

# IBP의 反復處理가 湛水土壤中 農藥의 分解에 미치는 影響

宋炳薰\*·鄭永浩\*·朴英善\*

(1982년 2월 25일 접수)

## Effect of Repeated Application of IBP on the Degradation of Pesticides in Flooded Soil

Byeong-Hun Song, Young-Ho Jeong and Young-Sun Park

### Abstract

This experiment was conducted to see the effect of repeated application of IBP granular formulation(17%, 0,0-diisopropyl-S-benzyl thiophosphate) on the biodegradation of IBP and diazinon[0,0-diethyl 0-(2-isopropyl-4-methyl-5-pyrimidinyl) phosphorothioate] in silt loam soil with 2.1% organic matter under flooded condition. The persistence of IBP in the soil was shortened by increasing the frequencies of application of the chemical. Enhanced degradation ability in the soil caused by repeated application of IBP was prolonged about 53 days, while the ability did not influence diazinon persistence in the soil. The half-lives of IBP in sterilized soil autoclaved at 121°C for 30 minutes were about 3 times longer than those in viable soil, suggesting that microbial process was a major factor for IBP degradation in the soil. The total colony number of soil microbes showed little difference between the soils with and without repeated application of IBP. A possible concern of specific soil microorganisms on the pesticide degradation in soil was discussed.

### 緒 論

作物保護를 위해 投下된 農藥은 農藥의 形態나 散布方法 또는 作物의 種類등에 따라 程度의 差異는 있으나 結局 土壤으로 移動된다. 特히 直接 土壤이나 水面에 處理되는 粒劑農藥은 大部分이 土壤에 投下되어 植物에 吸收代謝되거나 土壤中에서 分解되어간다.

土壤環境中 農藥의 行動은 複雜多樣하여 農藥의 理化學的 性質,<sup>(1)</sup> 劑型<sup>(2,3)</sup> 및 散布方法, 氣溫,<sup>(4)</sup> 降雨, 日照,<sup>(5)</sup> 土壤의 種類<sup>(6,7)</sup> 및 植生<sup>(8)</sup> 등의 環境要因에 따

라 그 分解樣相을 달리하기 때문에 土壤中 農藥의 運命을 명확히 밝히는 것은 合理的 病害虫防除 뿐만 아니라 農藥에 의한 環境汚染 對策으로서도 重要하다.

土壤中 農藥의 行動에 관한 研究는 1940年代 後半에 始作되어 初期에는 주로 除草劑의 殘効와 殺草性이라는 觀點에서 2,4-D 및 그 關聯化合物과 土壤殘留性 藥劑인 DDT, dieldrin 등 一部 有機鹽素系 農藥에 대한 土壤中 移動, 吸着 및 分解에 관한 研究가 행하여졌다. 그 이후 農藥使用量이 急増하고 環境汚染이 深化되어 社會問題로 擡頭되면서 農藥의 土壤中 分解 및 그 生成物등에 관한 研究가 廣範圍하게 進行되고 있다.

\* 農村振興廳 農藥研究所 (Agricultural Chemicals Research Institute, Office of Rural Development, Suweon 170, Korea)

土壤中 農藥의 分解는 여러가지 因子가 作用하나 그 中 微生物에 의한 分解가 가장 主要한 要因으로 報告되고 있으며(4,9,10,11,12) 특히 畚土壤과 같이 土壤이 湛水條件下에서는 嫌氣性 微生物에 의한 農藥의 分解가 더욱 促進된다고 報告되고 있다.(9,11,12,13)

이와같이 土壤中 農藥分解의 主要因子인 微生物은 使用된 農藥에 의하여 그 活動이 影響을 받을 것이며 특히 同一藥劑를 反復處理할 경우 土壤微生物의 活動에 變化를 주어 그 分解樣相이 달라질 것으로 생각된다. 그래서 水稻의 稻熱病 防除藥劑로 널리 使用되고 있는 IBP (diisopropyl-S-benzyl phosphorothioate) 粒劑를 湛水土壤에 反復處理함으로써 土壤微生物 活動의 變化에 따른 IBP 및 殺虫劑인 diazinon (diethyl 2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl phosphorothioate)의 分解樣相을 究明하여 合理的 農藥使用方法을 確立하고자 本 實驗을 實施하고 그 結果를 報告하는 바이다.

### 材料 및 方法

#### 1. IBP 反復處理

pH 6.1, 有機物含量 2.1%, 陽이온置換容量 7.8 me/100 g, 土性이 微砂質壤土인 畚土壤의 表土를 10 cm 길이까지 採取, 風乾하여 2 mm 체를 通過시킨 후 20 kg 을 plastic pot(40×50×15 cm)에 充填하고 湛水하여 試驗期間中 3 cm 의 水深을 維持하였다. Pot 當 IBP 粒劑(17%) 0.8 g 과 sea sand 1 g 씩 混合한 것을 3 회와 6 회 處理區에 7 日間격으로 湛水表面에 고르게 散布하였고 最終散布日을 같은 날이 되도록 하였다. 한편 IBP 無處理를 對照區로 하고 sea sand 1 g 을 같은 方法으로 散布하였다.

#### 2. 藥劑의 後處理 및 殘留量 分析

最終處理가 끝난 날로부터 10, 20, 40, 60 및 80 日에

各 處理別로 土壤과 表面水를 採取하고, 試驗管(3 cm i.d.×20 cm length)에 土壤 20 g 과 表面水 10 g 을 담아 殺菌과 無殺菌處理로 나누고 殺菌은 綿檢後 121°C 에서 30 分間 autoclaving 하였다. 上記 操作을 마친 試驗管에 0.1% acetone 에 녹인 IBP 溶液(200 ppm)과 diazinon 溶液(80 ppm) 1 ml 씩을 따로따로 注入한 후 25°C 에서 incubation 하면서 IBP 는 0, 5, 10, 20, 30 日 (殺菌條件은 45 日까지)에 diazinon 은 0, 3, 7, 15, 30 日에 主成分의 經時變化를 調査하였다. 主成分을 위한 殘留分析은 土壤中의 藥劑를 acetone 으로 抽出하고, n-hexane 으로 分離하여 減壓濃縮한 후 clean-up 을 행하였다. clean-up 은 chromatography 用 glass column (2×30 cm)에 Florisil 10 g 과 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 g 을 차례로 充填하고 少量의 n-hexane 에 녹인 濃縮液을 注入한 다음 10% ethyl acetate 를 함유한 n-hexane 混合液으로 溶出(2 ml/min)시켜 이를 다시 減壓濃縮시킨 후 n-hexane 에 녹여 G.L.C. 供試液으로 하였으며 G.L.C. 分析條件은 表 1 과 같다.

이 方法에서 얻은 土壤中 IBP 와 diazinon 의 回收率은 각각 95%, 92.3%였다.

#### 3. 微生物의 聚落數 調査

IBP 最終處理後 10 日과 40 日에 土壤 1 g 中의 微生物 聚落數를 希釋平板法<sup>(14)</sup>으로 計數하였으며, 一般細菌은 beef extract agar 培地<sup>(15)</sup>를, 곰팡이는 streptomycin 을 無菌의으로 添加한 rose bengal agar 培地<sup>(16)</sup>를 使用하였다.

### 結果 및 考察

#### 1. 供試土壤中 IBP 의 經時變化

그림 1 에서와 같이 湛水土壤에 處理된 IBP 의 分解樣相은 殺菌과 無殺菌條件에 따라 顯著한 差異를 보였다.

Table 1. Conditions of gas chromatograph for residue analysis of pesticides

Specification	IBP	Diazinon
Instrument	TRACOR Mod. 550 equipped with FPD	
Column	Borosilicate(4 mm i.d.×60 cm leng.) packed with 5% SE-30 on chromosorb W HP (80~100 mesh)	
Temp.: column oven	200°C	190°C
injection port		210°C
detector		190°C
Gas flow rate: carrier (N <sub>2</sub> )	65 ml/min.	
hydrogen	120 ml/min.	
oxygen	25 ml/min.	
air	30 ml/min.	

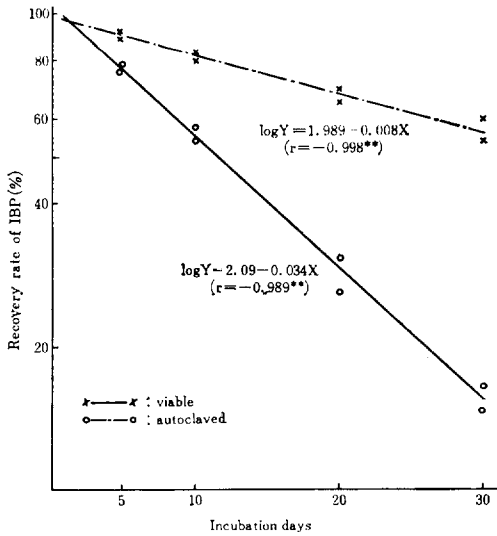


Fig. 1. Degradation patterns of IBP in submerged soil under autoclaved and viable condition

無殺菌土壤의 경우 處理된 IBP를 50% 分解하는데 所要期間이 12日인 反面 殺菌條件에서의 IBP 分解는 顯著히 抑制되어 50%를 分解시키는데 37日이 所要되어 土壤殺菌에 의한 IBP 半減期는 無殺菌土壤에 비해 3倍以上 遲延됨을 알 수 있었다. 이와같은 事實은 吳等<sup>(17)</sup>의 除草劑에 對한 試驗과 李<sup>(18)</sup>의 diazinon에 對한 試驗에서도 같은 傾向이었으며, parathion, diazinon 및 dalapon에 對한 Hamaker<sup>(19)</sup>의 試驗結果와도 類似한 傾向으로 그는 土壤殺菌에 의한 農藥의 分解遲延은 農藥의 種類에 따라 相異함을 報告하였다. 한편 Tomizawa等<sup>(20,21)</sup>은 水稻의 稻熱病原菌인 Pyricularia oryzae가 IBP를 分解할 수 있음을 立證하기도 하였다.

이와같이 土壤殺菌에 의한 IBP의 分解遲延은 土壤에 處理된 IBP의 分解가 主로 土壤微生物에 의해 이루어지기 때문인 것으로 생각된다.

2. 反覆處理 效果

湛水土壤中 IBP 粒劑의 反覆處理에 의한 後處理된 IBP 分解는 表 2에서 보는바와 같으며, 半減期, 分解恒數(K) 및 相關係數(r)는 經時的으로 變하는 IBP 濃度의 log式에 의하여 計算하였다.

殺菌土壤에서는 反覆處理回數, 反覆處理終了後 經過日數에 관계없이 半減期가 34.4~37.7日로 差異가 거의 없었다. 그러나 無殺菌條件下에서는 反覆處理回數의 增加에 따라서 後處理한 IBP의 分解가 促進되어 diazinon에 對한 李<sup>(18)</sup> 및 Pathak等<sup>(22)</sup>의 試驗結果와 같은 傾向이었고, 또한 IBP의 反覆處理에 따른 後處理한 IBP의 分解促進力은 反覆處理 終了後 時間이 經

過함에 따라 分解力이 減少하였다. 即 反覆處理終了 10日後에는 對照區의 IBP 半減期가 12日이었으나 3回 및 6回 反覆處理區는 各各 10.5日, 9.4日이었으며, 20日後에는 對照區의 半減期 11.3日에 比하여 3回 및 6回 反覆處理區는 各各 8.7日, 8.0日으로써 反覆回數가 增加할수록 IBP의 分解가 促進되었으나 60日以後의 IBP 半減期는 對照區(10.9~11.8日)와 反覆處理區(11.0~11.7日)가 비슷하여 反覆處理에 따른 後處理한 IBP의 分解에 影響이 없었다.

이와같이 IBP 粒劑를 反覆處理한 無殺菌土壤에서 IBP의 分解가 促進된 것은 IBP를 分解하여 營養源으로 吸收利用하는 어떤 土壤微生物의 活動이 增大되거나 또는 土壤微生物에 基因하는 酵素와 같은 IBP 分解物質의 分泌가 促進된 結果로 생각된다.

그러나 殺菌土壤에서는 IBP 反覆處理에 의해 增大된 IBP 分解力이 殺菌에 의하여 除去된 점으로 보아 湛水土壤中 IBP 分解에는 微生物이 主要因子로 關係하고 있음을 알 수 있었다.

한편 IBP 反覆處理에 의한 分解促進期間은 그림 2에서와 같이 IBP 反覆處理區와 對照區의 反減期가 IBP의 反覆處理 終了後 약 53일이 경과한 點에서 一致하는 것으로 보아 反覆處理에 의한 分解促進力은 反覆處理

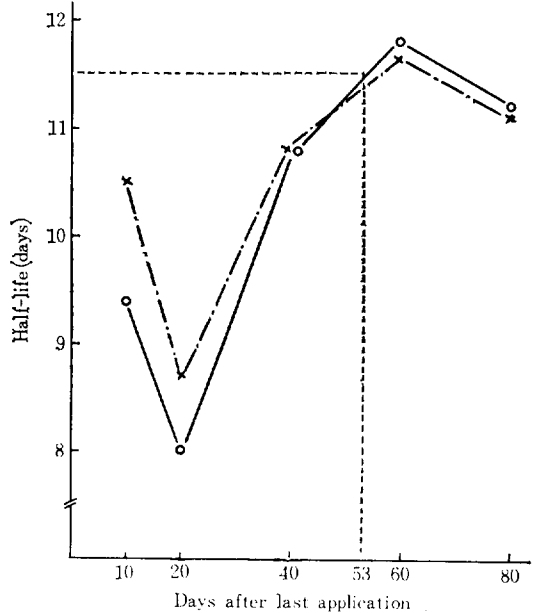


Fig. 2. Changes of half-lives of IBP in the submerged soil with days after last application

o—o : 6 times applied soil  
 x---x : 3 times applied soil  
 ···· : control soil

**Table 2. Degradation of IBP in sterilized and viable submerged soil with different elapsed times after repeated application**

Elapsed times* (days)	No. of repeated applications	Viable soil			Sterilized soil		
		Half-lives (days)	K ( $10^{-2}$ /day)	-r	Hale-lives (days)	K ( $10^{-3}$ /day)	-r
10	0	12.0	3.35	0.980	37.3	8.0	0.977
	3	10.5	3.54	0.992	37.0	8.1	0.992
	6	9.4	3.69	0.994	36.4	8.0	0.974
20	0	11.3	3.59	0.994	36.8	7.9	0.984
	3	8.7	3.74	0.993	36.3	8.0	0.981
	6	8.0	4.02	0.989	36.2	7.9	0.984
40	0	11.5	3.38	0.986	37.7	7.7	0.991
	3	10.8	3.64	0.986	36.1	7.9	0.997
	6	10.8	3.53	0.991	35.6	8.1	0.978
60	0	11.8	3.22	0.984	36.0	7.9	0.989
	3	11.7	3.18	0.985	36.0	7.9	0.991
	6	11.9	3.04	0.987	36.3	7.8	0.991
80	0	10.9	3.52	0.984	34.4	8.5	0.977
	3	11.0	3.45	0.995	35.8	8.1	0.995
	6	11.2	3.33	0.985	36.2	7.9	0.981

\* Elapsed times: days after final repeated application of IBP.

Half-lives, degradation rate constant(K) and correlation coefficient were calculated by linear regression of log IBP concentration(ppm) in soil with times.

**Table 3. Degradation of diazinon in submerged soil with different elapsed times after repeated application of IBP**

No. of repeated application	Elapsed times (days)	Half-lives (days)	K ( $10^{-2}$ /days)	-r
0	10	4.6	4.37	0.987
	20	3.9	4.11	0.983
	40	4.1	4.38	0.990
	60	4.6	4.45	0.992
	80	3.9	4.38	0.987
3	10	4.3	3.97	0.983
	20	3.9	4.57	0.984
	40	4.0	4.24	0.986
	60	5.2	3.83	0.988
	80	3.9	3.99	0.976
6	10	4.9	4.33	0.991
	20	3.7	4.39	0.942
	40	3.6	3.92	0.970
	60	5.1	4.30	0.993
	80	3.7	4.04	0.951

Elapsed times: days after final repeated application of IBP.

Half-lives, degradation rate constant(K) and correlation coefficient(r) were calculated by linear regression of log diazinon concentration in soil with times.

終了後 53日경까지 持續됨을 알 수 있었으며 그 以後에는 다시 原狀으로 回復되었다.

3. Diazinon의 分解에 미치는 影響

IBP 粒劑의 反覆處理에 따른 湛水土壤中 diazinon의 分解는 表 3에서 보는 바와 같이 調査時期에 따라 多少 差異는 있으나 對照區와 反覆處理區의 半減期는 3.5~5.2日로서 IBP가 反覆處理된 土壤과 無處理土壤과의 差異는 認定되지 않았다.

이와같이 IBP와 diazinon은 다 같이 thiophosphate系 農藥이나 IBP 反覆處理에 의한 後處理藥劑의 分解樣相이 다른 것으로 보아 IBP 反覆處理에 의하여 增大된 土壤微生物의 IBP 分解活性이 다른 藥劑의 分解에 關係하지 않는 것으로 생각된다. Pathak等<sup>(22)</sup>의 試驗結果에서도 diazinon을 쉽게 分解하는 土壤微生物이 다른 有機磷系 農藥인 chlorpyriphos와 ethylparathion의 分解에는 거의 關係하지 않았으며, 다른 藥劑의 反覆處理로 diazinon의 分解가 促進되지 않았다고 報告되고 있다.

4. 微生物의 聚落에 미치는 影響

IBP의 反覆處理終了後 10日과 40日째에 湛水土壤中的 微生物數를 調査한 結果는 表 4와 같이 IBP 粒劑의 反覆處理回數 및 處理後 經過日數에 따른 全體 微生物의 colony數에는 差異가 없었으며, 柳等<sup>(23)</sup>이 IBP外 數種의 農藥에 대하여 행한 試驗에서도 같은 傾向을 보였다.

Table 4. Number of microflora in submerged soil after repeated application of IBP

No. of repeated application	Elapsed times	No. of bacteria	No. of fungi
0	10	$3.0 \times 10^6$	$1.0 \times 10^4$
	40	$2.3 \times 10^6$	$1.2 \times 10^4$
3	10	$3.6 \times 10^6$	$1.1 \times 10^4$
	40	$4.1 \times 10^6$	$1.0 \times 10^4$
6	10	$3.6 \times 10^6$	$1.0 \times 10^4$
	40	$1.9 \times 10^6$	$1.1 \times 10^4$

Elapsed times: days after final repeated application of IBP.

이와같이 IBP 粒劑의 反覆處理에 따른 湛水土壤中 微生物의 總數에는 差異가 없었으면서도 後處理한 IBP의 分解가 促進된 것은 本 試驗에서는 調査하지 않았으나 反覆處理한 IBP에 의해 土壤微生物中 滅菌된 微生物이 있는 反面 IBP만을 分解하는 微生物은 오히려 그 數가 增加되었기 때문에 土壤微生物의 總數에는 變化가 없었으나 IBP 分解는 促進된 것으로 생각된다.

앞으로는 IBP만을 選擇적으로 分解하는 微生物을 분리하여 土壤中 IBP 分解菌의 同定이 요청된다.

以上에서 보는 바와 같이 畚土壤에 IBP를 反覆處理함으로써 IBP가 신속히 分解되어 藥効低下의 原因이 될 수도 있고 다른 thiophosphate系 藥劑인 diazinon의 分解에 미치는 影響은 거의 없었기 때문에 使用되는 藥劑의 效率을 높이기 위해서는 同一한 圃場에는 서로 다른 農藥을 번갈아 使用하는 것이 農藥의 合理的 使用을 위한 方便이 될 것이다.

要 約

湛水土壤에 IBP 粒劑를 反覆處理하고 後處理한 藥劑의 分解에 미치는 影響을 試驗한 結果

- 1) IBP의 反覆處理로 後處理한 IBP의 分解가 促進되었으며 그 效果는 약 53日間 持續되었으나 diazinon의 分解에는 影響이 없었다.
- 2) 土壤殺菌으로 IBP의 分解가 크게 抑制되어 分解速度는 無殺菌土壤에 비해 3倍以上 遲延되었으며 反覆處理에 의해 生成된 IBP 分解促進能力도 消失되었다.
- 3) IBP 反覆處理로 인한 土壤微生物의 전체 colony數는 變하지 않았다.

參 考 文 獻

1. Funderburk, H. H. Jr. and Bozarth, G. A. (1969): Review of the metabolism and decomposition of diaquat and paraquat, *J. Agr. Food Chem.*, **15**, 563.
2. Lichtenstein, E. P., Mueller, C. H., Mydral, G. R. and Schulz, K. R. (1962): Vertical distribution and persistence of insecticidal residues in soils as influenced by mode of application and a cover crop, *J. Econ. Entomol.* **55**, 215.
3. Menn, J. J., Patchat, G. G. and Batchelder, G. H. (1960): The persistence of trithion, an organophosphorous insecticide in soil, *J. Econ. Entomol.*, **53**, 1080.
4. Smith, A. E. and Cullimore, D. R. (1975): Microbiological degradation of the herbicide dicamba in moist soils at different temperature, *Weed Res.*, **15**, 59.
5. Nakagawa, M. and Crosby, D. G. (1974): Photodecomposition of nitrofen, *J. Agr. Food Chem.* **22**, 849.
6. Hance, R. J. and Mckone, C. E. (1971): Effect of

- concentration on the decomposition rates in soil of atrazine, linuron and picloram, *Pesticide Sci.*, **2**, 31.
7. Walker, A. (1978): Simulation of the persistence of lightsoil applied herbicides, *Weed Res.*, **18**, 305.
  8. Suett, D. L. (1971): Persistence and degradation of chlorofenvinphos, diazinon, fonofos and phorate in soils and their uptake by carrots, *Pesticide Sci.*, **2**, 105.
  9. Getzin, L. W. (1968): Persistence of diazinon and zinophos in soils: effect of autoclaving, temperature, moisture and acidity, *J. Econ. Entomol.*, **61**, 1560.
  10. Getzin, L. W. and Losefield, I. (1968): Organophosphorous insecticide degradation by heat-labile substances in soil, *J. Agr. Food. Chem.*, **16**, 598.
  11. Lichtenstein, E. P. and Schulz, K. R. (1964): The effect of moisture and microorganisms on the persistence and metabolism of organophosphorous insecticides in soils, with special emphasis on parathion, *J. Econ. Entomol.*, **57**, 618.
  12. Sethunathan, N. (1973): Degradation of parathion in flooded soils, *J. Agr. Food Chem.*, **21**, 602.
  13. Gunner, H. B. and Zukermann, B. M. (1968): Degradation of diazinon by synergistic microbial action, *Nature*, **217**, 1183.
  14. 土壤微生物 研究會編(日本)(1975): 土壤微生物 實驗法, 養賢堂 p.21.
  15. 土壤微生物 研究會編(日本)(1975): 土壤微生物 實驗法, 養賢堂 p.431.
  16. 土壤微生物 研究會編(日本)(1975): 土壤微生物 實驗法, 養賢堂 p.434.
  17. 吳秉烈, 鄭永浩, 李秉武 (1981): 土壤中 butachlor 와 nitrofen 의 分解에 關한 研究, 韓國農化學會誌, **24**, 112.
  18. 李滿根(1981): 生藥施用과 diazinon 의 連用이 土壤中 diazinon 의 分解에 미치는 影響, 韓國農化學會誌, **24**, 1.
  19. Hamaker, L. W. (1972): "Organic chemicals in the soil environment," Vol. 1, ed by Goring, C. A. I. and Hamaker, J. W., Marcel Dekker, New-York, p. 253.
  20. Tomizawa, C. and Uesugi, Y. (1972): Metabolism of S-benzyl O,O-diisopropyl phosphorothioate by mycelial cells of *Pyricularia oryzae*, *J. Agr. Biol. Chem.*, **36**, 294.
  21. Yamamoto, H., Tomizawa, C., Uesugi, Y. and Murai, T. (1973): Absorption, translocation and metabolism of O,O-diisopropyl S-benzyl phosphorothiolate in rice plant, *J. Agr. Biol. Chem.*, **37**, 1553.
  22. Pathak, M. D. and Sethunathan, N. (1972): Increased biological hydrolysis of diazinon after repeated application in rice paddies, *J. Agr. Food Chem.*, **20**, 586.
  23. 柳振彰, 宋炳薰, 李赫浩, 河志洪 (1980): 農藥劑의 施用이 土壤의 化學性 및 微生物群의 變化에 미치는 影響, 試驗研究報告書, 農業技術研究所 化學部編, p.416.