

몇 가지 오염물질과 비료의 처리가 살균제 Oxadixyl의 토양중 분해에 미치는 영향

문영희, 김용휘, 김영석
전북대학교 농과대학 농화학과

Influence of Some Pollutants and Fertilizers on Degradation of Oxadixyl in Soil
Young-Hee Moon, Yong-Hwi Kim and Young-Seok Kim (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Chonbuk National University, Chonju, 561-756, Korea)

Abstract : The degradation of fungicide oxadixyl in soil amended with manure, chemical fertilizers, heavy metals and detergent was studied. The degradation of oxadixyl in the soil was slow, but became to be fast after the lag phase of about 14 days. The half-life was 10.5 days. The degradation rate was accelerated largely by the amendment of manure. Potassium also promoted the degradation rate but nitrogen and phosphate did not. The heavy metals inhibited the degradation rate, in order of Ni, Cd, Cr, Cu, and Zn. The degradation rate was declined greatly with the addition of synthetic detergent. The microbial biomass and the respiration rate in the soil were increased by the amendment of manure and chemical fertilizers, but decreased by the addition of heavy metals and cleaner. The degradation rate of oxadixyl was positively correlated with the microbial biomass and the respiration rate.

서 론

살균제 oxadixyl [2-methoxy-N-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)-acet-2',6'-xylylid]은 단제, 혹은 hymexazol, captafol, chlorothalonil, copper, folpet, propineb, mancozeb 등과 혼합제로하여 역병, 노균병, 탄저병, 갈록병 등의 방제를 위하여 널리 사용되고 있다¹⁾.

농약의 농작물에 대한 오염은 물론 토양 및 수질의 오염과 관련하여 토양중 농약의 분해 및 행동에 대한 연구는 매우 중요하다. 그러나 oxadixyl은 널리 사용되어지고 있음에도 불구하고 토양중 잔류 분해 및 행동에 대한 연구는 매우 적다. Anan'yeva 등²⁾은 토양중에서 oxadixyl이 주로 미생물에 의하여 분해되며 지면 표준품보다는 제품의 분해가 빠르며 반복 첨가는 분해 속도를 촉진한다고 보고하였으며 Zaviezo 등³⁾은 생물 검정 실험에서 토양중 oxadixyl은 비교적 이동성이 좁다는 연구가 있는 정도이다.

토양중에 처리된 농약의 대부분은 주로 미생물에 의하여 분해되므로 토양 온도 및 수분 조건 등의 환경 조건은 물론 각종 토양 첨가 물질들 또한 농약 분해에 영향을 미칠 것이다^{4,5)}. 농경지에서 작물

재배를 위하여 퇴비나 화학비료의 투여는 필연적이다. 또한 산업화와 더불어 중금속이나 합성세제에 의한 토양 오염의 가능성은 날로 증대되고 있다. 결국 토양중에 여러 종류의 물질이 침투하게 되는데 퇴비나 화학비료는 미생물의 생육을 촉진시키며 토양 오염 물질인 합성세제나 중금속은 미생물의 생육을 억제시키는 것으로 알려져 있는 바 이는 농약의 미생물학적 분해에 영향을 미칠 것이다^{6,7)}. 토양 첨가 물질이 농약 분해에 미치는 영향의 연구에서 퇴비의 첨가에 의하여 많은 경우 분해가 촉진되지만 IBP와 같은 농약의 경우에는 분해가 현저히 억제되는 것으로 보고되어져 있다^{4,5,8)}. 화학비료의 투여는 담수 토양 조건에서 fenitrothion, IBP, butachlor 등의 분해에 거의 영향을 주지 않았으나^{9,10)} 밭조건에서 alachlor의 분해는 질소 첨가에 의하여 촉진되는 것으로 보고되어 있고¹¹⁾ atrazine과 2,4-D의 분해는 질소 첨가에 의하여 오히려 억제되는 것으로 보고되어져 있는바¹²⁾, 화학비료가 농약 분해에 미치는 영향은 토양, 농약과 화학비료의 종류에 따라 상이한 것으로 추정된다.

한편 토양중 중금속이나 합성세제와 농약 분해와의 관계에 대한 연구는 매우 적어 fenitrothion, IBP, butachlor의 분해가 중금속 첨가에 의하여 크게 억

제되며 억제 정도는 농약의 종류 및 첨가 중금속의 종류에 따라 크게 다른 것으로 알려져 있을 뿐이다¹³⁾.

발조건의 토양중 퇴비, 화학비료, 합성세제, 중금속의 첨가가 농약 분해에 미치는 영향을 규명할 목적으로 본 연구에 착수하여 전보¹¹⁾에서는 alachlor의 분해성에 대하여 보고하였으며 본 보에서는 oxadixyl의 분해성에 대한 연구 결과를 보고하고자 한다.

재 료 및 방 법

1. 토양 및 oxadixyl

사용 토양은 전주시 덕진구 소재 전북대학교 부속 농장의 밭토양으로 사질 식양토 (clay:25.7%, pH(H₂O):6.2, organic matter content:1.36%, Total nitrogen:1,234mg/Kg, P₂O₅:536.19mg/Kg, K₂O:0.597C.mol/Kg, CEC:12.47me/100g, 포장용수량 39.06%)였다. 시료 토양은 포장에서 0-20cm깊이로 채취하여 2mm 체로 정선 혼합하여 사용하였다. 사용 oxadixyl은 시판용 25% 수화제와 97.9% 표준품(농업과학기술원)이었다.

2. 토양중 oxadixyl의 분해성 시험

공시 토양에 oxadixyl 수화제의 주성분이 5ppm이 되도록 처리한 다음 중금속 처리가 분해 미치는 영향을 조사하기 위하여 Cd, Ni, Cu, Zn, Cr의 농도가 20ppm이 되도록 3CdSO₄·8H₂O, NiSO₄·6H₂O, CuSO₄·5H₂O, Zn(CH₃COO)₂, Cr(NO₃)₃·9H₂O로 각각 첨가하였다. 또한 분해에 미치는 화학비료의 영향을 조사하기 위하여 질소, 인산, 칼리를 45Kg/10a수준으로 urea, NaH₂PO₄, KCl을 각각 혹은 혼합 처리했고, 분해에 미치는 퇴비와 합성세제의 영향을 조사하기 위하여는 부숙 볏짚 퇴비와 시판용 합성세제 (상품명:슈퍼타이)를 각각 0.5%와 100ppm이 되도록 처리하였다. 이들 물질을 첨가한 다음 토양 수분을 포장용수량의 60%가 되도록 증류수를 가하여 잘 혼합하였다. 500g의 토양을 플라스틱 용기 (500ml용)에 옮기고 알루미늄 호일로 덮어 27에서 2반복씩 보온 정치하였다. 보온 정치 기간중 1주일 간격으로 감소된 수분을 공급하여 주고 일정량의 토양을 취하여 oxadixyl 분석용 시료로 하였으며 분석시까지 냉동(-20°C)보관하였다. 한편, 처리 17일 후의 토양 일부를 취하여 biomass와 호흡률 측정에 이용하였다. 토양의 microbial biomass와 호흡률은 Jenkinson과 Poulson¹⁴⁾의 방법에 따라 측정하였으며 그 방법은 전보¹¹⁾와 동일하며 발생된 CO₂량을 microbial biomass와 호흡률로 환산¹⁵⁾하였다.

3. 토양중 oxadixyl 분석

시료 토양 20g에 acetone 100ml를 가하여 1시간 동안 진탕기에서 진탕하여 여과하였다. 여과액중 acetone을 날려보낸 후 dichloromethane 50ml로 2회 전용한 다음 무수 sodium sulfate층을 통과시켰다. Dichloromethane추출액을 농축한 다음 acetone 5ml로 정용하여 GLC를 이용하여 분석하였다. 사용된 GLC는 Shimadzu 14A model이었으며 사용 검출기는 NPD였고, 사용 컬럼은 Fused silica capillary column (25m×0.22mm.i.d., SPB^{TM5} Supelco사)이었다. 분석 온도는 injection pot, column oven, detector가 각각 250, 230, 280°C이었으며, 사용 gas 유속은 캐리어(He), 공기, H₂ 각각 3.8, 100, 4.1ml/min이었다. GLC 분석에서 시료중의 oxadixyl의 농도는 표준품의 peak높이와 비교 측정하였다. Oxadixyl의 회수율을 조사하기 위하여 사용 토양에 oxadixyl을 0.25ppm 및 0.5ppm이 되게 각각 첨가한 다음 상기 분석 방법에 따라 분석하였으며 회수율은 각각 87.5, 89.7%이었다.

결과 및 고찰

1. 퇴비 및 화학비료 첨가의 영향

토양중에 있어서 oxadixyl의 분해는 그림 1에 나타난 바와 같이 처리후 약 14일까지는 매우 완만하게 진행되었으나 그 이후부터는 분해 속도가 점점 빨라졌다. 이는 분해 반감기의 산출에 영향을 미쳐 최종일의 기준에 따라 약간의 차이가 있었으며 28일까지의 회귀선으로부터 얻은 분해 반감기는 10.5일이었다. 농약에 따라서는 oxadixyl의 분해에서와

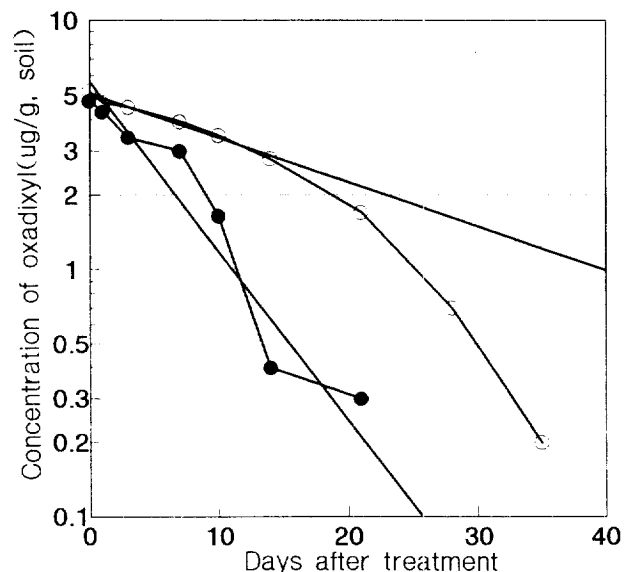


Fig. 1. Degradation of oxadixyl in soil amended with and without manure. (○:control, ●:manure)

같이 분해가 매우 느리거나 거의 안되는 lag phase 이후에 분해가 원만히 진행되며 lag phase는 분해 미생물의 증식, 활성화 혹은 적응을 위하여 필요한 것으로 보고 되어있다⁵⁾. Anan'yeva 등²⁾도 토양중 oxadixyl의 분해가 초기에는 매우 느리게 진행되었으나 처리후 약 10-15일부터는 빨리 진행되며 반복 처리시에는 거의 lag phase가 없이 진행됨을 보고한 바 있다.

한편 퇴비의 첨가시(그림 1)에는 oxadixyl의 분해 속도가 크게 촉진되어 분해 반감기가 5.5일 이었으며 무처리시 분해가 매우 느렸던 lag time 단계도 없었다. 일반적으로 토양 유기물 함량이 높은 토양이나 혹은 유기물이 첨가된 토양에서는 많은 농약의 분해가 빠르며 이는 유기물에 의한 농약 분해 미생물의 증식이 촉진되기 때문으로 알려져 있다. 동일 조건의 실험에서 alachlor의 분해 반감기가 퇴비 첨가에 의하여 6.4일(무첨가)에서 5.0일로 단축된 것에 비한다면¹¹⁾ oxadixyl의 분해는 퇴비 첨가에 의한 영향 정도는 매우 큰 것으로 사료된다.

토양중 oxadixyl의 분해에 미치는 화학비료의 영향을 조사한 결과는 그림 2와 같다. 질소, 인산, 칼리를 혼합 처리하였을 경우 oxadixyl의 분해 속도는 현저히 촉진되어 분해 반감기가 5.7일이었다. 3요소 각각의 영향을 조사한 결과 그림 2에 나타낸 바와

같이 질소와 인산 첨가시에는 무처리와 거의 비슷한 분해 경향을 보였으나 칼리의 첨가시에는 분해가 현저히 촉진 되어 3요소 혼합 첨가의 경우와 유사한 경향을 보였다. 따라서 3요소 첨가시 분해 촉진은 칼리의 효과임을 알 수 있었다. 3요소 혼합 및 칼리 첨가시에도 퇴비 첨가의 경우처럼 oxadixyl의 분해 속도 양상이 무첨가 토양에서와는 달리 lag phase 단계가 없었다.

화학비료는 농업에서 실제로 많이 사용되어 지고 있으나 화학비료와 농약의 분해에 관련된 연구는 매우 적다. Duah-Yentumi 등의 보고¹⁰⁾에서 환류 토양중 제초제benthiocarb, MCPA의 분해는 질소, 인산, 칼리중 주로 인산 첨가에 의하여 촉진되었으며, Entry 등¹²⁾의 연구에서는 토양중 atrazine과 2,4-D의 분해가 질소첨가에 의하여 오히려 억제되었으며, 또한 본 연구와 동일 토양 조건에서 alachlor는 질소 첨가에 의하여 분해가 촉진되어¹¹⁾ 본 결과와는 달랐다. 이들 몇몇의 결과를 기초로하여 볼 때 화학비료가 농약의 분해에 미치는 영향은 토양, 농약 분해 미생물 및 농약의 특성에 따라 변화되는 것으로 판단된다.

2. 중금속 및 합성세제 첨가의 영향

Oxadixyl의 분해에 미치는 중금속의 영향을 조사

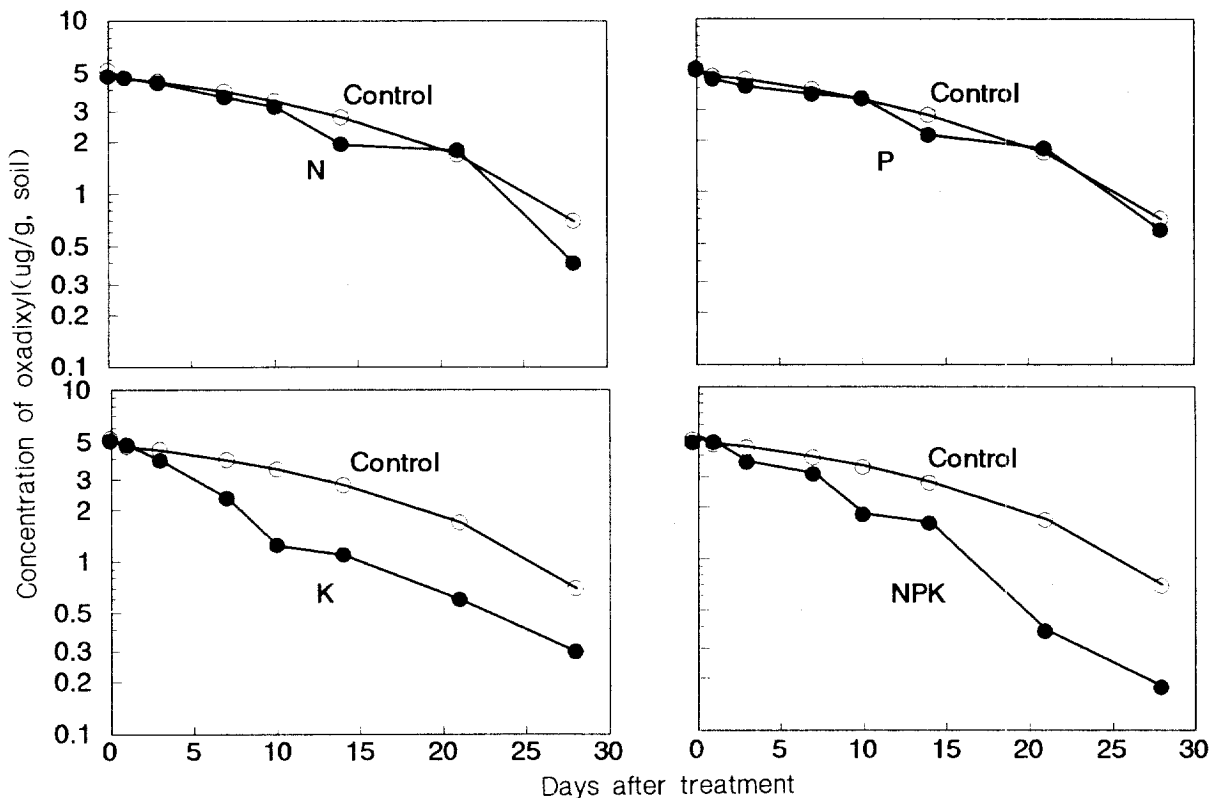


Fig. 2. Degradation of oxadixyl in soil amended with N, P, K and NPK.

한 결과는 그림 3과 같다. 5종의 중금속 첨가시 oxadixyl의 분해는 Ni, Cd, Cr, Cu, Zn순으로 억제 되었으며 분해 반감기는 각각 16.5, 14.4, 13.3, 13.1, 12.2일이었다. 전보¹¹⁾에서 중금속 첨가 토양중alachlor의 분해는 Cd이 가장 크게 억제되었으며 다음은 Cr, Ni, Zn, Cu의 순이었다. 한편 문 등¹³⁾은 중금속 첨가에 의한 농약 분해억제 연구에서 fenitrothion의 분해는 Cr > Zn > Cd > Ni > Cu, IBP의 분해는 Cr > Cd > Zn > Cu > Ni, butachlor의 분해는 Cr > Cu > Cd > Ni > Zn순으로 억제하여 농약에 따라 또 중금속의 종류에 따라 분해에 미치는 영향 정도가 다르게 나타났는데 이는 농약에 따라 분해 미생물의 종류가 다르며 중금속이 분해 미생물의 생육을 억제하는 정도는 미생물의 종류에 따라 다르기 때문으로 추정하였다. 토양중의 중금속은 미생물의 생육에 영향을 미칠 뿐 만 아니라 식물의 생육에도 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 문 등¹⁷⁾은 무와 배추의 생육은 Cd, Cu에 비하여 Cr과 Ni이 월등히 크며 Zn은 20ppm첨가(본 실험에서 첨가된 농도)시에는 생육을 오히려 촉진하는 것으로 보고하였으며, 김¹⁸⁾은 수도의 생육 및 수량에 미치는 중금속의 영향은 Cr과 Ni이 Cu나 Cd보다 월등히 컸으며 Zn은 100ppm첨가에서도 영향이 없었다. 이상의 결과들을 종합하여 볼 때 중금속이 미생물

에 미치는 영향과 식물에 미치는 영향은 현저히 다른 것으로 판단된다.

김¹⁹⁾은 공단 주변의 토양중 중금속의 오염 농도가 오염원의 종류에 따라서는 20ppm이상인 것을 감안하여 볼 때 중금속 오염 가능성의 농경지에서는 농약 분해에 대한 주의가 요망된다.

한편 합성세제는 일상생활에서 없어서는 안될 필수품으로 되어져 있는바 많은 사용에 따른 이의 수질오염과 더불어 농경지 유입의 가능성이 있는바, 합성세제 첨가 토양중 oxadixyl의 분해성을 조사한 결과, 그림 3에 나타낸 바와 같이 분해 반감기가 무첨가시 10.5일에 비하여 13.9일로 길어져 토양중 합성세제의 첨가는 oxadixyl의 분해가 억제됨을 알 수 있었다. 전보¹¹⁾에서 동일 조건의 토양중alachlor의 분해도 합성 세제 첨가에 의하여 억제됨을 보고한 바 있다. 일상생활에서 사용되는 세제는 종류 및 그 사용량이 매우 다양한 바 이에 대한 더 많은 연구가 요망된다.

한편 토양의 microbial biomass와 호흡률은 토양 미생물의 생육 및 활성의 지표로 이용 되어 지는 바 각종 물질을 첨가한 토양의 microbial biomass와 호흡률을 측정 한 결과, microbial biomass와 호흡률은 미생물의 영양 원인 퇴비와 화학비료 첨가시에 증진되었으나 환경오염 물질인 중금속과 합성세제

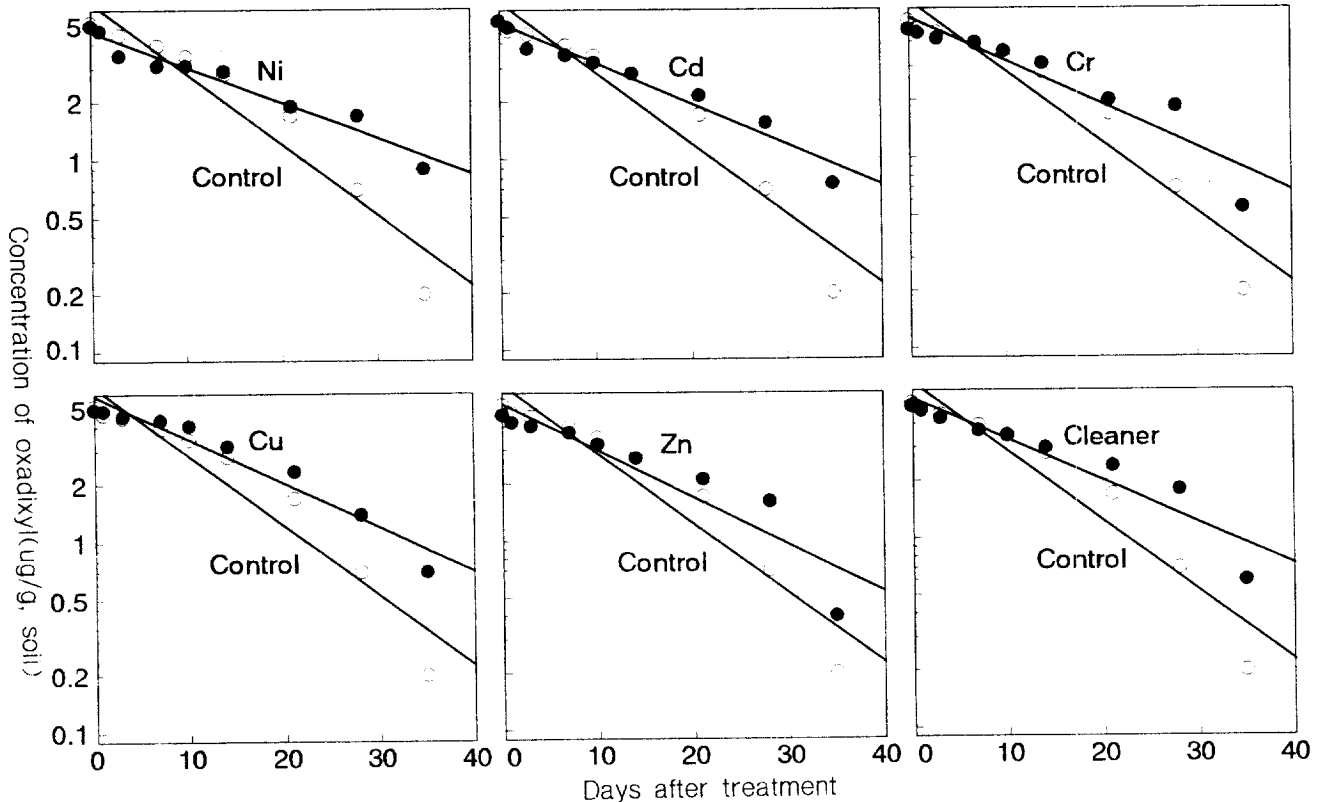


Fig. 3. Degradation of oxadixyl in soil amended with heavy metals and artificial cleaner.

첨가시에는 감소되었다. Oxadixyl의 분해율과 microbial biomass 및 호흡률의 상관 관계를 조사한 결과, 그림 4에 나타낸 바와 같이 높은 정의 상관 관계를 보였다.

퇴비 첨가시 microbial biomass가 가장 많이 촉진되었으며 이때 oxadixyl의 분해 또한 가장 많이 촉진되었다. 그러나 질소 단일 혹은 3요소 혼합 첨가시 가 칼리 단일 첨가시보다 microbial biomass와 호흡률을 더 촉진되었으나 분해율은 칼리 첨가시에만 크게 촉진되었다. Entry 등¹²⁾도 질소 첨가에 의하여 microbial biomass가 촉진되었으나 농약분해는 오히려 억제됨을 보고한 바 있다. 호흡률의 촉진 및 억제도 microbial biomass의 경우와 유사한 경향이 있었다. Oxadixyl의 분해가 퇴비나 화학비료의 첨가에 의하여 촉진되고 중금속이나 합성세제 첨가에 의하여 억제된 것은 이들 첨가 물질이 분해 미생물의 생육을 촉진 또는 억제하였기 때문으로 판단되었다. 진보¹¹⁾에서 alachlor의 분해율은 microbial biomass와 호흡률과 높은 정의 상관관계를 보였으며 또한 Walker 등¹⁹⁾도 특성이 다른 토양중 alachlor의 분해율은 microbial biomass나 호흡률과 높은 정의 상관관계를 보였다.

본 연구 결과에 비추어 볼 때 실제적인 토양 관리에 있어서 퇴비, 화학비료, 환경 오염 물질 등의 첨가가 토양 환경은 물론 미생물학적 생리에 대하여 어떠한 영향을 주는지에 대하여는 더 많은 연구가 필요하며 oxadixyl를 포함한 일반적인 농약의 분해는 각 화합물의 특성을 비롯 토양 관리가 토양

미생물상에 미치는 영향에 따라 변화되어 질 것이다.

요 약

퇴비, 화학비료, 중금속, 합성세제를 첨가한 토양 중 살균제 oxadixyl의 분해성에 대하여 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다. 토양중 oxadixyl은 매우 느리게 분해가 진행되는 lag phase 후에 분해가 빨라졌으며 분해 반감기는 10.5일이었다. 퇴비 첨가는 oxadixyl의 분해를 크게 촉진시켰다. Oxadixyl의 분해는 칼리 첨가에 의하여 크게 촉진되었으나 질소와 인산에 의하여는 거의 영향을 받지 않았다. 토양중 oxadixyl의 분해는 중금속 첨가에 의하여 억제되었으며 억제 정도는 Ni이 가장 컸으며 다음은 Cd, Cr, Cu, Zn 순이었다. 합성 세제 첨가 또한 oxadixyl의 분해를 억제시켰다. 각종 물질을 첨가한 토양중에서 oxadixyl의 분해율은 토양의 microbial biomass나 호흡률과 높은 정의 상관 관계를 보여 각종 첨가 물질이 oxadixyl의 분해를 촉진 혹은 억제하는 것은 이들 첨가 물질이 분해 미생물의 생육을 촉진 또는 억제하였기 때문으로 판단되었다.

「감사의 말」

이 논문은 전북대학교 발전 지원 재단의 지원에 의하여 연구되었으므로 이에 깊이 감사드립니다.

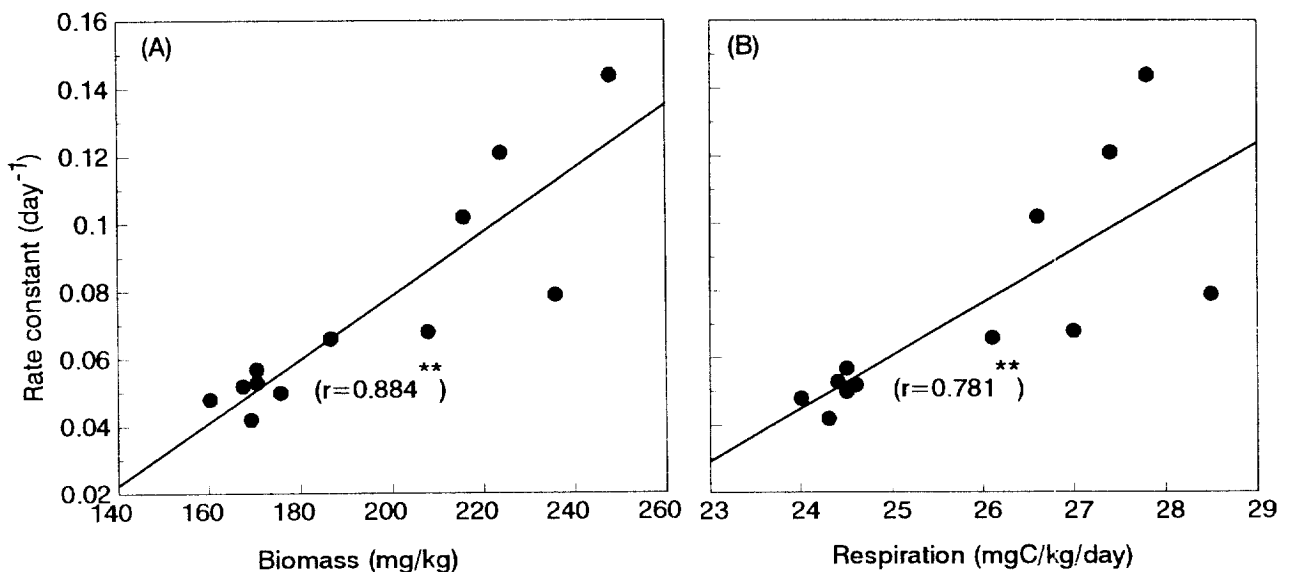


Fig. 4. Relationships between oxadixyl degradation and biomass(A), and respiration (B) in soil amended with severall additives.

참고문헌

1. Korea Agricultural Chemicals Industrial Association(1996). The Pesticide Handbook, Tenth Ed. Seoul.
2. Anan'yeva, N.D., T.S. Demkina, Ye.V. Blagodat'skaya, and V.I. Abelentzev (1995). The fate of fungicide oxadixyl in a Turf-Podzolic soil. *Pochvovedeniye*, 9:1125-1131. (Translated to *Eurasian Soil Science*, 28(11):157-167 (1996)).
3. Zaviero, T., B.A. Latorre and R. Torres(1993). Effectiveness of three phenylamide fungicides against *phytophthora cryptogea* isolated from kiwi and their mobility in soil. *Plant Disease*, 77(12):1239-1243.
4. Guenzi, W. D. (1974). *Pesticides in Soil and Water*. Soil Sci. Soc. Am. Inc., publisher, Wisconsin U.S.A.
5. Hance, R. J.(1980). *Interactions between herbicides and the soil*. Academic Press, London.
6. 長谷川弘道(1979). 公害關聯物質の毒性. 講談社.
7. 仁王以智夫, 木村眞人(1994). 土壤生化學. 朝倉書店.
8. 문영희(1990). 담수토양중에 있어서 살균제 IBP의 분해 속도에 미치는 각종 토양 환경 조건의 영향. *한국농화학회지*, 33(2):133-137.
9. 문영희, 이왕휴, 양환승(1990). 담수토양중에 있어서 제초제 butachlor의 분해속도에 미치는 각종 토양 환경 조건의 영향. *한국잡초학회지*, 10(1):41-48.
10. 문영희(1990). 담수토양중에 있어서 살충제 fenitrothion의 분해 속도에 미치는 각종 토양 환경 조건의 영향. *한국환경농학회지*, 9(1):1-8.
11. 김영석, 김용휘, 문영희. 1997. 토양중alachlor의 분해에 미치는 토양 오염 물질과 비료성분의 영향. *한국잡초학회지*, 17(2):214-219.
12. Entry, J. A., K. G. Mattson and W. H. Emmingham(1993). The influence of nitrogen on atrazine and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid mineralization in grassland soils. *Biol. Fertili. Soils*, 16:179-182.
13. 문영희(1990). 담수토양중에 있어서 fenitrothion, IBP, butachlor의 분해에 미치는 중금속의 영향. *한국농화학회지*, 33(2):138-142.
14. Jenkinson, O. S. and D. S. Poulson(1976). The effects of biocidal treatments on metabolism in soil. V. A method for measuring soil biomass. *Soil Biology and Biochemistry*, 8:209-213.
15. Anderson, J. P. E. and K. H. Domsch(1978). Mineralization of bacteria and fungi in chloroform-fumigated soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 10:207-213.
16. Duah-Yentumi, S. and S. Kuwatsuka(1982). Microbial degradation of benthocarb, MCPA and 2,4-D herbicide in perfused soil amended with organic matter and chemical fertilizers. *Soil Sci. Plant Nutr.* 28(1):19-26.
17. 문영희, 김용휘, 양환승(1990). 토양중에 있어서 무우와 배추의 생육에 미치는 중금속 Cr, Ni, Cd, Cu, Zn의 영향. *한국환경농학회지*, 9(2): 113-119.
18. 김성조(1984). 대기 및 수질 오염 지역의 토양 및 수도체중 중금속 함량에 관한 연구. 전북대학교 대학원. 박사학위 논문.
19. Walker, A., Y. H. Moon and S. J. Welch(1992). Influence of temperature and soil characteristics on the persistence ofalachlor. *Pesticide Science*, 35:109-116.