應性 및 行動에 큰 影響을 미치는 것으로 알려져 있다.^{3, 4, 7, 8, 9)} 그러나 農藥이 有機리간드와 같은 反應物質과 共存 또는 複合體를 形成하였을때 有機리간드가 이들 農藥의 生物學的 有效度에 미치는 影響에 관하여는 研究가 미흡한 實情이다.

본 研究는 環境중에 存在하는 有機리간드가 農藥의 生物有效性에 미치는 影響을 研究하기 위한 과정의 일환으로, 腐植酸과 フル브酸이 除草劑인 Bentazone의 배추에 대한 藥害(phytotoxicity)에 미치는 影響을 生物檢定을 통하여 究明하는 것을 目的으로 하였다.

材料 및 方法

1. 供試材料

供試 除草劑인 Bentazone은 市販製品(액제, 40%, d=1.2g/ml)을 使用하였고, 供試作物으로는 배추(*Brassica campestris* subsp. *napus* var. *pekinensis* MAKINO)를 選定하여 實驗하였다. 腐植酸과 フル브酸은 Inbar⁸⁾ 등의 方法에 따라

腐熟된 堆肥로부터 抽出, 精製하여 使用하였다. 有機리간드의 炭素含量을 Dichromate 酸化法¹⁰⁾으로 定量한 結果, 腐植酸鹽은 50%, フル브酸 溶液은 110mg(C)/L이었다. UV와 IR spectrum 등을 통해 調査한 이들의 化學的 特性은 Inbar 등⁸⁾이 보고한 것과 유사했다.

2. 實驗方法

배추씨를 有機質床土에서 發芽시킨 후, 子葉이 나오기 시작할 때 배추묘를 Hoagland 培養液¹¹⁾에 옮겨 심고, 3일 마다 培養液을 交替했다. 배추를 배양액에서 15일간 育苗한 다음 <표 1>과 같이 Bentazone 處理溶液이 담겨있는 시험관에 移植하였다. 처리농도는 시제품의 유효성분농도, 農藥使用指針書¹²⁾의 살포량 및 작토 깊이(10cm)를 고려하여 계산한 살포농도(8μM)를 근거로 하여 0~32μM 수준으로 하였다. 移植前과 移植後 매 24시간마다 배추의 生重量을 측정하였으며, 溶液에 通氣하면서 生育狀況을 관찰하였다. 배추가 枯死하였을때 이때까지의 生育期間 및 生重量을 측정하고, 이를 恒溫 乾燥器에서 乾燥하여 乾重量을 구하였다. 枯死하지 않고

Table 1. Concentrations of Bentazone, humic acid or fulvic acid treated into Hoagland's hydroponic culture media for growing cabbage. pHs of media were adjusted to 4.5, 6.5, and 8.5.

Treatment No.	Bentazone	Humic acid	Fulvic acid
	mM	mg C/L	mgC/L
1	0		
2	8		
3	16		
4	32		
5	0	12	
6	8	12	
7	16	12	
8	32	12	
9	0		12
10	8		12
11	16		12
12	32		12

남아있던 개체들도 實驗終了 후 모두 收穫하여 같은 방법으로 生重量과 乾重量을 測定하였다. 實驗은 각 處理마다 3反復으로 實施하였다.

Bentazone에 의한 藥害(phytotoxicity)는 배추잎에 黃化現狀, 枯死現狀 등의 生育阻害現狀이 일어났을때를 基準으로 判定하였다. 腐植酸 및 홀브산이 Bentazone의 藥害에 미치는 影響은 藥害指標로서 平均 成長率과 乾重量 減少率을 使用하여 評價하였다. 平均 成長率은 成長持續期間 동안의 成長率과 成長期間으로부터 구했으며, 乾重量 감소율은 처리전 生重量을 수확시 乾重量으로 나누어 얻어진 指標를 使用하여 구했다. Bentazone의 약해에 미치는 유기리간드의 영향은 Bentazone 단독 처리시와 유기리간드를 함께 처리했을때의 평균성장율이나 건중량 감소율간의 차이를 이용하여 평가하였다.

결과 및 고찰

1. 배추의 生育에 대한 有機리간드 자체의 영향

Bentazone을 처리하지 않은 對照區에서의 배추의 生育은 양호하였다. 평균 성장율은 pH 4.5, 6.5, 8.5에서 각각 0.225, 0.089, 0.085(day⁻¹)로 낮은 pH에서 生育상황이 좋았다. 부식산 또는 홀브산의 처리는 <그림 1>에서와 같이 대조구에 비해 배추의 生育을 크게 촉진시켰으며, 生育촉진 효과는 pH가 낮을수록, 그리고 뿌리부분에서 높게 나타났다. Chen과 Aviad¹³⁾에 의하면 적절한 식물영양소와 腐植물질을 함께 처리하였을때 腐植물질은 세포막을 통한 영양소의 이동증가, 영양소의 용해도 증가, 광합성 및 단백질 합성증가, 효소활성증가, 미생물의 활성증가, 저해물질의 有效농도감소 등의 효과를 통해 작물의 生育을 촉진시킨다고 하였다. 그러나 이 효과는 作物特異性 경향을 보여 腐植酸 및 홀브산의 처리는 호밀의 生育을 유의성있게 향상시키지 못했다.¹⁴⁾ 리간드별로 보면, pH 4.5에서는 腐植酸, pH 6.5와 8.5에서는 홀브산의 효과가 좋았다. 이러한 차이는 pH조건에 따른 作用基의 활성화도, 구조적변화, 함유한 영양소의 방출 등에 기인된 듯하나 본 실험의 범위에서 精確한 機作을 알 수는 없었다.

2. Bentazone의 배추에 대한 藥害

Bentazone의 처리에 따른 약해증상으로 잎에서의 黃化現狀과 枯死現狀이 관찰되었다. <표 2>는 Bentazone의 단독처리구에서 자란 배추의 生育결과를 나타낸 것으로, Bentazone의 처리농도가 높아질수록 수확시 生중량과 건중량이 감소하였으며, 성장이 지속된 기간 (GP)도 짧아져 약해가 심하게 나타났음을 알 수 있었다. 본 실험조건하에서 무 처리구와 비교하여 수량을 50% 감소시킨 Bentazone의 농도는 生중량(Y)과 Bentazone 처리농도(X) 사이의 관계식($Y = 1.65 - 0.034X$, $r = -0.93$)으로부터, 약 21 μM 정도임을 추정할 수 있었다. 이 농도는 이 농약의 常用處理濃度¹⁵⁾ 보다 높은 농도임을 알 수 있었다.

Table 2. Fresh and dry weights, and growth periods (GP) of cabbage as influenced by bentazone concentration.

Bentazone conc.(μM)	Fresh weight (g)	Dry weight (g)	GP@ (days)
0	1.84	0.16	15.0
8	1.21	0.11	10.1
16	0.97	0.10	7.6
32	0.67	0.07	4.8
LSD(0.05)	0.48	0.03	2.3

@ Growth period (GP) was defined as the time that a normal growth had persisted before a necrotic symptom appeared.

Bentazone이 배추에 미치는 약해는, 生育기간과 生育정도차이에서 초래되는 偏差를 최소화하기 위해 藥害指標(P: Phytotoxicity Index)를 설정하고, 이로부터 산출된 건중량 감소율을 기준으로 평가하였다. 건중량 감소율은 대조구의 건중량에 대한 Bentazone 처리구의 건중량 감소비율로 정의하였다. 즉 배추의 처리전 生중량을 수확후 건중량으로 나누어, Bentazone을 처리하지 않았을 때의 약해지표와 Bentazone 만을 처리했을 경우의 약해지표를 각각 구하고, 이 값을 이용하여 Bentazone에 의한 건중량의 감소율을 식(1)과 같이 구했다.

$$\text{乾重量 減少率(\%)} = \frac{P_{(BA)} - P_{(c)}}{P_{(BA)}} \times 100 \dots (1)$$

여기서 $P_{(BA)}$ = Bentazone 처리구 藥害指標
 $P_{(c)}$ = 무처리구 藥害指標

〈표 3〉은 식(1)를 이용하여 구해진 건중량 감소율을 Bentazone의 처리농도별로 나타낸 것이다. Bentazone에 의한 건중량의 감소율은 Bentazone의 처리농도가 증가할수록 증가하여 높은 독성을 나타냈다. 收量감소율을 pH별로 보면, pH가 4.5일때 가장 심하게 나타나서 8μM 처리구에서도 63%의 감소를 초래하였다. 반면에 이 pH 조건하에서 배추의 생육은 가장 양호했다(그림 1). 처리농도의 증가에 따른 건중량 감소율(%)의 증가폭은 pH 4.5보다 pH 6.5와 8.5에서 상대적으로 큰 경향이였다. 그러나, 같은 처리농도에서 pH가 증가할수록 건중량에 미치는 Bentazone의 약해는 크게 감소하여, pH 6.5와 8.5의 8μM 처리구에서의 건중량 감소율이 각각 23%와

21%로 pH 4.5일때의 약 1/3수준에 불과하였다. pH가 낮을수록 Bentazone의 약해가 심하게 나타난 원인은 pH에 따른 Bentazone의 作用特性 차이¹⁵⁾와 생육정도에 따른 Bentazone의 活性차이¹⁶⁾에 기인된 것으로 사료된다.

Table 3. Influence of Bentazone concentration on the percentages of dry weight decrement of cabbage, as a Bentazone phytotoxicity, at three pHs.

Bentazone concentration	pH		
	4.5	6.5	8.5
μM		%	
8.0	62.7	23.3	21.3
16.0	68.0	37.7	35.2
32.0	76.0	54.9	48.0

3. 有機리간드가 Bentazone의 藥害에 미치는 영향

Bentazone에 의한 약해에 미치는 유기리간드의 영향, 즉 부식산 또는 humic acid의 藥害輕減效果는 Bentazone을 단독으로 처리했을 때와 유기리간드를 Bentazone과 함께 처리하였을 때의 藥害指標(P)의 차이로 평가하였다.(식 2)

$$\text{藥害輕減率(\%)} = \frac{P_{(BA)} - P_{(BA+OL)}}{P_{(BA)}} \times 100 \dots (2)$$

여기서, $P_{(BA)}$ = Bentazone 단독처리구의 藥害指標
 $P_{(BA+OL)}$ = Bentazone과 유기리간드 처리구의

藥害指標

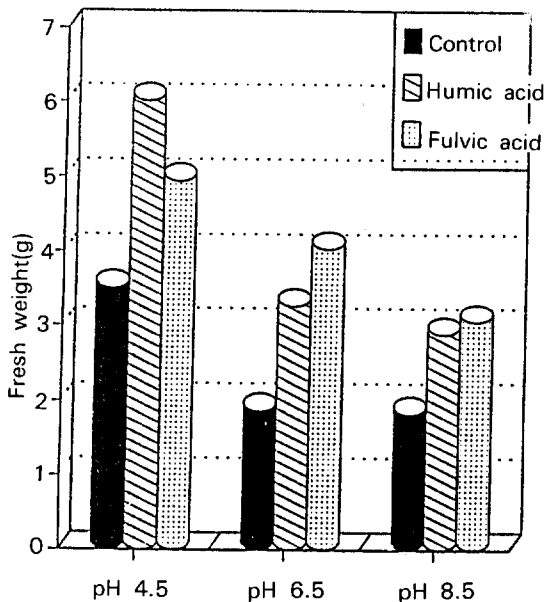


Figure 1. Effect of humic (HA) or fulvic acid (FA) on cabbage fresh weight as compared to the control at three pHs.

〈표 4〉는 유기리간드에 의한 藥害輕減率(乾重量 基準)을 나타낸 것으로, 유기리간드 중 humic acid는 pH 4.5에서 Bentazone이 건중량에 미치는 약해를 최고 46%까지 경감시켜 주었다. 有機리간드의 약해 경감효과는 pH에 따라 일정한 경향을 나타내지 않았다. 리간드를 비교할때 부식산보다 humic acid에 의한 약해경감효과가

Table 4. Efficiency(%) of HA (Humic Acid) and FA(Fulvic Acid) in reducing Bentazone phytotoxicity, which described as a dry weight of cabbage, at three pHs.

Bentazone conc.	pH					
	4.5		6.5		8.5	
	HA	FA	HA	FA	HA	FA
μM	-----		%		-----	
8.0	15.9	46.1	8.3	12.3	24.7	23.7
16.0	16.8	15.1	3.8	8.1	8.3	9.5
32.0	1.3	10.5	17.2	42.8	9.2	12.7

대체로 높았으나, 특히 pH 6.5에서 그 차이가 가장 심하게 나타났다. 처리농도에 따른 유기리간드의 효과는 pH가 4.5와 8.5일때는 Bentazone의 처리농도가 낮을수록 경감효과가 좋은 편이었으나, pH 6.5에서는 반대의 경향을 보여주었다.

〈표 5〉는 Bentazone 처리에 따른 약해 (배추의 평균 성장율 기준)에 미치는 有機리간드의 효과, 즉 약해경감효과를 %로 나타낸 것이다. 배추의 평균 성장율은 수확시 생중량과 Bentazone 처리전의 생중량 차이를 처리전 생중량과 성장지속기간으로 나누어 백분율로 계산하였으며, 유기리간드의 효과는 유기리간드와 Bentazone을 함께 처리했을때의 성장율과 Bentazone만을 처리했을때의 성장율과의 차이로 평가하였다. Bentazone의 단독처리는 배추의 성장율 감소를 초래하였으나, 有機리간드의 처리는 모든 처리구에서 Bentazone에 의해

야기되는 평균 성장율의 약해를 1~10%까지 감소시킨 것으로 나타났다. 약해 경감효과는 홀브산이 부식산보다 우수한 경향이었으며, 대체로 Bentazone의 처리농도가 낮을수록 약해억제 효과가 높았다.

有機리간드인 부식산과 홀브산이 Bentazone의 生物有効성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 수용액 상태에서 배추를 선정하여 生物檢定을 실시한 결과, 有機리간드는 Bentazone에 의해 야기되는 약해를 감소시킨 것으로 나타났다. 음으로 하전된 有機리간드는 양이온성의 Paraquat와 複合體沈澱物을 형성하여 그의 약해를 유의성있게 감소시켰으나,¹⁴⁾ Bentazone의 경우는, UV 또는 IR spectra 자료를 근거로 볼때, 구조적 특성으로 인해 複合體沈澱物을 형성하지 않았음에도 이의 약해를 감소시켰다. 부식산이나 홀브산이 Bentazone의 藥害輕減에 미치는 원인은 본 실험조건 하에서 자세히 究明

Table 5. Efficiency (%) of HA(Humic Acid) and FA(Fulvic Acid) in reducing Bentazone phytotoxicity, which described as a growth rate of cabbage, at three pHs.

Bentazone conc.	pH					
	4.5		6.5		8.5	
	HA	FA	HA	FA	HA	FA
μM	-----		%		-----	
8.0	5.6	9.8	2.5	4.0	7.7	9.7
16.0	6.5	5.1	0.8	1.6	2.0	1.5
32.0	0.9	4.3	3.7	3.2	0.3	1.9

하기 어려우나, Bentazone은 수용액중에서 pH조건에 따라 음이온의 성격을 띠는 있기 때문에,¹⁵⁾ 有機리간드가 Bentazone과의 경쟁을 통해 이의 흡수율을 감소시키거나, 작물의 뿌리에 부착되어 Bentazone이 흡수되는 것¹⁷⁾을 억제함으로써 Bentazone의 독성을 감소시켜 줄 수 있었을 것으로 추측된다. 또한 다른 연구 결과에 의하면, 부식산이나 humic 酸 같은 유기리간드는 농약의 분해과정에서 觸媒役割을 하거나,^{2, 3, 4)} 농약을 不活性化시키고,^{3, 4, 6, 17)} 農藥을 分解하는 微生物의 生育환경을 개선하여^{2, 3, 4, 16)} 직접 또는 간접적으로 농약의 분해를 촉진할 수 있음을 보여주고 있다.

본 실험의 결과에서 볼 수 있듯이 낮은 농도의 有機리간드도 농약의 生物有效性에 영향을 미치고 있다. 자연환경 중에는 본 실험조건보다 훨씬 많은 환경요인들이 복합적으로 농약의 生物有效性에 영향을 미칠 것이므로, 토양환경 중에 존재하는 有機리간드가 農藥의 毒性 및 行動에 미치는 원리를 究明하는 것은 계속되어야 할 연구과제로 사료된다.

要 約

본 연구는 Bentazone을 함유한 용액에 腐植酸, 또는 humic 酸을 처리하고, 指標植物로 배추를 水耕栽培하여, 이들 有機리간드가 農藥의 生物有效性에 미치는 影響을 成長率과 乾重量減少率의 藥害指標를 使用하여 調査하였다. 有機리간드 자체는 배추의 生育을 促進하였으며, 그 효과는 낮은 pH에서 뚜렷하게 나타났다. Bentazone의 처리는 배추에 黃化 및 枯死現狀 등의 藥害를 초래하여 乾重量, 生重量 및 成長率의 감소를 초래하였다. 이 藥害현상은 처리농도가 증가할수록, 그리고 낮은 pH(4.5)에서 뚜렷하였으며, 이때 Bentazone 8 μ M 처리에 의해서도 乾重量은 63%나 감소하였다. 無處理區에 비교하여 生重量을 50% 감소시킬 수 있는 Bentazone의 농도는 약 21 μ M에 해당하였고, 이는 常用濃度보다 높은 것이었다. 腐植酸 또는 humic 酸을 Bentazone과 함께 처리하였을 때, 이들 有機리간드는 배추의 收量 및 成長率에 대한 Bentazone의 藥害를 有意性있게 줄여 주었으며, 이 효과는 pH의 影響을 받지 않았으나 pH와 處理濃度사이에는

相互作用을 보여주었다. 이와같은 藥害輕減效果는 같은 조건하에서 humic 酸이 腐植酸보다 우수했으며, pH 4.5에서 humic 酸은 Bentazone의 藥害를 46%까지 輕減시켰다.

參考文獻

1. Cheng, H. H. (ed.), (1990): Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling. Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI,
2. Nicholls, P. H., (1988): Factors influencing entry of pesticide into soil water, Pestic. Sci., 22: 123~137,
3. Schnitzer, M. and Khan S.U., (1978): Soil Organic Matter, Elsevier Scientific Publishing Com., p. 1~64,
4. Stevenson F. J., (1982): Humus Chemistry (Genesis, composition, Reactions), John Wiley and Sons, p. 1~373,
5. Adams Jr., R. S., (1973): Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticides. Res. Rev. 47: 1~54,
6. Khan, S.U., (1980): Pesticides in the soil environment. Elsevier Sci. Pub. Co. New York,
7. Aiken, G. R., Mcknight, D.M., (1985): Wershaw, R.L. and MaCoarthy, P., Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, John Wiley and Sons, New York,
8. Inbar, Y., Chen, Y. and Hadar, Y., (1990): Humic substances formed during the compositing of organic matter, Soil Sci. Soc. Am. J. 54: 1316~1323,
9. Piccolo, A., (1990): Campanella L. and Petronio B. M., Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance spectra of soil humic substances extracted by different mechanisms. Soil Sci. Soc. Am. J. 54: 750~756,
10. Page, A.L., Miller, R. M. and Keeney, D. R., (1982): Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties, 2nd. ed. ASA and SSSA, Madison, WI,
11. Hoagland, D. R. and Arnon, D. I., (1950): The water-culture method for growing plants without soil.

- Calif. Agric. Expt. Sta. Circ. p. 347,
12. 農藥工業協會, 農藥使用指針書, 1990.
 13. Chen, Y., and Aviad, T. (1990): Effects of humic substances on plant growth. In MacCarthy et al. (eds.), Humic substances in soil and crop sciences: selected readings. Am. Soc. Agron., Soil Sci. Soc. Am. Inc. Madison, WI,
 14. 梁在義, 韓大成, 辛龍建, (1992): 有機리간드가 paraquat의 藥害에 미치는 영향. 韓國環境農學會誌 11(3): 235~242,
 15. Abernathy, J. R. and Wax, L. M., (1973): Bentazon mobility and adsorption in twelve Illinois soils, Weed Sci., 21: 224~227,
 16. 정영호, 朴英善, 農藥學, 문선사, p. 93~114, 1990.
 17. 李載球, Fuhr, F. and Mittelstaedt, W., (1987): 독일과 韓國土壤中에서 Bentazon 殘留物の 生物에 의한 利用, 韓國環境農學會誌, 6: 22~30,