

土壤處理型 除草劑가 尿素肥料의 無機化作用에 미치는 影響

Ⅱ 밭토양 조건

全北大學校 農科大學 農化學科

金 茂 基

The Influence of Some Soil-treated Herbicides on the Mineralization of Nitrogen Fertilizers

Ⅱ. In an upland soil

Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture
Jeonbug National University, Jeonju, Korea

Moo Key Kim

ABSTRACT

Effect of Simazine [2-chloro-4, 6-bis (ethylamino)-s-triazine], Nitrofen (2, 4-dichloro-4'-nitrodi-phenylether), Propanil (3, 4-dichloropropionanilide), and Butachlor [2-chloro-2, 6-diethyl N-(butoxy-methyl) acetanilide] on urea hydrolysis and subsequent nitrification was investigated in an upland soil incubated at $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

1. All the herbicides tested had no effect on the hydrolysis of urea to ammonia at the recommended rates. Butachlor, at ten and fifty times the recommended rate, and Nitrofen, at fifty times the recommended rate, depressed urea hydrolysis, resulting in reduction of ammonia. But the depressive effects were temporary, disappearing soon. Simazine and Propanil had no detrimental effect on urea decomposition at all the treated rates.

2. Also, all the chemicals tested had no effect on the nitrification process at the recommended rates. At higher concentrations of ten and fifty times the recommended rate Butachlor and Nitrofen inhibited the oxidation of nitrite, and Propanil long inhibited the oxidation of ammonium to nitrite, but was inactive against nitrite oxidizer. These inhibitive effects of the chemicals, however, disappeared in the later period of incubation. Simazine had no effect on the nitrification process at all the treated rates.

3. The trend of change in soil pH of both the treated and untreated plots well reflected the change of soil nitrogen forms during incubation. No direct effect of the chemicals on soil pH was observed.

緒 言

物들에 대한 除草劑의 影響을 調査하기 위한 研究:

一環으로 著者는 滯水土壤條件에서 尿素와 同時에 1

土壤 中에서 尿素의 循環過程에 직접 관여하는 微生:

理된 몇 가지 除草劑가 尿素의 分解와 그 後의 變化:

程에 미치는 영향을 調査하여 報告²⁾한 바 있다.

本研究에서는 微生物學의 性質을 包含하여 제반 土壤特性이 滉水土壤과는 크게 다른 밭 土壤을 택하여 前報에서와 같은 内容으로 微生物의 活動에 대한 藥劑의 影響을 調査하여 그 일어진 結果를 報告하는 바이다.

밭土壤은 好氣的 狀態이기 때문에 存在하는 암모니아에 窒素가 쉽게 酸化되어 窒化作用의 현상이 뚜렷하므로 藥劑에 의한 滉害影響 여부가 分明하게 나타날 수 있고, 또 本研究에서는 藥劑의 處理濃度를 크게 증가시킴으로써 低濃度에서 不分명하게 나타나는 절을 避免하려고 하였다.

本研究에서 1970년도 滉害影响에 대한 學術研究獎助費의 지원研究의 一環인 바 嘗試田에 다시 한번 裝置으로 참사드리며, 本研究의 過程에 있어서도 始終 賛同하여 주신 感謝의 情意에게 깊이 감사드리는 바입

니다.

材料 및 方法

供試藥劑 Simazine [2-chloro-4, 6-bis (ethylamino)-S-triazine], Nitrofen (2, 4-dichloro-4'-nitrodiphenyl-ether), Propanil (3, 4-dichloropropionanilide) 및 Butachlor [2-Chloro-2, 6-diethyl N-(butyloxymethyl) acetanilide]를 供試藥劑로 使用하였는데 Simazine은 50% 水和剤, Nitrofen과 Butachlor는 각각 7%와 6% 粒剤를 使用하였으며, Propanil은 35% 乳剤를 使用하였다.

供試土壤 全州市 德津洞 所在 全北大學校 農科大學試驗圃場에서 최근 몇 년동안 除草剤를 使用하지 않은 土壤의 表土를 採取하여 風乾시킨 후 2mm 채로 篩別한 것을 使用하였으며 그 理化學的 特性은 Table 1과 같다.

Table 1. Physical and chemical analysis of the soil used

pH H ₂ O (1:1)	OM (%)	N (%)	P ₂ O ₅ (ppm)	SiO ₂ (ppm)	Fe (ppm)	Exchangeable cation (me/100g)			CEC (me/ 100g)	Particle size distribution (%)			Textural Class		
						K	Ca	Mg		Coarse sand	Fine sand	Silt			
5.3	1.23	0.03	23.4	12.37	9.75	0.34	0.39	0.35	0.28	11.80	8.03	22.85	29.08	30.04	LC

處理內容 供試土壤 50gr을 250ml 삼자 flask에 取하고, 100ppmN 수준으로 處理하고 供試藥劑는 著者가 試用濃度, 即便濃度의 10배 및 50배 水準으로 添加하였다. 그는 時期는 3 반복으로 하였으며 肥料 藥劑濃度가 短期의 土壤을 最大容水量의 70%로 溶解하여 20±1°C로 培養하면서 2주 間隔으로 암모니아, 아질산네트릭산데 친수의 變化와 pH의 變化를 관찰하였다. 滉害가 간증 증발에 의한 水分減少는 주제로 蒸溜水를補充하여서 항상 같은 水分含量을 유지하였다.

分析 및 测定 前報¹²⁾에 按하였다.

結果 및 考察

尿素分解에 대한 影響 밭 土壤에 施用된 尿素의 分解 및 그後の 窒化作用에 대한 供試藥劑의 影響을 Table 2에 示하였다.

尿素의 分解結果生成된 암모니아에 尿素의 經時的變化를 보면 대조구의 경우 培養 1주째 가장 높은 濃度에 이르렀다가 3주째부터 급격히 減少하기 시작하였다. 5주째에는 극히 적은 양만이 檢出될 뿐이었다. 주 이후의 급격한 減少는 窒化作用의 影響이며 후기 少量으로 檢出되는 암모니아에 尿素는 원래 土壤中에 存在하는 有機物의 無機化에 의한 것으로 生起된다. 由於 尿素의 分解는 施用된 濃度, 溫度, 水分, 土性, 地

力 및 土壤反應 등에 따라 다른데 밭 土壤 條件에서 施用濃度이 過多하지 않을 때는 水分含量이 15%에서 20%程度인 때에도 10°C와 20°C 사이의 溫度에서는 대개의 경우 일주일내에 添加된 量의 80% 이상이 分解되는 것으로 報告⁹⁾되어 있으며 Laidler와 Hoard¹⁴⁾는 30°C에서 尿素分解의 最適 pH는 6.2라고 하였는데 Gibson¹⁰⁾은 pH가 3.1에서 3.3에 이르는 極酸性 土壤條件에서도 20°C 이상이면 잘 分解된다고 하였다. 尿素의 암모니아로의 分解는 암모니아가 窒化되는 過程보다 훨씬 빨라서 尿素가 存在하는 한 암모니아에 尿素는 土壤 중에 集積된다고 하였는데, 本研究結果에서 나타난 암모니아에 尿素의 生成, 變化傾向은 尿素分解에 대한 기왕의 報告들^{1, 11)}과 잘 부합되고 있다.

藥劑處理의 경우 모든 藥劑가 實用濃度 水準에서는 尿素의 分解에 의한 암모니아의 生成, 變化에 있어서 대조구와 比較하여 아무런 差異를 나타내지 않고 있는 것은 滉水土壤條件에서의 研究結果¹²⁾와도 一致하고 있다. 實用濃度의 10배의 高濃度 水準에서 Butachlor 처리구는 1주와 3주에 암모니아에 尿素의 生成量이 적고 5주째에 대조구보다 많이 生成되었는데 이러한 影響은 實用濃度의 50배 濃度水準에서 더욱 뚜렷하여 藥劑에 의한 影響인 것이 분명하다. 그러나 이러한 抑制效果는 藥劑의 處理濃度에 正比例하여 增大하지는 않았으며 어느 경우에나 抑制效果는 일시적일뿐이어서 增大

Table 2. Effect of herbicides on hydrolysis and subsequent nitrification of 100 ppm nitrogen applied as urea in an upland soil

Chemical Dosage (g ai/ 10 ^a)	NH ₄ ⁻ , NO ₂ ⁻ , and NO ₃ -N formed after the treatment of the chemicals, weeks												
	NH ₄	NO ₂	NO ₃	NH ₄	NO ₂	NO ₃	NH ₄	NO ₂	NO ₃	NH ₄	NO ₂	NO ₃	
ppm													
0 65.22	1.51	16.11	35.25	1.07	59.34	16.14	2.13	78.31	8.91	2.42	86.17	5.71	
Burachlor	180 66.01	1.47	15.72	35.79	1.54	58.95	16.27	2.41	77.15	8.53	3.12	86.72	6.04
1,800 55.83*	9.72*	9.84*	30.07*	10.24*	50.75*	25.72*	3.15	66.24*	0.07	2.31	87.03	5.04	
9,000 50.17**11.42*	9.07**28.53*	10.78*48.54*	28.95*	4.07	60.93*	13.57*3.51	86.21	5.65	—	87.36	6.75	—	
0 65.22	1.51	16.12	35.25	1.07	59.34	16.13	2.12	78.31	8.91	2.42	86.17	5.71	
Propanil	300 65.75	1.81	16.71	34.78	1.67	68.92	16.75	2.75	78.22	9.02	2.16	86.54	5.67
3,500 74.27*	—	8.24**53.27*	—	38.75**24.15*	—	70.49	8.32	1.75	87.42	2.03	—	86.54	6.03
17,500 78.02*	—	2.53**55.12**	—	19.65**55.41**	—	39.73**56.98**	—	41.53**34.27**1.54	57.62**	25.47**2.11	56.36*	5.14	—
0 65.12	1.51	19.12	35.25	1.07	59.34	16.13	2.12	78.31	8.91	2.42	86.17	5.71	
Simazine	50 66.23	1.72	15.21	35.78	1.53	58.17	15.74	2.17	79.03	8.75	2.78	85.49	5.92
500 66.78	1.47	16.21	35.13	1.08	58.53	14.58	2.87	77.53	8.01	2.11	83.78	6.75	
2,500 65.11	1.03	15.03	34.51	1.24	57.12	15.13	2.49	76.79	7.24	1.05	84.13	7.24	
0 65.22	1.51	16.12	35.25	1.07	59.34	16.13	2.12	78.31	8.91	2.42	86.17	5.71	
Nitrofen	210 35.37	1.37	16.75	36.21	1.28	58.41	15.78	1.95	79.12	8.24	1.92	87.11	5.42
2,100 66.07	6.45**10.61**35.54	5.72**54.26	16.01	2.31	78.27	9.02	2.54	86.54	5.91	—	88.01	6.21	
10,500 57.24*	9.49**10.23**29.78*	7.59**52.14*	27.03*	2.86	68.32*	9.27	2.65	86.97	6.24	—	87.25	6.78	

* Significantly different from the control at the 5% level

** Significantly different from the control at the 1% level

기간이經過하면서 정상수준으로 회복될 수 있었다. Nitrofen은 實用濃度의 50배의 高濃度水準에서만 分解抑制效果를 일시적으로 인정할 수 있었으며 Propanil과 Simazine은 모든 處理水準에서 分解抑制效果를 인정할 수 없었다. 土壤中尿素의 分解는 除草劑以外의 다른 農業藥劑에 의해서도 크게 汽害되지 않는다는 보고^{5, 21}도 있다. Propanil의 高濃度處理구에서의 암모니아에 窒素의 현저한 集積 현상은 藥劑의 窒化抑制效果 때문인 것이 분명하다.

窒化作用에 대한 影響 窒酸態窒素는 대조구에서 培養 3주째부터 암모니아에 질소보다 많아지기 시작하여 培養中期까지 증가, 7주에 가장 높은濃度이 이르렀다가 그 후로는 점차 減少되었다. 아질산태 窒素는 培養中期까지 소량으로 檢出되다가 後期엔 檢出되지 않았다. 암모니아 碳化의 最適溫度는 30~35°C의範圍이고, 最適pH는 中性부근이지만 10°C 이상의 温度에서는 암모니아가 지나치게 높은濃度로 存在하지 않는 한 간 진영된다³. 아질산 및 질산태 窒素의 變化傾向으로 보아 尿素分解 초기에 다소 높아진 암모니아濃度의 影響으로 *Nitrosomonas*에 의한 아질산의生成이 다소 원만하였고 암모니아의濃度에無關한 *Nitrobacter*의活動은 王성하여生成되는 아질산은 신속히 질산태 窒素로 轉化되었으며 培養後期에는 窒酸의 生收으로 극히 낮아진 pH條件에서 窒化細菌의活動과는無關한 어떤 化學的反應으로 아질산태 窒素의一部가 氣體狀態의 窒素로 空氣中에 排出²⁰ 되었고, 이러한 이유로 培養後期에는 질산태 窒素뿐만 아니라 窒素全體의濃度가 낮아진 것이라 생각된다. 永井파久保田¹⁵은 45일간의 10배 양질험에서 減少된 암모니아에 窒素의 2.5~8%가 아질산태 窒素의 排出에 의한 것이라고 하였다.

藥劑處理의 경우 實用濃度水準에서는 供試藥劑 모두 窒化作用에 대한 影響을 찾아 볼 수 없었다. Butachlor와 Nitrofen은 實用濃度의 10배 수준에서 培養初期에 아질산의 集積과 질산태 窒素의 減少를 나타냈고 實用濃度의 50배 수준에서는 이러한 경향이 더욱 뚜렷하여 있겠는데 이것은 이들 藥劑가 *Nitrobacter*의活動을 汽害하였기 때문이라 생각된다. 그러나 後期에 아질산 窒素가 정상수준으로增加되는 것으로 보아 이들 藥劑의 汽害效果는 일시적인 것임을 알 수 있다.

Propanil은 窒化抑制作用이 친선 강력하여 實用濃度의 50배 水準에서는 거의 全 培養期間을 통하여 암모니아에 窒素의 浓度가 대조구보다 원천 높은濃度로維持되었으며 相對적으로 질산태 질소의濃度가 크게減少되었다. Propanil의 窒化抑制現象에 대하여는 많

은 報告^{2, 19}가 있는데 Propanil 자체의 窒化抑制效果도 인정할 수 있으나 土壤에서 Propanil은 3,4 dichloroaniline과 Propionic acid로 쉽게 分解될 뿐 아니라, 土壤에 處理된 3,4 dichloro aniline이 當당기간 동안 残留되며 때문에 窒化抑制效果는 後者の 경우가 훨씬 더 크다고 하였다. 또한 Propanil은 *Nitrobacter*에 대한 影響은 없어서 土壤 중에 아질산의 集積은 없다고 하였는데 본 實驗結果와도一致하고 있다 Simazine은 全 處理水準에서 窒化作用에 대한 影響을 찾아볼 수 없었다. Nayyar 등¹⁶은 Simazine이 *Nitrosomonas*의活動에는 影響을 주지 않으나 *Nitrobacter*의活動을抑制하여 잠정적이긴 하나 土壤 중에 아질산의 集積한다고 하였으며 Farmer 등⁸도 Simazine이 *Nitrobacter*에 汽害作用이 있다고 하였다. 그러나 Pochon 등(Bollen⁴ 인용)은 Simazine과 다른 aminotriazine系除草劑가 *Azotobacter*의活性을 측정하고 *Cytophaga*와 *Cellvibrio*의活動은 汽害하나 암모니아화성균이나 窒化細菌 및 肝質細菌에는 影響이 없다고 하였으며 Chandra 등(Bollen⁴ 인용)은 미생물呼吸作用에 대한 Simazine의 影響이 土壤에 따라 다르나, 處理濃度水準을 5ppm에서 100ppm까지 增加시켜도 이에 따라 反應이 크게 달라지는 않는다고 하였다. Simazine의 窒化抑制效果에 대한 이와 같은 상반된 研究結果는 土壤中 窒化細菌, 특히 *Nitrobacter*의 繁殖의 存在와 그活性의 差異에 기인함을 추정할 수 있게 하는데 이問題는 soil perfusion technique이나 固體培地를 使用한 벌도의 綿密한 植토가 必要하다고 본다.

pH에 대한 影響 요소 시비 후 除草劑處理에 의한 土壤 pH의 變化結果를 Fig. 1에 表示하였다. 尿素處理直後 5.3이었던 대조구의 土壤 pH가 培養 1주째 5.8로 약간 上昇하였다가 다시 減少하기 시작하여 培養末期에는 극히 낮은 수준으로 떨어지고 있는데 이와 같은 pH 變化는 土壤中 질소의 形態變化過程을 잘 반영하여 주고 있으며 다른 연구보고¹¹와도 일치하고 있다. 培養기간이 經過하면서 pH가 下降하는倾向은 藥劑處理구에 있어서도 마찬가지 이어서 無處理구나 處理구 모두 窒素形態 및 그含量變化가 土壤 pH 變化의直接的인原因이 되고 있다고 생각되어 除草劑 혹은 그 分解中間產物이 土壤 pH에 影響을 준다고 보기에는 어렵다. 따라서 pH의 變化는 窒化抑制에 대한 藥劑의 영향을 잘 나타내주고 있어서 Simazine은 全 處理水準에서 대조구의 pH 變化와 같은倾向을 보여주고 있으며, 高濃度水準에서 窒化抑制作用이 뚜렷하였던 Propanil의 경우엔 대조구에 比하여 상당히 높은 pH값을 유지시켜주고 있다.

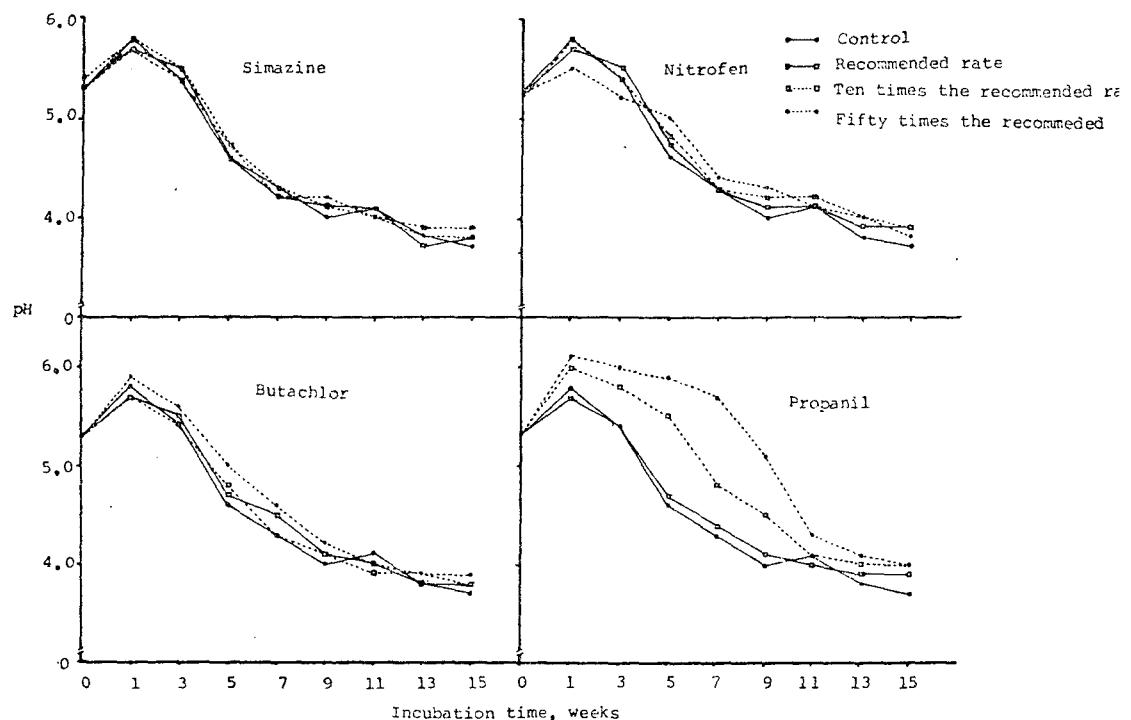


Fig.1. pH of soil as affected by herbicide treatments.

이상에서 검討한 바와 같이供試한 모든 薬剤가 實用濃度 水準에서는 암모니아화성균이나 窒化細菌의活動에 대한 汽害作用이 없었으며 특히 高濃度 수준에서의 汽害作用도 一時的 일 뿐이었음을 알 수 있었으며, 除草劑는 連用할 경우 薬剤에 대한 微生物의 抵抗性이 增大되어서 처음 施用할 때보다 汽害效果가 減少된다는 報告^{6, 13, 17)}도 있다. 따라서 除草劑가 土壤微生物에 줄 수 있는 影響은 염려스러운 것이 아니라고 생각된다.

摘 要

밭토양에서 Simazine, Nitrofen, Propanil 및 Butachlor 등의 除草劑가 施肥한 窒素의 變化過程에 미치는 영향을 調査하기 위하여 尿素와 薬剤를 處理한 후 $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 에서 培養하면서 암모니아대, 아질산대 및 질산대 질소와 pH의 變化를 檢討하였던 바 다음과 같은結果를 얻었다.

1. 尿素分解에 의한 암모니아대 질소의 生成에 있어서 모든 薬剤가 實用濃度 수준에서는 아무런 영향이 없었다. Butachlor는 實用濃度의 10배와 50배 수준에서, Nitrofen은 50배 수준에서 일시적인 抑制效果가 인정되었으나 時日이 경과하면서 正常으로 회복되었다. Simazine과 Propanil은 전 處理수준에서 영향이 없었다.

2. 窒化作用에 있어서도 모든 薬剤가 實用濃度 수준에서는 영향이 없었다. 實用濃度의 10배와 50배 수준

에서 Butachlor와 Nitrofen은 아질산의 窒化를 抑制했으며 Propanil은 암모니아의 窒化를 크게 抑制하거나 아질산의 酸化抑制效果는 없었다. 그러나 이 窒化抑制 효과는 時日이 경과하면서 正常으로 회복되었다. Simazine은 전 處理수준에서 窒化作用에 대 영향을 인정 할 수 없었다.

3. 薬剤處理區와 無處理區에서의 pH 變化경향은 塗 중 질소의 形態變化를 잘 반영하여 주었으며 薬剤에 의한 直接적인 영향은 찾을 수 없었다.

引用文獻

- Alexander, M. 1961. Introduction to soil microbiology. John Wiley, New York. 248-308.
- Bartha, R. and D. Pramer. 1967. Pesticide transformation to aniline and azo compounds in soil. Science 156:1617-1618.
- Black, C.A. 1968. Soil-plant relationships. 452-47
- Bollen, W.B. 1961. Interactions between pesticides and soil microorganisms. Ann. Rev. Microbiol. 1: 69-92.
- Brown, A.L. 1954. Effect of several insecticides on ammonification and nitrification in two neutral eutric soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 17:417-420.
- Chandra, P., W.R. Furtick, and W.B. Bollen. 196

- The effect of four herbicides on microorganisms in nine Oregon soils. Weeds 8:589-599.
7. Eno, C.F. and W.G. Blue. 1957. The comparative rate of nitrification of anhydrous ammonia, urea and ammonium sulfate in sandy soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 392-396.
 8. Farmer, F.H., R.E. Benoit, and W.E. Chappell. 1965. Simazine, its effect on nitrification and its decomposition. Proc. Northeast Weed Control Conf. 19:350-354.
 9. Fisher, Jr. W.B. and W.L. Parks. 1958. Influence of soil temperature on urea hydrolysis and subsequent nitrification. Soil Sci. Soc. Proc. 247-248.
 10. Gibson, T. 1930. The decomposition of urea in soils. J. Agr. Sci. 16:549-558.
 11. 稲本武, 中村和弘, 1971. 施肥による土壤酸性化ならびに中和に関する研究(1) 土壤と肥料との化学的反応ならびに硝酸化成による土壤pHの変化. 日土肥誌 42(1):453-458.
 12. 金茂英, 1976. 土壌処理型除草剤外窒素肥料の無機化作用에 미치는 影響(1) 基本土壤條件. 韓植誌 15(4):1-10.
 13. Koike, H. and P.L. Gainy. 1952. Effects of 2, 4-D and CADE single and in combination upon nitrate and bacterial counts of soil. Soil Sci. 74:165-172.
 14. Laidler, S.J. and J.P. Hoard. 1945. Kinetics of urea enzyme systems. Science 120(3117):499.
 15. 永井恭三, 久保田正亞, 1969, 火田土壤における硝化作用に伴る 亜硝酸態窒素の揮散について, 日土肥誌 40(10):401-405.
 16. Nayyar, V.K., N.S. Randhawa and S.L. Chopra. 1969. Effect of Simazine on nitrification and microbial population in a sandy-loam soil. Indian J. Agric. Sci. 445-451.
 17. Newman, A.S. and J.R. Thomas. 1949. Decomposition of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in soil and liquid media. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 14: 160-164.
 18. Pattick, Jr. Wm. H. and R. Wyatt. 1964. Soil nitrogen loss as a result of alternate submergence and drying. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 647-653.
 19. Thompson, F.R. and C.T. Corke. 1969. Persistence and effects of some chlorinated anilines on nitrification in soil. Can. J. Microbiol. 15:791-796.
 20. Tyler, K.B. and F.E. Broadbent. 1960. Nitrite transformation in California soils, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 39:15-28.
 21. Verstaeten, L.M.J. and K. Vlassak. 1973. The influence of some chlorinated hydrocarbon insecticides on the mineralization of N fertilizers and plant growth. Plant Soil. 39:15-28.