

# 土壤중 除草劑alachlor分解에 미치는 土壤 汚染 物質과 肥料 成分의 影響

金英錫 · 金鏞揮 · 文永熙\*

## Influence of Soil Pollutants and Fertilizers on Degradation Rate of Herbicide Alachlor in Soil

Kim, Young-Seok, Yong-Hwi Kim and Young-Hee Moon\*

### ABSTRACT

The influence of manure, chemical fertilizers, heavy metals and cleaner on the rate of degradation of alachlor in soil was studied. The degradation rate of alachlor in the soil followed first-order reaction kinetics. The half-life was 6.4 days. The degradation was accelerated by the amendment of manure. Adding chemical fertilizers to the soil enhanced alachlor degradation more in the presence of nitrogen than potassium. On the other hand, adding heavy metals or cleaner to the soil decreased the degradation rate. The half-life of alachlor in soil treated with Cd, Cr, Ni, Zn and Cu was 11.0, 8.3, 7.9, 7.2 and 6.7 days, respectively, and that of the cleaner is 7.5 days. The microbial biomass and the respiration rate in the soil were promoted by the amendment of manure and chemical fertilizers, and inhibited by the addition of heavy metals and cleaner. The degradation rate correlate positively with the microbial biomass and the respiration rate.

### 序 言

Alachlor(2-chloro-2', 6'-diethyl-N-methoxymethylacetanilide)는 土壤 處理型 발 除草劑로 一年生 雜草 防除를 위하여 우리 나라 뿐만 아니라 세계적으로도 널리 이용되고 있다. 土壤 處理型 除草劑의 경우 土壤중 行動은 특히 중요하다. 土壤에 처리된 alachlor는 주로 土壤 微生物에 의하여 分解된다<sup>18)</sup>. Moon 등<sup>15)</sup> 및 Walker 등<sup>20)</sup>의 연구에서 토양중 alachlor는 1次 反應式에 따라 分解되었으며 土壤 溫度 影響 실험에서 分解 半減期(水分條件 : 33kPa)는 5℃에서 95.9-

279.6일, 25℃에서 11.3-34.8일이었고 activation energy는 16.6-18.9 KCal이었으며 또 土壤 水分 含量의 影響 실험에서 半減期(溫度條件 : 25℃)는 5kPa에서 15.7-83.1일, 1500kPa에서 82.2-281일로 分解 速度는 土壤 溫度와 濕도에 比例하였으며 圃場에서 alachlor의 分解 速度는 處理 時期에 따른 氣象 條件과 一致하였고 또한 除草劑 殘留性 豫測 program에서 豫測 結果는 圃場에서의 分析値와 매우 類似하였다. 또한 梁 등<sup>17)</sup>의 연구에서 alachlor는 비닐 멀칭조건에서 보다 露地 條件에서가 分解가 빨랐다. Alachlor의 移動性 규명을 위한 lysimeter 실험에서 Bowman<sup>2)</sup>은 21주 동안 10cm 층위를 넘지 않았으

\* 全北大學校 農科大學(Department of Agricultural Chemistry, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea) ('97. 4. 23. 접수)

나, Moon 등<sup>15)</sup>, Walker 등<sup>21)</sup>에 의하면 alachlor는 적은 양이지만 최장 26-28cm까지 이동되었으며, 土壤 層位別 濃度는 處理 84일과 168일에 6-8cm 층위에서 가장 높았다. Chesters 등<sup>3)</sup>도 環境중 alachlor의 行動에 대하여 구체적으로 서술하였다.

한편 農作物 栽培를 위하여 토양중 堆肥와 化學 肥料의 投入은 필연적이다. 또한 산업화와 더불어 合成 洗劑나 重金屬에 의한 土壤 汚染 정도는 날로 증대되고 있다. 微生物의 營養分인 堆肥나 化學 肥料는 微生物의 生育을 促進시키며 土壤 汚染 物質인 合成 洗劑나 重金屬은 微生物의 生育을 抑制시킨다<sup>6,16)</sup>. 이를 근거로 판단하여 볼 때 토양중 農藥의 微生物學的 分解는 堆肥나 化學 肥料의 投與에 의하여 促進되며 重金屬 投入에 의하여 抑制될 것으로 판단된다. 堆肥의 添加가 農藥 分解에 미치는 影響에 대한 연구는 많이 진행되어 있으나 化學 肥料 添加의 影響에 대한 매우 적으며 合成 洗劑나 重金屬 添加의 影響에 대한 研究는 거의 없다<sup>4,11,12,14)</sup>.

본 연구에서는 土壤 環境의 變化에 따른 alachlor의 分解性을 보다 구체적으로 규명할 目的으로 土壤중 alachlor의 分解 速度에 미치는 堆肥, 化學 肥料, 合成 洗劑, 重金屬을 添加의 影響을 조사 검토하였다.

## 材料 및 方法

### 1. 土壤 및 除草劑

사용 토양은 全州市 德津區 所在 全北大學 校 附屬 農場의 밭토양으로 砂質 植讓土(clay : 25.7%, pH(H<sub>2</sub>O) : 6.2, organic matter content : 1.36%, Total nitrogen : 1,234mg/kg, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 536.19 mg/kg, K<sub>2</sub>O : 0.597C.mol/kg, CEC : 12.47me/100g, 圃場容水量 39.06%)였다. 시료 토양은 포장에서 0-20cm 깊이로 채취하여 2mm 체로 정선 혼합하여 사용하였다. 사용 alachlor는 市販用 43.7% 乳劑와 92.5% 標準品(農藥 研究所에서 分讓)이었다.

### 2. 土壤중 除草劑 分解性 試驗

공시 토양 1Kg에 alachlor 乳劑를 5ppm이 되도록 처리한 다음 重金屬 處理가 분해에 미치는 影響을 조사하기 위하여 Cd, Ni, Cu, Zn, Cr의 濃度가 20ppm이 되도록 3CdSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O로 각각 添加하였다. 또한 分解에 미치는 化學 肥料의 影響을 조사하기 위하여 질소, 인산, 칼리를 45Kg/10a수준으로 urea, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KCl을 각각 혹은 혼합 처리했고, 分解에 미치는 堆肥와 合成 洗劑의 影響을 조사하기 위하여는 부숙 벧짚 堆肥와 市販用 合成 洗劑(상품명 : 렉키슈퍼타이)를 각각 0.5%와 100ppm이 되도록 처리하였다. 이들 물질을 첨가 한 다음 土壤 水分을 圃場容水量의 60%가 되도록 증류수를 가하고 잘 혼합하였다. 500g의 토양을 각각 플라스틱 용기(500ml용)에 옮긴 다음 알루미늄 호일로 덮어 27℃에서 2반복씩 보온 정치하였다. 보온 정치 기간중 1주일 간격으로 감소된 수분을 공급하여 주고 일정량의 토양을 취하여 除草劑 分析用 試料로 하였으며 분석 시까지 냉동(-20℃)보관하였다. 한편, 처리 17일 후의 토양 일부를 취하여 biomass와 呼吸率 測定에 이용하였다.

### 3. Microbial biomass와 呼吸率 測定

토양의 microbial biomass와 呼吸率은 Jenkinson과 Powlson<sup>7)</sup>의 方法에 따라 측정하였으며 약술하면 다음과 같다. 殺菌(무처리) 土壤 50g과 非殺菌 土壤(상기의 Incubation한 토양) 2.5g을 플라스틱병에 옮긴 다음 잘 혼합하고 10ml 증류수와 0.25M NaOH 10ml을 각각 넣은 바이알병을 넣고 플라스틱병 마개를 닫아 25℃에서 10일 동안 Incubation시켰다. Incubation후 플라스틱병 속의 NaOH을 0.2M HCl로 適定하여 발생된 CO<sub>2</sub>량을 microbial biomass와 呼吸率로 換算<sup>1)</sup>하였다.

### 4. 土壤중 除草劑 分析

시료 土壤 20g에 acetone 100ml를 가하여 1시간 동안 진탕기에서 진탕하여 濾過하였다. 濾過

液을 濃縮하여 acetone을 날려보낸 후 n-hexane 100ml로 2회 전용한 다음 sodium sulfate anhydrous층을 통과시켰다. N-hexane 抽出液을 濃縮한 다음 n-hexane 5ml로 정용하여 GLC를 이용하여 分析하였다. 사용된 GLC는 Shimadzu 14A model이었으며 사용 검출기는 NPD였고, 사용 컬럼은 Fused Silica capillary column(25m×0.22 mm i.d., SPB<sup>TM-5</sup> Supelco사)이었다. 분석 온도는 주입구, 컬럼, 디텍터가 각각 220, 192, 280°C 이었으며, 사용 gas 유속은 carrier(He), air, H<sub>2</sub> 각각 4.0, 110, 3.9ml/min이었다. GLC 분석에서 試料중의 alachlor의 濃度は 標準品の peak 높이와 比較 測定하였다. Alachlor의 回收率을 조사하기 위하여 사용 토양에 alachlor를 0.25ppm 및 0.5ppm이 되게 각각 添加한 다음 상기 분석 방법에 따라 分析하였으며 回收率은 각각 86.5, 88.5%이었다.

### 結果 및 考察

일반 토양중에 있어서 alachlor의 分解는 그림 1에 나타낸 바와 같이 1次 反應式에 따랐으며 回歸線으로부터 얻은 分解 半減期는 6.4 일이었다. Walker 등<sup>20)</sup>은 5종의 토양중에서 alachlor의 分解는 1次 反應式에 따랐으며 半減期는 25°C에서 11.3-34.8일이었으며 또 25°C의 砂壤土 조건에서 alachlor의 半減期는 水分 含量이 15%일 때 6일, 6%일 때 23일로 土壤 特性에 따라 分解 速度가 變化됨을 보고하였다.

일반적으로 土壤 有機物 含量이 높은 토양이나 혹은 有機物이 添加된 토양에서는 農藥

의 分解가 빠르며 이는 有機物에 의한 農藥 分解 微生物의 增殖이 促進되기 때문으로 알려져 있다. alachlor도 有機物 含量이 높은 土壤에서 分解가 빠른 것으로 보고되어 있다<sup>20)</sup>. 본 연구에서는 alachlor分解에 미치는 堆肥 添加의 영향을 조사한 결과는 그림 1과 같다. 堆肥 添加 土壤중 alachlor의 分解는 1次 反應式에 따라 分解되었으며 半減期는 無添加시 6.4 일에서 5.0일로 短縮되어 堆肥 添加에 의하여 alachlor의 分解가 促進됨을 알 수 있었다. 그러나 동일 조건의 토양에서 oxadixyl은 堆肥 添加시 半減期가 16.9일(無添加)에서 5.5일로 크게 減少한 것<sup>9)</sup>에 비하면 alachlor의 分解는 堆肥 添加에 의한 영향을 비교적 적게 받는 것으로 사료된다. 文 등<sup>14)</sup>의 연구에서도 동일 acetanilide계 除草劑 butachlor의 分解도 有機物 添加에 의하여 促進되었으나 그 정도는 비교적 적었다.

化學 肥料(질소, 인산, 칼리)를 混合 添加한 토양중 alachlor의 分解도 1次 反應式에 따랐으며 分解 半減期가 無添加시 6.4일에 비하여 5.8일로 약간 짧아졌다(그림 1). 3요소 각각의 영향을 조사할 목적으로 질소, 인산, 칼리를 각각 처리하여 그 효과를 조사한 결과 分解 半減期는 窒素 添加시 4.8일로 3요소를 混合 添加시 보다 더 짧았으며, 칼리 첨가시에는 5.6일이었으나 인산 첨가시에는 7.1일로 無添加에 비하여 오히려 半減期가 길어졌다. 따라서 3요소 첨가에 의하여 alachlor의 分解가 촉진된 것은 질소와 칼리에 의한 것이며 3요소 混合 添加시 질소 단독 첨가시보다 分解가 적게 촉진된 것은 混合 添加시 인산에 의한 抑制 效果 때문으로 판단되어졌다. 化學 肥料는 農業에서 실제로 많이 사용되어지고 있으나 化學 肥料와 除草劑의 分解에 관련된 연구는 거의 없으며 Duah-Yentumi 등<sup>4)</sup>의 연구에서 還流 土壤중 除草劑 benthocarb, MCPA의 分解는 질소, 인산, 칼리 중 주로 인산 첨가에 의하여 촉진되었으며, Entry 등<sup>5)</sup>의 연구에서는 토양중 atrazine과 2,4-D의 분해가 질소첨가에 의하여 오히려 억제되었으며, 또한 본 연구와 동일 토양 조건에서 oxa-

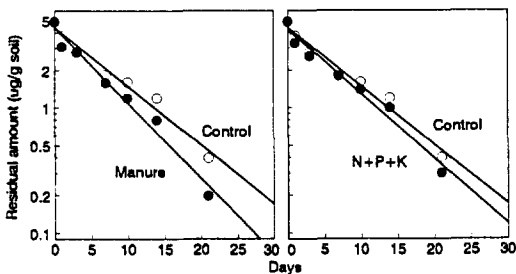


Fig. 1. Effect of manure and N+P+K on degradation of alachlor.

dixyl은 칼리 첨가에 의하여 분해가 크게 촉진되어<sup>8)</sup> 본 결과와는 상이하였다. 이점에 대하여는 사용 토양중의 3요소의含量과 分解 微生物의 生育 條件과 관련하여 계속 연구 중에 있다.

Alachlor의 分解에 미치는 重金屬의 影響을 조사한 결과는 그림 2와 같다. 5종의 重金屬 添加시 alachlor의 分解는 Cd, Cr, Ni, Zn, Cu순으로 抑制되었으며 分解 半減期는 각각 11.0, 8.3, 7.9, 7.2, 6.7일이었다. 文 등<sup>12)</sup>은 重金屬 添加에 의한 農藥 分解 抑制 研究에서 fenitrothion의 分解는 Cr>Zn>Cd>Ni>Cu, IBP의 分解는 Cr>Cd>Zn>Cu>Ni, butachlor의 分解는 Cr>Cu>Cd>Ni>Zn순으로 抑制하여 農藥에 따라 또 重金屬의 種類에 따라 分解에 미치는 영향 정도가 다르게 나타났는데 이는 農藥에 따라 分解 微生物의 種類가 다르며 重金屬이 分解 微生物의 生育을 抑制하는 程度는 微生物의 種類에 따라 다르기 때문으로 추정하였다. 土壤중의 重金屬은 微生物의 生育에 영향을 미칠 뿐만 아니라

植物의 生育에도 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 文 등<sup>13)</sup>은 무와 배추의 生育은 Cd, Cu에 비하여 Cr과 Ni이 월등히 크며 Zn은 20ppm첨가(本 實驗에서 添加된 濃度)시에는 生育을 오히려 促進하는 것으로 보고하였으며, 金<sup>8)</sup>은 水稻의 生育 및 水量에 미치는 重金屬의 影響은 Cr과 Ni이 Cu나 Cd보다 월등히 컸으며 Zn은 100ppm첨가에서도 영향이 없었다. 이상의 結果들을 綜合하여 볼 때 重金屬이 微生物에 미치는 影響과 植物에 미치는 影響은 현저히 다른 것으로 판단된다.

金의 보고<sup>8)</sup>에 의하면 工團 주변의 汚染 土壤중 Zn과 같은 중금속의 濃度가 20ppm이상인 것을 감안하여 볼 때 汚染 可能性이 높은 工團이나 鑛山, 製鍊所 주변의 農耕地에서는 農藥 分解에 대한 세심한 주의가 요망된다.

合成 洗劑 添加 土壤중 alachlor의 分解性을 조사한 결과, 그림 2에 나타난 바와 같이 分解 半減期가 無添加시 6.4일에 비하여 7.5일로 길어져 合成 洗劑 添加에 의하여 alachlor의 分解가 抑制됨을 알 수 있었다. 동일 조건의 토양중 oxadixyl의 分解도 合成 洗劑 添加에 의하여 抑制되었으며 抑制 程度는 alachlor 分解에서와 거의 비슷한 정도였다<sup>9)</sup>. 合成 洗劑는 日常生活에서 없어서는 안될 必需品으로 되어져 있는 바 많은 사용에 따른 이의 農耕地 流入은 農藥 分解 側面에서도 注意가 要望된다.

한편 토양의 microbial biomass와 呼吸率은 土壤 微生物의 生育 및 活性의 指標로 이용되어 지는 바 各種 物質을 添加한 土壤의 microbial biomass와 呼吸率을 측정 한 결과는 표 1과 같다. Microbial biomass와 呼吸率은 微生物의 營養원인 堆肥와 化學 肥料 添加시에 增進되었으나 環境 汚染 物質인 重金屬과 合成 洗劑

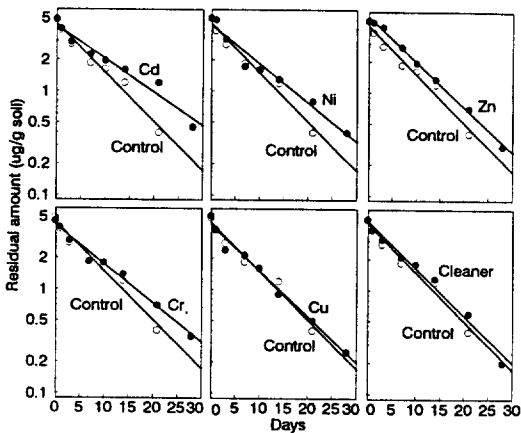


Fig. 2. Effect of Cd, Ni, Cr, Cu and cleaner on degradation of alachlor in soil

Table 1. Microbial biomass and respiration rate in the soil with different additives.

Additives	Control												
	Manure	NPK	N	P	K	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn	Cleaner		
Microbial biomass (mg/kg)	186.6	247.9	223.9	235.5	207.9	215.8	160.3	167.5	169.2	170.6	170.5	175.7	
Respiration rate (mgC/kg/day)	26.1	27.8	27.4	28.5	27.0	26.6	24.0	24.6	24.3	24.4	24.5	24.5	

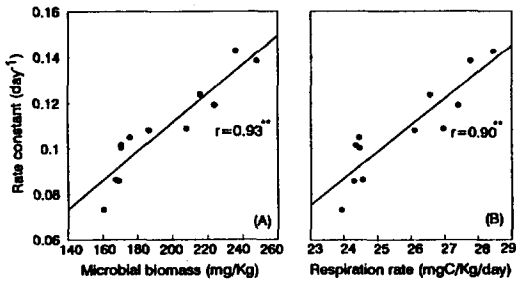


Fig. 3. Relationships betweenalachlor degradation and microbial biomass (A) and respiration rate (B) in soils.

添加시에는 減少되었다.

Alachlor의 分解率과 microbial biomass 및 呼吸率의 相關 關係를 조사한 결과, 그림 3에 나타난 바와 같이 높은 正의 相關 關係를 보였다. Microbial biomass를 가장 많이 促進한 처리는 除草劑 分解를 가장 많이 促進된 堆肥 添加시였으며 窒素 단독 처리시 3要素 混合 첨가시보다 더 촉진하였다. Entry 등<sup>5)</sup>도 질소 첨가에 의하여 microbial biomass가 촉진됨을 보고한 바 있다. 한편 microbial biomass를 가장 크게 抑制한 處理는 分解가 가장 많이 抑制된 Cd添加였다. 呼吸率의 촉진 및 억제도 microbial biomass의 경우와 類似한 傾向이었다. Alachlor의 分解가 堆肥나 化學 肥料의 添加에 의하여 促進되고 重金屬이나 合成 洗劑 添加에 의하여 抑制된 것은 이들 添加 物質이 分解 微生物의 生育을 促進 또는 抑制하였기 때문에 판단되었다. Walker 등<sup>20)</sup>도 特性이 다른 토양중alachlor의 分解率은 microbial biomass나 呼吸率과 높은 正의 相關 關係를 보였다.

본 研究 結果에 비추어 볼 때 실제적인 土壤 管理에 있어서 堆肥, 化學 肥料, 環境 汚染 物質 등의 添加가 土壤 環境은 물론 微生物學 的 生理에 대하여 어떠한 影響을 주는지에 대하여는 더 많은 研究가 필요하며alachlor를 포함한 일반적인 除草劑의 分解는 각 化合物의 特性을 비롯 土壤 管理가 土壤 微生物相에 미치는 影響에 따라 變化되어 질 것이다.

## 摘 要

토양중에 있어서 除草劑alachlor 分解에 미치는 堆肥, 化學 肥料, 重金屬, 合成 洗劑의 影響에 대하여 研究한 結果를 요약하면 다음과 같다. 土壤중alachlor는 1차 反應式에 따라 分解되었으며 半減期는 6.4일이었다. 堆肥 添加는alachlor의 分解를 促進시켰다. 化學 肥料중 질소와 칼리 특히 질소 첨가에 의하여alachlor의 分解가 促進되었다. 토양중alachlor의 分解는 重金屬에 의하여 抑制되었으며 Cd, Cr, Ni, Zn, Cu 添加 土壤중 半減期는 각각 11.0, 8.3, 7.9, 7.2, 6.7일이었다. 合成 洗劑 添加 또한alachlor의 分解를 抑制시켰으며 반감기는 7.5일이었다. 各種 物質을 添加한 土壤중에서alachlor의 分解率은 土壤의 microbial biomass나 呼吸率과 높은 正의 相關 關係를 보여 各種 添加 物質이alachlor의 分解를 促進 혹은 抑制하는 것은 이들 添加 物質이 分解 微生物의 生育을 促進 또는 抑制하였기 때문에 판단되었다.

## 引 用 文 獻

1. 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.
2. Bowman, B.T. 1990. Mobility and persistence ofalachlor, atrazine and metolachlor in plain-field sand, and atrazine and izasofos in honeywood silt loam, using field lysimeter. *Environmental Contamination and Chemistry* 9 : 453-461.
3. Chesters, G., G.V. Simsiman, J. Levy, B.J. Alhajar, R.N. Fathulla and J.M. Harkin. 1989. Environmental fate ofalachlor and metolachlor. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 110 : 1-74.
4. 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.
5. 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.
  6. 長谷川弘道. 1979. 公害關聯物質の毒性. 講談社.
  7. 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.
  8. 金成朝. 1984. 大氣 및 水質 汚染 地域의 土壤 및 水稻體中 重金屬 含量에 관한 研究. 全北大學校 大學院. 博士學位 論文.
  9. 金英錫. 1995. 土壤중 oxadixy, diazinon 및 alachlor의 分解에 미치는 重金屬과 肥料成分의 影響. 全北大學校 大學院. 碩士學位 論文.
  10. Lynch, J.M. and L.M. Panting. 1980. Variation in the size of the soil biomass. *Soil Biology and Biochemistry.* 12 : 547-550.
  11. 文永熙. 1990. 湛水土壤中에 있어서 殺菌劑 IBP의 分解 速度에 미치는 各種 土壤 環境 條件의 影響. 韓國農化學會誌. 33(2) : 133-137.
  12. 文永熙. 1990. 湛水土壤中에 있어서 fenitrothion, IBP, butachlor의 分解에 미치는 重金屬의 影響. 韓國農化學會誌. 33(2) : 138-142.
  13. 文永熙·金鑄揮·梁桓承. 1990. 土壤中에 있어서 무우와 배추의 生育에 미치는 重金屬 Cr, Ni, Cd, Cu, Zn의 影響. 韓國環境農學會誌. 9(2) : 113-119.
  14. 文永熙·李王休·梁桓承. 1990. 湛水土壤中에 있어서 除草劑 butachlor의 分解速度에 미치는 各種 土壤環境條件의 影響. 韓雜草誌. 10(1) : 41-48.
  15. Moon, Y.H. and A. Walker. 1991. The degradation and mobility of alachlor in a sandy loam soil, Brighton Crop Protection Conference : Proceeding of Interational Conference, Brighton, U.K. 4D-5 : 499-506.
  16. 仁王以智夫·木村眞人. 1994. 土壤生化學. 朝倉書店.
  17. 梁桓承·文永熙·金洛應. 1988. 폴리에틸렌 멀칭栽培時 農藥의 土壤 및 作物體中 殘留에 관한 研究. 第4報 除草劑 Alachlor, Pendimethalin, Diphenamid의 殘留性. 韓國環境農學會誌. 7(1) : 14-20.
  18. Sun, H.L., T.J. Sheet and F.T. Corbin. 1990. Transformation of alachlor by microbial communities. *weed Science.* 38 : 416-420.
  19. Walker, A. and P.A. Brown. 1985. The relative persistence in soil of five acetanilide herbicides. *Bullein of Environmental Contamination and Toxicology.* 34 : 143-149.
  20. Walker, A., Y.H. Moon and S.J. Welch. 1992. Influence of Temperature and Soil Characteristics on the persistence of Alachlor. *Pesticide Science.* 35, 109-116.
  21. Walker, A., S.J. Welch, A. Melacini and Y.H. Moon. 1996. Evaluation of three pesticide leaching models with experimental data for alachlor, atrazine and metribuzin. *Weed Research.* 36(1) : 37-47.