

湛水土壤中에 있어서 fenitrothion, IBP, butachlor의 分解에 미치는 重金屬의 影響*

文 永 熙

全北大學校 農科大學 農化學科

抄錄: 湛水土壤中 殺菌劑 IBP, 殺蟲劑 fenitrothion, 除草劑 butachlor의 分解에 미치는 各種 重金屬 Cd, Cu, Cr, Ni, Zn의 影響에 대하여 研究檢討하였다. 土壤中 3農藥의 分解는 5種의 重金屬添加에 의하여 현저히 抑制되었으며, 抑制된 程度는 butachlor > IBP > fenitrothion 順이었다. MPN법에 의하여 計測한 fenitrothion과 butachlor 分解菌의 菌數은 重金屬 添加 土壤에서가 無添加土壤에서보다 적었다. 土壤中 3農藥의 分解에 미치는 影響程度는 重金屬의 種類 및 濃度, 農藥의 種類에 따라 현저한 差異를 나타내어, fenitrothion의 分解를 Cr > Zn > Cd > Ni > Cu 順으로 抑制시켰다. IBP의 分解는 Cr > Cd ≥ Zn ≥ Cu 順으로 抑制받았으나, Ni는 分解에 거의 影響을 주지 않았다. 그리고 butachlor의 分解는 Cr > Cu > Cd > Ni > Zn 順으로 抑制되었다(1990년 4월 16일 접수, 1990년 5월 25일 수리).

우리나라에서 널리 사용되고 있는 殺菌劑, 殺蟲劑, 除草劑中 IBP(*S*-benzyl *O*, *O*-diisopropyl phosphorothioate), fenitrothion(*O*, *O*-dimethyl *O*-4-nitro-*m*-tolyl phosphorothioate), butachlor(*N*-butoxymethyl-2-chloro-2', 6'-diethylacetanilide)의 湛水土壤中 分解速度는 土壤水分狀態, 土壤溫度, 有機物添加, 農藥의 處理濃度, 反復處理 등에 의하여 分解速度가 크게 影響을 받으며, 影響程度는 農藥 種類에 따라 크게 달라짐을 前報¹⁻³⁾에서 報告하였다. 또 이들 3農藥은 土壤中에 있어서 주로 微生物에 의하여 分解되는 것으로 指摘되어졌다⁴⁻⁶⁾. 그런데, 一般的으로 微生物의 增殖 및 活性은 重金屬에 의하여 크게 影響을 받는 것으로 알려져 있는 바^{7, 8)}, 土壤中 微生物에 의한 農藥分解는 土壤中 重金屬에 의하여 影響을 받을 것으로 判斷된다. 따라서 本 研究에서는 土壤中에 重金屬 汚染이 IBP, fenitrothion, butachlor의 分解에 미치는 影響 程度를 究明하여 重金屬汚染 土壤에서의 農藥分解를 理解하기 위한 基礎的 資料로서 活用코저 重金屬 Cr, Cu, Cd, Zn, Ni을 各各 또는 混合添加한 土壤中 3農藥의 分解速度를 比較 調査하였다.

材料 및 方法

供試土壤, 培地 및 農藥

使用土壤은 全北大學校 農科大學 農場과 嶺南作物 試驗場의 논土壤으로 土性은 各各 壤土 및 砂壤土이 있으며, 重金屬 混合添加 試驗에서는 前者의 土壤을 重金屬種類別 試驗은 後者의 土壤을 使用하였다. 土壤의 採取時期, 方法, 理化學的 特性 등을 前報¹⁾에 나타낸 바와 같다.

培地는 fenitrothion과 butachlor의 分解菌數를 測定하기 위하여 各各 egg albumin 培地와 V.L.基本培地를 使用하였으며, egg albumin 培地의 組成은 egg albumin 0.25 g, glucose 1.0 g, K₂HPO₄ 0.5 g, MgSO₄ · 7H₂O 0.2 g, cysteine 鹽酸鹽 0.3 g, 蒸溜水 1L, pH 6.8~7.0였고, V.L.基本培地의 組成은 peptone 10 g, yeast extract 5 g, beef extract 2 g, cysteine 鹽酸鹽 0.3 g, 蒸溜水 1L, pH 6.8~7.0이 있다.

使用된 3農藥은 96% 이상의 標準品이었으며, 10,000ppm acetone溶液으로 하여 使用하였다¹⁻³⁾.

土壤의 incubation 및 農藥添加

土壤 10g(乾土重量)을 試驗管(3×18cm)에 2反復으로 옮기고 Cr, Cu, Cd, Zn, Ni 源으로 K₂Cr₂O₇, CuSO₄ · 5H₂O, 3CdSO₄ · 8H₂O, ZnSO₄ · 7H₂O, NiSO₄ · 6H₂O를 각각 물에 녹여 20ppm 씩 混合添加하거나 혹은, 各各의 重金屬을 20과 100ppm이 되도록 添加하고, 전체 물 添加量이 20ml 되도록 蒸溜水를 加하고 잘 混合하였

Key words : Pesticides, degradation, heavy metals, soil

Corresponding author : Y.H. Moon

*土壤中에 있어서 農藥分解와 農藥分解微生物에 미치는 各種 環境條件의 影響에 관한 研究의 第4報임.

다. 試驗管을 알루미늄호일로 덮어 25°C에서 2週間 preincubation 시켰다. Preincubation 후 3農藥을 각각 10ppm이 되도록 添加하고 잘 混合한 다음, 25°C에서 incubation 시켰다. Incubation 후 0, 3, 7, 14, 28, 56일에 試驗管中의 土壤을 農藥의 分解菌數 測定과 定量分析에 供試하였다.

農藥分解菌의 菌數測定

土壤中 fenitrothion과 butachlor分解菌의 總菌數는 2, 4-D, MCPA 등의 分解菌數 計測에 使用되어진^{9, 10)} 最確值(most probable number, MPN)法으로 測定하였다^{7, 11)}. 상세한 測定條件 및 方法은 前報^{1, 2)}에 敘述된 바와 같다. 湛水土壤(20g)을 10배씩 順次的으로 稀釋하여 5~10段階의 懸濁液을 만들었다. 懸濁液 2ml 들, fenitrothion 혹은 butachlor 10ppm 含有한 培地를 18ml 넣은 試驗管에 5反復으로 接種하고 試驗管을 25°C에서 28日間 培養하였다. 培養后 각 稀釋倍數에 따른 培地中의 fenitrothion 혹은, butachlor의 分解程度를 測定하여 fenitrothion은 90% 이상, butachlor는 60% 이상 分解를 보인 試驗管을 陽性으로하여 最確值表로부터 分解菌數를 구하였다.

農藥의 定量分析

試驗管中의 土壤을 acetone 30ml로 씻어 공전삼각 플라스크에 옮긴 다음 1時間동안 振蕩하여 濾過한 후 濾過液을 취하였다. 殘渣土壤에 다시 acetone 20ml 를 가하여 30분간 振蕩하고 濾過하여 濾過液을 처음 것과 합하였다. 濾過液을 濃縮하여 分液濾斗에 옮기고 n-hexane 10ml로 3回 抽出하였다. Hexane 抽出液을 모아 濃縮하여 n-hexane으로 10ml가 되게 定容한 다음, 가스크로마토그래프(Philips社의 Pye Unicam Series 304)에 1-2μl를 注入 分析하였다. 培地中의 農藥 抽出은 培地를 잘 混合한 다음, 3ml를 취하여 n-hexane 3ml로 抽出하여 hexane 抽出液을 가스크로마 토그래프에 供試하였다. 器機分析 條件은 다음과 같다.

使用 detector는 butachlor測定에 ECD(Ni⁶³)를, fenitrothion과 IBP 測定에 NP-FID를 사용하였다. Column은 2% OV-17 Chromosorb WAW DMCS, 60/80mesh(butachlor의 測定) 혹은, 1.95% OV-17/210 (fenitrothion과 IBP의 測定)을 充填한 유리 column (2mm id, 2.1m)을 사용하였다. Injection port, column, detector의 操作溫度는 butachlor測定時 각각 280, 260, 290°C였으며, IBP測定時에는 각각 230, 200, 250°C,

fenitrothion 測定時에 각각 230, 210, 250°C였다. Carrier(N₂) gas의 流速은 모두 30ml/min였으며, FID의 경우 H₂ 30ml/min, air 300ml/min였다.

上記의 方法에 따른 3農藥의 土壤中 回收率은 0.1-10ppm 添加에서 89-98%였다.

結果 및 考察

重金屬 Cd, Cu, Cr, Ni, Zn을 각각 20ppm씩 混合添加 土壤과 無添加土壤中에 있어서 fenitrothion, IBP, butachlor의 分解速度를 調査한 結果는 Fig. 1과 같다. 回歸線에서 얻은 fenitrothion, IBP, butachlor의 分解半減期는 無添加土壤에서 各各 2.3日, 14.7日, 17.8日 이었으며, 重金屬添加土壤에서 各各 2.9日, 25.3日, 56.6 日로, 重金屬添加土壤에서 半減期가 fenitrothion의 경우 1.3倍, IBP의 경우 1.7倍, butachlor의 경우 3.2倍가 길어졌다. 土壤中 重金屬添加에 의하여 3農藥 모두 分解가 抑制되고 抑制程度는 農藥의 種類에 따라 差異가 있음을 알 수 있었다.

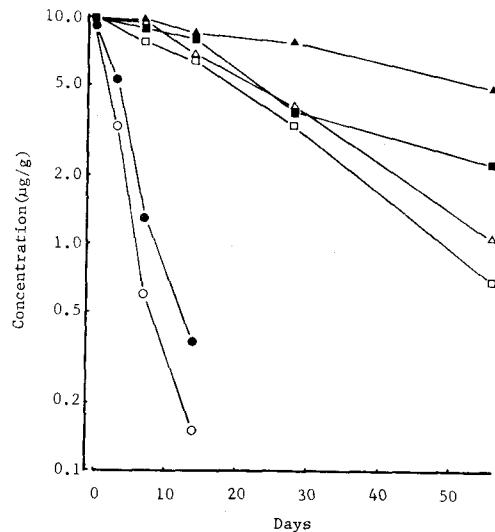


Fig. 1. Degradation of fenitrothion, IBP, and butachlor in flooded soil amended with the 5 heavy metals. ●: Fenitrothion, ■: IBP, ▲: Butachlor (Black: amendment of heavy metals, White: no amendment of heavy metals)

土壤中 重金屬은 微生物의 增殖이나 活性에 影響을 주는 것으로 알려져 있고^{7, 8)}, 또, 이들 3農藥은 微生物에 의하여 分解 되는 것으로 指摘되어진 바^{1~6)}, 重金屬이 이들 農藥分解菌에 미치는 影響을 調査하

고자 土壤中 fenitrothion과 butachlor의 分解菌數를 農藥處理 各各 5日과 27日 후 MPN 법에 의하여 計測한 結果는 Table 1과 같다. Fenitrothion 分解菌의 菌數는 重金屬添加土壤에서 4.0×10^5 , 無添加土壤에서 9.8×10^6 이었으며, butachlor 分解菌의 菌數는 重金屬添加土壤에서 1.4×10^6 無添加土壤에서 5.2×10^6 으로 重金屬添加 土壤에서 2農藥의 分解菌數가 적었다. 따라서 重金屬添加土壤에서 農藥 分解가 抑制된 것은 添加重金屬에 의한 農藥分解菌의 增殖이 抑制되었기 때문으로 判斷된다. 또한 重金屬添加에 의하여 農藥의 分解速度는 fenitrothion의 境遇보다 butachlor의 境遇가 더 심하게 影響을 받았으나 分解菌의 增殖에 있어서는 butachlor 分解菌보다 fenitrothion 分解菌에서 더 큰 差異를 나타낸 것으로 보아 (Table 1), butachlor 分解菌의 경우에는 重金屬에 의하여 增殖뿐만 아니라 活性에도 크게 影響을 받은 것으로 確定된다.

Table 1. Population of pesticide-degrading microbes in Chonju soil amended with the heavy metals

Pesticide	Incubation period(days)	Heavy metals	No.*of the microbes/g soil
Fenitrothion	5	Control	9.8×10^6
		Addition	4.0×10^5
Butachlor	27	Control	5.2×10^6
		Addition	1.4×10^6

*The number of the microbes was counted by MPN method.

土壤中 5種의 重金屬을 混合添加時 3農藥의 分解를 크게 抑制하였던바, 重金屬種別 影響을 比較하고자, Cd, Cu, Cr, Ni, Zn을 各各 添加한 土壤中 fenitrothion, IBP, butachlor의 分解를 調査한 結果는 Fig. 2, 3, 4와 같다. 3農藥의 分解는 Fig. 2의 fenitrothion에서 처럼 20ppm 添加에서보다 100ppm 添加에서 더욱 심하게 抑制되었다. Fenitrothion의 分解에 미치는 影響은 $Cr > Zn > Cd \geq Ni \geq Cu$ 順으로, Cr은 다른 4種의 重金屬보다 越等히 强하게 分解를 抑制시켰다 (Fig. 2). IBP의 分解는 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 20ppm 添加時 Cr에 의하여는 크게 阻害를 받았고, 다음은 $Cd > Zn > Cu$ 順으로 影響을 받았으나, Ni에 의하여는 實驗終了日 35日까지 거의 影響을 받지 않았다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 butachlor의 分解에 미치는 影響은 Cr이 가장 컸으며 다음은 $Cu > Cd > Ni > Zn$ 順으로 Zn이 가장 적게 影響을 주었다. 이와같이 重

金屬에 의한 3農藥의 分解抑制 程度는 農藥의 種類 및 重金屬의 種類에 따라서 현저한 差異를 보였다. 이는 同一 重金屬에 대한 微生物의 耐性程度는 微生物의 種類에 따라 差異가 있고, 微生物에 미치는 重金屬의 種類에 따라 다르므로^{7, 8, 12} 3農藥의 分解微生物의 種類가 다른데서^{4, 5, 13} 기인된 것으로 判斷된다.

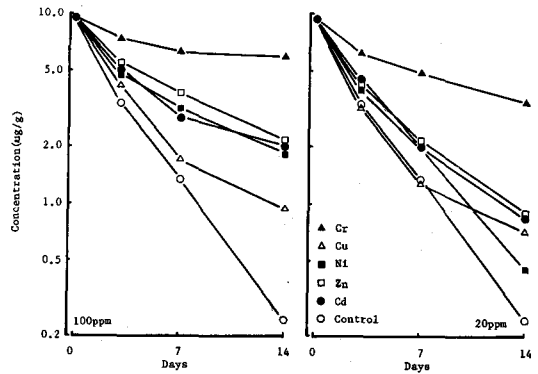


Fig. 2. Degradation of fenitrothion in flooded soil amended with heavy metals Cr, Cd, Cu, Zn and Ni at 20 ppm level.

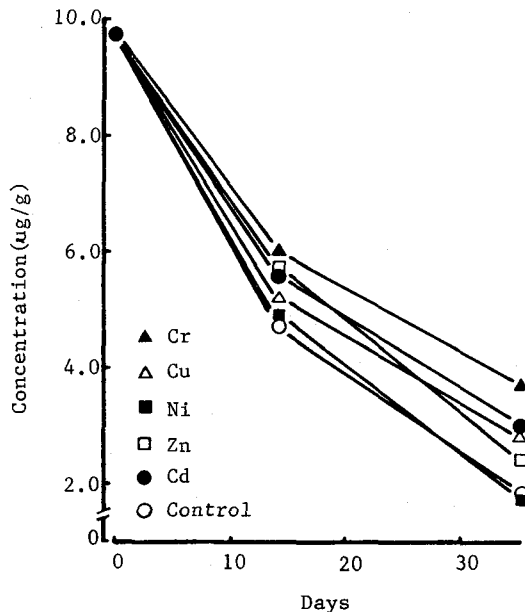


Fig. 3. Degradation of IBP in flooded soil amended with heavy metals Cr, Cd, Cu, Zn and Ni at 20ppm level.

한편, Fig. 1, 2 및 3에서 重金屬 無添加土壤중 3農藥의 分解速度가 多少 差異를 보였으며 또, 한 種類

의 重金屬만을 添加하였음에도 불구하고 특히, Cr 添加의 境遇에 農藥分解 抑制程度(Fig. 2, 3)는 Cr을 비롯한 5種의 重金屬을 添加하였을 때의 分解抑制程度(Fig. 1)보다 높았는데 이는 實驗에 供試한 土壤種類의 差異에서 오는 結果라 推定된다. 따라서, 重金屬에 의한 農藥分解 抑制에 대하여 土壤種類의 變化를 비롯, 添加 重金屬의 濃度, 農藥의 種類와 관련지어 더 研究되어야 하겠다.

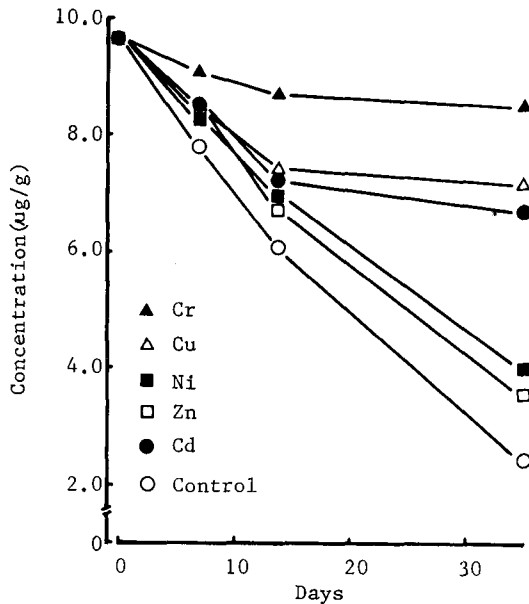


Fig. 4. Degradation of butachlor in flooded soil amended with heavy metals Cr, Cd, Cu, Zn and Ni at 20ppm level.

土壤中 重金屬은 植物뿐만 아니라 微生物에서도 影響을 주는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 著者 등¹⁴⁾의 研究

에서 무우와 배추에서 生育에 미치는 重金屬의 影響程度는 Cr과 Ni가 Cd, Cu보다 월등히 높았으며, Zn은 20ppm 添加時 이들 作物의 生育을 促進시켰으며 또, 金¹⁵⁾의 報告에서는 水稻의 生育 및 數量에 미치는 重金屬의 毒性은 Cr과 Ni이 Cu나 Cd보다 현저히 컸으며, Zn은 100ppm 添加에서도 影響을 미치지 않아, 植物에는 Cr과 Ni이 다른 重金屬에 비하여 현저하게 높은 程度로 抑制를 보이는 반면, Zn은 影響程度가 낮은 것으로 알려져 있다. 그러나 本 實驗에서 Cr는 3 農藥의 分解를 가장 심하게 抑制하였으나, Ni는 5種의 重金屬中 比較的 낮은 程度로 分解를 抑制시켰으며, 특히 IBP의 分解에 대하여는 거의 影響을 주지 않았다. 또한 Zn은 butachlor의 分解에 대하여는 가장 낮게 抑制하였는데 fenitrothion의 分解에 대하여는 Cr 다음으로 크게 抑制하였던 바, 重金屬이 植物의 生育에 미치는 影響과 農藥分解에 미치는 影響程度는 현저한 差異가 있음을 알 수 있었다.

以上の 結果를 基礎로 하여 볼 때 各種 重金屬類에 의한 汚染 可能性이 높은 工團이나 製鍊所 周邊의 農耕地에서는¹⁵⁻¹⁹⁾ 農藥의 殘留性에 대하여 보다 세심한 關心이 要望된다.

謝 辭

本 研究는 86년도 韓國科學財團 研究費로 遂行되었으며 이에 謝意를 표하며, 實驗 遂行中 많은 助言을 하여주신 全北大學校 農科大學 梁桓承 教授님을 비롯 實驗에 積極 助力하여준 全州紀全女子專門大學 宋明子 助教님과 全北大學校 大學院 金閔泰君에게 깊이 感謝드립니다.

參 考 文 獻

1. 文永熙, 李王休, 梁桓承 : 韓國雜草學會誌, 10(1), (印刷中) (1990)
2. 文永熙 : 韓國環境農學會誌, 9(1), (投稿中) (1990)
3. 文永熙 : 韓國農化學會誌, 33(3), (投稿中) (1990)
4. Takimoto, Y., Hirota, M., Inui, H. and Miyamoto, M. : J. Pesticide Sci., 1 : 131 (1976)
5. Chen, Y.L. and Wu, T.C. : J. Pesticide Sci., 3 : 411 (1978)
6. Tomizawa, C., Uesugi, Y., Ueyama, I. and Yamamoto, H. : J. Environ. Sci. Health, Bull., (3) : 231 (1973)
7. Burns, R.G. and Slater, J.J. : Experimental microbial ecology, Blackwell Scientific Publications, Oxford, p. 84, 631 (1982)
8. 山里一英, 宇田川俊, 兒玉徹, 森地敏樹 : 微生物의 分離法, R&D 플라즈니소프, 東京 (1986)
9. Loos, M.A., Schlosser, I. F. and Mapham, W.R. : Soil, Biol. Biochem., 11 : 377 (1979)
10. Kuwatsuka, S. and Miwa, N. : Soil Sci. Plant Nutr., 35(4) : 535 (1989)
11. 土壤微生物研究會 : 土壤微生物實驗法, 養賢堂, 東京 (1981)
12. 遠山和紀, 江川宏, 山本廣基, 仙丸寬 : 日本菌學會

報, 16 : 79 (1975) (1984)

13. Tomizawa, C. and Uesugi, Y. : Agr. Biol. Chem., 36 (2) : p. 294 (1972) 16. 金成朝, 梁桓承 : 韓國環境農學會誌, 5 : 11 (1986)

14. 文永熙, 金鏞揮, 梁桓承 : 韓國環境農學會誌, 9(2), (投稿中) (1990) 17. 金禎載, 崔 炆 : 韓國環境農學會誌, 5 : 30 (1986)

15. 金成朝 : 全北大學校 大學院 博士學位論文, 18. 徐胤洙 : 韓國環境農學會誌, 4 : 126 (1985)

19. 李瑞來, 宋基俊 : 韓國環境農學會誌, 4 : 88 (1985)

Effects of heavy metals on the degradation of fenitrothion, IBP, and butachlor in flooded soil

Young-Hee Moon (Department of Agricultural Chemistry, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea)

Abstract : The effects of heavy metals Cd, Cu, Cr, Ni, and Zn on the degradation of the insecticide fenitrothion (*O, O*-dimethyl *O*-4-nitro-*m*-tolyl phosphorothioate), the fungicide IBP (*S*-benzyl *O, O*-diisopropyl phosphorothioate), and the herbicide butachlor (*N*-butoxymethyl-2-chloro-2', 6'-diethylacetanilide) in flooded soils were examined in the laboratory. The degradation of the 3 pesticides in soil was greatly inhibited by the amendment of the 5 heavy metals. The inhibition rate was high in the order of butachlor > IBP > fenitrothion. Populations of fenitrothion- and butachlor-degrading microbes, which were counted by the MPN method, were lower in heavy metals added soil than in the control soil. The effect of heavy metals on the degradation of the 3 pesticides in soil varied with the kind and concentration of heavy metals and the kind of pesticides.