

제초제 oxadiazon의 토양 흡탈착에 미치는 유기물의 함량과 산화환원효소의 영향

이완석 · 김장익*

경북대학교 농과대학 농화학과

요약 : 유기물의 함량이 상이한 두 토양에서 제초제 oxadiazon의 소실, 흡착 및 탈착 양상을 알아보고 토양유기물과 결합되는 기작을 알기 위하여 산화환원촉매인 laccase를 이용하여 humic monomer와의 반응성을 규명하였다. Oxadiazon의 토양중에서 소실되는 반감기는 Soil I과 Soil II에서 각각 38일 및 45일로 나타나 유기물이 많은 토양에서 반감기가 더 짧았다. Oxadiazon의 흡착양상은 Freundlich식에 잘 부합하였으며 Freundlich 흡착계수 k값은 Soil I과 Soil II에서 각각 31.79 및 22.50으로 유기물을 제거한 토양의 1.28 및 3.60에 비해 매우 크게 나타났다. 효소의 첨가에 의한 oxadiazon의 흡착량은 효소를 첨가하지 않은 시험구에 비해 Soil I과 Soil II에서 각각 17.1% 및 9.3% 증가하였으나, 유기물을 제거한 토양에서는 효소 첨가의 영향이 나타나지 않았다. 흡착된 oxadiazon의 탈착율은 Soil I과 Soil II에서 각각 51.1% 및 58.5%로 유기물을 제거한 토양의 88.3% 및 84.6%에 비해 낮았다. 효소가 처리된 토양에 흡착된 oxadiazon의 탈착율은 유기물을 제거시킨 토양에서는 차이가 없었으나 유기물을 제거하지 않은 토양에서는 감소하였다. Oxadiazon은 *Myceliophthera thermophila*로부터 분리된 산화환원효소인 laccase와 단독으로 반응하였을 때는 거의 전환되지 않았으나 humic monomer인 catechol, guaiacol 및 gallic acid 등이 있을 때는 20~24% 수준으로 전환되었다. (1998년 6월 15일 접수, 1998년 12월 1일 수리)

Key words : oxadiazon, dissipation, adsorption, desorption, laccase, oxidative coupling, humic monomer.

서론

농약은 살포 대상이 어떠한, 처리 방법이 어떠한 간에 살포된 농약의 상당량이 토양에 집적하게 된다. 토양환경중에서 농약은 광 및 미생물 등의 여러 인자에 의하여 분해되고 고상물질과의 흡착, 빗물에 의한 유거, 용탈 및 휘발되거나 토양구성체와 결합되는 것으로 알려져 있다.

토양환경중에서 농약의 동태는 토양의 토성, CEC, pH, 유기물 함량 등의 다양한 조건에 의해서 달라질 수 있다. 특히 농약의 분해와 흡착에 있어 토양유기물의 종류 및 함량이 영향을 미치고 있다는 사실은 여러 연구자들에 의하여 밝혀진 바 있다(Bailey와 White, 1970; Kuwatsuka와 Yamamoto, 1997a, 1997b).

농약과 같은 xenobiotics들은 토양과 van der Waals 힘,

수교(waterbridging), 수소결합, 이온교환, 공유결합 및 물리적 고정(physical trapping) 등의 여러 형태로 유기물 및 점토입자와 흡착하거나 결합한다고 알려져 있다(Knight 등, 1967; Almendros 등, 1995). 특히 토양유기물과 xenobiotics들은 서로 결합하여 'bound residue'를 형성하는 것으로 알려져 있는데 이는 유기용매로도 추출되지 않는 안정한 결합을 하며 토양에 떨어진 농약의 40~50% 정도가 이러한 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다(Alexander, 1994; Bollag, 1997).

Bound residue를 형성한 xenobiotics들은 유기물의 구조 속에 병합(incorporation)되어 자신이 가지고 있는 성질을 발현 할 수 없게 되므로 결국 bound residue를 xenobiotics의 무독화 과정의 일환이라고 볼 수 있다(Koskinen 등, 1990; Bollag과 Myers, 1992). 이러한 과정은 자연계 내에서 일상적으로 일어나는 부식화과정과 동일한 것이다. 이 반응에 관여하는 생물학적 촉매로서는 미생물이나 식물체에서 나오는 산화환원효소와 무기촉매로서

*연락처

Table 2. Physico-chemical properties of soils

Soil	Texture ^{a)}	Particle size dist. (%)			pH (1:5) ^{b)}	O.M. (%)	C.E.C. (cmol/kg)
		Clay	Silt	Sand			
Soil I	LC	27.2	43.8	28.9	7.3	4.3	18.1
Soil II	CL	16.0	56.9	27.1	6.0	2.1	5.7

^{a)}LC : Light Clay, CL : Clay Loam

^{b)}Soil : H₂O

bimessite 그리고 UV나 ozone과 같은 산화제에 의해서도 일어날 수 있다(Erad 등, 1965; Shindo와 Huang, 1982, 1984; Grosjean 등, 1996). 지금까지 이러한 반응에 관여하는 촉매는 효소가 전자 수용체로 작용하여 반응 화합물에 free radical을 생성케 하여 중합시키거나 또는 화합물 자체에는 반응성이 없으나 보조기질로 작용하는 화합물에서 수소를 떼어내어 반응성이 커지게 하여 이것과 반응성이 없는 화합물과 결합하여 무독화 시킬 수 있다고 보고 있다(Bollag 등, 1992; Kim 등, 1997). 그러나 지금까지 대부분의 연구가 비교적 간단한 구조를 가진 phenol 및 aniline 관련 화합물들끼리의 중합에 관한 연구가 많았으며 농약과 토양 유기물과의 결합 가능성에 대한 연구보고는 많지 않은 실정이다(Haider, 1990; Kim 등, 1997, 1998). Oxadiazol계 제초제인 oxadiazon은 프랑스 Rhon-Poulenc사의 합성품을 일본 日産化學에서 이양전 토양혼화처리 제초제로 개발한 약제이다. 이 약제는 벼에 대한 안전성도 가지며, 거의 모든 1년생 잡초에 대한 높은 활성을 가지고 있다(Tomlin, 1997). Ambrosi 등(1977)은 토양유기물, montmollinite 등과 oxadiazon이 강하게 결합한다는 사실을 증명하였으며 토양중 대사과정은 Carringer 등(1975)에 의해 밝혀져 있다.

본 시험에서는 살포된 농약의 최종 집적지인 토양에서 oxadiazon의 소실, 흡착, 탈착 정도를 유기물의 함량

이 상이한 두 토양에서 실험하여 유기물의 영향을 먼저 조사하고 이 토양에서 산화환원효소가 oxadiazon의 흡착에 어떤 영향을 미치는지를 알아보았다. 그리고 효소의 처리로 변화된 흡착량이 oxidative coupling에 의해 토양 유기물에 병합되는지를 알기 위하여 humic monomer들과 반응시험을 수행하였다.

재료 및 방법

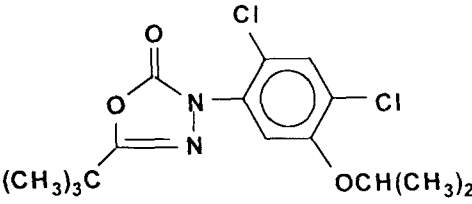
실험재료

Oxadiazon 표준품(순도 95.5%)은 (주)경농으로부터 분양 받았으며 이 농약의 물리화학적 성질은 표 1과 같다. 이 표준품은 hexane을 용매로 하여 stock soln.을 조제하여 냉동고(-20℃)에 보관하면서 필요한 농도로 working soln.을 만들어서 사용하였다.

Laccase는 *Myceliophthera thermophila*로부터 분리된 것을 Novo Nordisk Co.(Denmark)로부터 분양받아 사용하였으며, 효소의 활성 측정은 25℃, phosphate buffer(pH 7.0)에서 0.01 mM 2,6-dimethoxyphenol을 기질로 이용하여 468 nm의 파장에서 10초 간격으로 흡광도를 측정하여 10초 동안 0.001의 흡광도변화를 야기하는 양을 1 unit로 하였다.

Humic monomer로서 syringaldehyde, syringic acid는

Table 1. Physico-chemical properties of oxadiazon

Chemical structure :	
Chemical name :	5-tert-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-one
Solubility :	Water 1.0 mg/ℓ (20℃), Acetone 600 g/ℓ, Ethanol 100 g/ℓ, Hexane 200 g/ℓ

Fluka AG(Buchs, Switzerland)에서, vanillic acid는 Aldrich Chemical Co.(Milwaukee, WI. U.S.A.) 에서 catechol은 Fisher Scientific Co.(Fair Lawn, NJ. U.S.A.)에서, pyrogallol, protocatechuic acid, caffeic acid, ferulic acid, guaiacol, gallic acid, hydroquinone, salicylic acid는 Sigma Chemical Co.(St. Louis, MO. U.S.A.)에서 구입하여 사용하였다.

토양시료는 경상북도 안심지역의 토양(Soil I)과 칠곡 지역 토양(Soil II)을 채취하여 풍건한 다음, 2 mm체를 통과 시켜 4°C 냉암소에 보관하면서 실험 재료로 사용하였으며 공시토양의 물리화학적 성질은 표 2와 같다. 각 토양시료에서 유기물의 분해는 공시토양 일정량에 6% H₂O₂ 용액을 첨가하여 유기물을 산화시킨 후 methanol 및 증류수로 5회 세척하여 사용하였다.

분해실험

토성에 따른 oxadiazon의 분해양상을 조사하기 위하여 Soil I 및 Soil II를 20 g씩 정확히 칭량하여 100 ml 삼각 flask에 넣고 최대용수량의 60%가 되도록 증류수를 가한 후 28±2°C에서 2주간 pre-incubation하여 농약의 분해실험에 사용하였다. 이상의 조건들로 조제된 토양시료에 oxadiazon의 표준품을 0.75 µg/g 수준으로 처리하고 용매를 휘발시킨 후에 28±2°C의 항온조건에서 0, 3, 8, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150일 까지 보관하면서 oxadiazon의 분해양상을 조사하였으며, 배양기간동안 증발된 수분을 보충하기 위해 1주일 간격으로 증발된 만큼의 수분을 첨가하였다.

흡착실험

토양 5 g과 해당 농도의 농약용액 20 ml를 원심분리관에 넣고 잘 혼합하여 8시간 진탕시킨 후 17,700×g로 10분간 원심분리를 하였다. 흡착량은 Takenama 등(1991)의 방법에 따라 상정액중의 농약을 정량하고 첨가농도와 차이를 계산하여 농약의 흡착량으로 정하였다. 산화환원효소의 존재시 흡착시험은 pH 6.0의 phosphate buffer 20 ml에 해당농약을 용해시킨 후 laccase 1.5 unit/ml를 첨가하여 위와 같은 방법으로 수행하였다.

탈착실험

탈착실험은 Clay 등(1988)의 방법을 변형하여 행하였

다. 용액 초기농도 30 mg/l에서 흡착 평형에 도달하게 한 후 원심분리하여 상정액을 완전히 제거하고 oxadiazon이 처리되지 않은 증류수를 20 ml 처리하였다. 이 혼합물을 8시간동안 진탕한 후 원심분리하고 상정액을 분석하여 흡착량에서의 차이를 탈착량으로 정하였다.

Oxidative coupling 반응

pH 6.0 phosphate buffer 5 ml에 oxadiazon 0.1 mM과 humic monomer들을 각각 1 mM이 되도록 처리한 다음 1.5 unit/ml의 laccase를 시험관에 넣고 상온(25°C)에서 4시간 반응시킨 후 hexane 10 ml를 첨가하여 진탕한 후 hexane층을 GLC-ECD로 분석하였다. 대조구로는 laccase를 첨가하지 않은 구를 사용하였다.

Oxadiazon 분석법

토양에서 oxadiazon의 잔류 분석은 acetone을 추출용매로 하여 진탕추출한 후 Celite 545로 감압·여과 후 분액여두에서 hexane으로 분리하였다. Hexane 층을 anhydrous sodium sulfate층에 통과시켜 탈수하고 40°C의 수욕상에서 4 ml까지 감압농축하였으며, 농축액은 직경 17 mm 길이 450 mm의 florisil이 충전된 glass column에서 hexane 90 ml로 세척한 뒤 ethyl ether:hexane(15:85, V:V)혼합용매 100 ml로 용출시켜 받았다. 용출액을 감압농축하고 N₂ gas로 건조한 후 hexane으로 재용해하여 일정량을 GLC-ECD에 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak 면적을 측정하고 표준검량선에 의해 함유농도를 산출하였다. GLC-ECD의 분석조건은 Rtx-1 capillary column(직경 250 µm, 길이 30 m)을 사용하였으며 column oven temp. 240°C, injection port temp. 280°C, detector block temp. 300°C이었다. 위와 같은 조건에서 retention time은 6.5분이었다.

결과 및 고찰

분해

각 공시토양 및 상정액에서 본 분석법에 의한 oxadiazon의 회수율을 조사하기 위하여 0.1 µg/g 및 1.0 µg/g의 농도로 표준용액을 첨가하여 회수율을 시험한 결과, 저농도 처리구에서 평균 92.6%, 고농도 처리구에서 92.1%의 회수율을 나타내었다. Oxadiazon이 토양 중에서

소실되는 양상을 조사하기 위해서 토성이 다른 두 토양에 oxadiazon을 처리한 후 소실되는 양상은 그림 1 및 2와 같았다. 유기물의 함량이 4.3%인 Soil I에서 oxadiazon은 반감기가 38일($R=1.0506 \cdot e^{-0.0182x}$, $r=-0.9809^{**}$)이며, 유기물의 함량이 2.1%인 Soil II는 반감기가 45일($R=0.6426 \cdot e^{-0.0155x}$, $r=-0.9850^{**}$)로 나타나 Soil I이 Soil II에서보다 빨리 소실되는 것으로 나타났다. 유기물의 함량은 농약분해에 영향을 주는 미생물의 기질로 이용된다는 Kuwatsuka 및 Yamamoto(1997a)의 연구보고에 따르면 본 시험에 사용된 토양에서도 유기물 함량이 많은 토양이 미생물의 개체수나 활성이 높아 oxadiazon의 분해가 빨리 이루어진 것으로 추측된다.

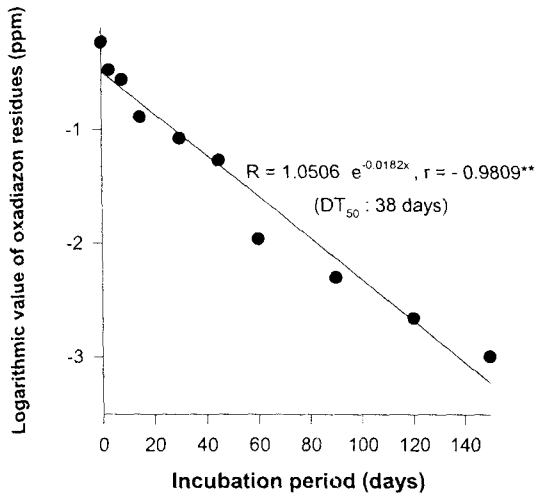


Fig. 1. Dissipation pattern of oxadiazon in Soil I under laboratory condition.

또한 토양중에 살포된 농약의 40~45% 정도는 토양유기물과 결합하여 bound residue를 형성한다는 Bollag과 Myers(1992)의 연구보고에 따르면 유기물의 함량이 많은 Soil I에서 소실량이 많은 것은 oxadiazon이 토양중 유

기물과 bound residue로 존재하기 때문에 유기용매로도 추출되지 않아서 bound된 양도 소실된 양으로 나타나기 때문에 유기물의 함량이 많은 토양이 반감기가 짧았던 것으로 추측된다.

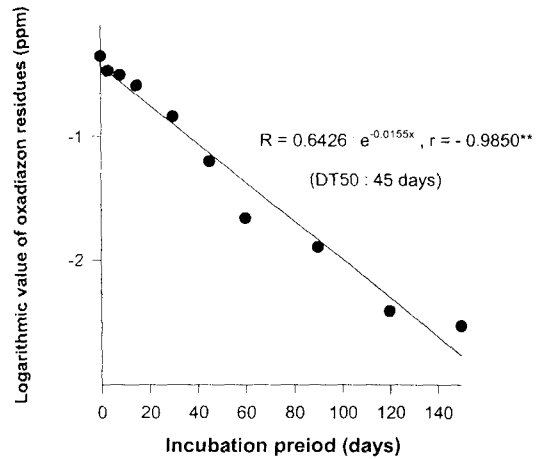


Fig. 2. Dissipation pattern of oxadiazon in Soil II under laboratory condition.

흡착

Oxadiazon의 토양중 흡착 양상을 알기 위하여 Soil I 및 II 그리고 이들로부터 유기물이 제거된 토양에서 흡착시험을 하였다. 흡착평형농도에 이르는 진탕시간은 8시간 이후 평형농도에 도달하였으므로 본 실험에서는 진탕시간을 8시간으로 결정하였다.

유기물 함량이 상이한 두 토양에서의 흡착실험을 한 결과는 표 3 및 5와 같았다. 각각의 표에서 보는 바와 같이 첨가된 oxadiazon의 흡착된 양과 용액중의 양과의 비율을 나타내는 분배계수(distribution coefficient, Kd)가 유기물이 제거된 토양에서 3.01에서 5.59의 범위를 나타

Table 3. Adsorption characteristics of oxadiazon in soils

Soil		Initial concentration (mg/ l)				
		10	15	20	25	30
Soil I	x/m	35.04	51.79	70.13	87.31	99.04
	c	1.24	2.05	2.47	3.17	5.24
	kd	28.26	25.26	28.39	27.54	18.90
Soil II	x/m	32.12	50.04	66.28	79.40	91.88
	c	1.97	2.49	3.43	5.15	7.03
	kd	16.30	20.10	19.32	15.42	13.07

where, x/m = oxadiazon adsorbed($\mu\text{g/g}$)
 C = oxadiazon concentration in equilibrium solution (mg/ l)
 kd = (x/m)/C

Fig. 2. Dissipation pattern of oxadiazon in Soil II under laboratory condition.

흡착

Oxadiazon의 토양중 흡착 양상을 알기 위하여 Soil I 및 II 그리고 이들로부터 유기물이 제거된 토양에서 흡착시험을 하였다. 흡착평형농도에 이르는 진탕시간은 8시간 이후 평형농도에 도달하였으므로 본 실험에서는 진탕시간을 8시간으로 결정하였다.

유기물 함량이 상이한 두 토양에서의 흡착실험을 한 결과는 표 3 및 5와 같았다. 각각의 표에서 보는 바와 같이 첨가된 oxadiazon의 흡착된 양과 용액중의 양과의 비율을 나타내는 분배계수(distribution coefficient, Kd)가 유기물이 제거된 토양에서 3.01에서 5.59의 범위를 나타내는데 비해 유기물이 존재하는 토양에서는 13.07에서 28.39 정도를 나타내어 유기물을 함유한 토양에서 oxadiazon의 흡착율이 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 Kd값은 평형농도가 높을수록 낮아지는 경향을 나타내는데 반하여 유기물을 제거한 토양에서는 높아지는 경향을 나타내었다. 이는 H₂O₂를 이용하여 토양중 유기물을 제거하는 과정에서 점토광물의 성질이 다소 변화되어

나타난 결과로 생각되어지나 이에 관해서는 좀 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

이러한 oxadiazon의 흡착현상을 흡착평형농도와 흡착량과의 관계를 나타내는 흡착방정식 중에서 흡착제에 대한 피흡착제의 일정한 분배를 나타내는 Freundlich equation에 적용시킨 결과 흡착등온선의 절편(intercept)을 나타내는 k는 유기물을 제거한 Soil I 및 Soil II에서 각각 1.28 및 3.60으로 나타나는데 비해 유기물을 함유한 토양에서 각각 31.79 및 22.50으로 나타나 유기물을 함유한 토양에서 oxadiazon이 더욱 많이 흡착됨을 알 수 있었다.

표 4 및 표 6에서, non-linearity의 정도를 나타내는 1/n 값은 유기물을 제거한 Soil I 및 Soil II에서 1.60 및 1.02로 1이상으로 나타났으나, 유기물을 함유한 토양에서는 모두 0.76으로 1이하로 나타났다.

이러한 현상은 1/n값이 1이상이면 점토광물에 의하여 농약의 흡착이 좌우되고 1/n값이 1이하면 토양중의 유기물에 의하여 흡착이 좌우된다고 보고한 Hata 및 Nunoshige(1982)의 연구보고와 일치하는 것으로 나타났다. 이러한 흡착시험의 결과는 비이온성 농약인 phenoxyurea계 제초제, N-methylcarbamate계 및 살충제,

Table 5. Adsorption characteristics of oxadiazon in oxidized soils

Soil		Initial concentration (mg/ℓ)				
		10	15	20	25	30
Soil I	x/m	17.16	33.44	44.08	56.84	69.96
	c	5.71	6.64	8.98	10.79	12.51
	kd	3.01	5.04	4.91	5.27	5.59
Soil II	x/m	18.24	31.36	38.36	46.76	59.20
	c	5.44	7.16	10.41	13.31	15.20
	kd	3.35	4.38	3.68	3.51	3.89

where, x/m = oxadiazon adsorbed(μg/g).

C = oxadiazon concentration in equilibrium solution (mg/ℓ).

kd = (x/m)/C.

Table 6. Linear relationship and Freundlich adsorption isotherm constants for oxadiazon adsorbed to oxidized soils

Soil	Linear relationship	Freundlich	constant	Coefficient (r)
		k	1/n	
Soil I	Y = 1.6023 X + 0.2450	1.2776	1.6023	0.9598*
Soil II	Y = 1.0173 X + 1.2822	3.6046	1.0173	0.9731*

where, Y = ln x/m, X = ln C

*Significant at the 5% level.

다. 이러한 흡착시험의 결과는 비이온성 농약인 phenoxyurea계 제초제, N-methylcarbamate계 및 살충제, parathion 및 살균제 fluazinam등에서 유기물함량이 높은 토양에서 흡착량이 높게 나타난 결과와 유사하게 토양에 대한 oxadiazon의 흡착에 있어서도 유기물의 함량이 중요한 요인임을 보여 주었다(김과 홍, 1985; Wu 등, 1989; 허 등, 1997).

산화환원효소인 laccase를 첨가하였을 때 oxadiazon의 토양중 흡착에 미치는 영향을 알아 본 결과는 표 7과 같았다. 흡착반응시 효소의 첨가는 효소를 첨가하지 않은 반응 시험에 비해서 Soil I이 17.1% Soil II가 9.3% 씩 각각 증가하여 유기물이 많은 토양에서 흡착량이 더 증가하는 것으로 나타났다.

유기물을 제거한 토양에서는 각각 2.2% 및 2.1% 증가하였다. 효소를 첨가함으로써 인해 증가된 흡착량은 유기물량에 비례하여 증가하는 것으로 보아 유기물과 oxadiazon의 결합이 효소반응으로 영향을 받은 것으로 사료되며 이 효소는 유기물의 말단 관능기에서 전자를 탈취하여 불안정한 free radical과 quinone 공명체를 형성시켜 oxadiazon의 친전자성 공격으로 oxidative coupling이 일어나 oxadiazon의 결합이 증가된 것으로 사료된다.

탈착

Oxadiazon을 토양에 완전하게 흡착평형을 이루게 한 후 상징액을 제거하고 증류수 20 ml를 첨가하여 탈착시험을 행하였다. 용액 30 mg/l의 농도에서 시험한 각 토양에서 탈착시험을 하였을 때, 토양에 흡착된 oxadiazon의 탈착율은 유기물을 함유한 토양보다는 유기물을 제거한 토양에서 더욱 빠르게 나타났다. 2회에 걸친 탈착 시험에서 유기물을 함유하고 있는 Soil I 및 Soil II에서는 각각 51.1%와 58.5%로 나타났으나 유기물을 제거한 토양에서는 각각 88.3% 및 84.6%로 나타났다. 이는 유기물을 함유한 토양에 흡착된 oxadiazon의 흡착강도가 유기물을 제거한 토양에서 보다 높기 때문일 것으로 생각된다. Soil I 및 Soil II에서 oxadiazon의 흡·탈착양상은 履歷현상(hysteresis)을 나타내고 있는데 이는 결합 잔류물이 유기물을 함유한 토양에서 더욱 강하게 결합되며 또한 흡착량도 많기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다.

표 8은 Soil I 및 Soil II에 효소를 첨가하여 oxadiazon을 흡착시킨 토양과 효소를 첨가하지 않은 토양에서의 탈착율을 비교한 것이다. 두 토양에서의 탈착율은 효소를 처리한 구가 처리하지 않은 구에 비해 탈

Table 7. Effects of a laccase of *Myceliophthera thermophila* for adsorption of oxadiazon in soils

Soil	Amount adsorbed ($\mu\text{g/g}$)		% Increased
	Without enzyme	With enzyme	
Soil I	97.0	113.7	17.2
Oxidized soil I	68.0	69.9	2.2
Soil II	89.9	98.3	9.3
Oxidized soil II	57.2	58.4	2.1

Table 8. Desorption characteristics of oxadiazon adsorbed to soils with different conditions

Soil		Desorption (%)		
		1st extraction	2nd extraction	Total
Soil I	Fresh	29.3	21.8	51.1
	Oxidized	73.0	15.3	88.3
	Fresh + enzyme	28.1	21.7	50.3
	Oxidized + enzyme	71.2	16.8	88.0
Soil II	Fresh	40.3	18.2	58.5
	Oxidized	68.6	16.0	84.6
	Fresh + enzyme	24.7	22.6	47.3
	Oxidized + enzyme	70.9	13.2	84.1

착율이 낮았다. 이는 효소의 첨가로 인해 흡착량이 증가되었는데 이때의 증가된 흡착량은 결합력이 강해 2차 탈착후에도 떨어지지 않아 탈착율이 낮았던 것으로 추측된다. 유기물을 제거한 토양에서의 탈착율은 효소를 첨가한 구나 처리하지 않은 구에서 차이가 없었다. 이러한 결과들은 산화환원효소인 laccase에 의해 증가된 oxadiazon의 토양중 결합은 토양유기물과의 결합임을 나타내는 것으로 추측할 수 있다.

Table 9. Transformation of oxadiazon with humic monomer by a laccase of the *Myceliophthora thermophila*

Humic monomer	% Transformed
Alone	0.0
Syringic acid	0.0
Ferulic acid	3.5
Gallic acid	23.9
Protocatechuic acid	0.5
Salicylic acid	15.6
Pyrogallol	2.2
Caffeic acid	10.0
Catechol	20.1
Guaiacol	23.4
Hydroquinone	0.0
Vanillic acid	0.5
Syringaldehyde	5.5

Oxidative coupling 반응

Oxadiazon이 oxidative coupling을 촉매하는 산화환원효소의 일종인 laccase에 의해 토양유기물과 결합할 수 있는지를 알아보기 위해 다양한 humic monomer를 이용하여 반응성을 조사하였다.

Oxadiazon과 laccase만으로 반응을 시켰을 때 oxadiazon은 전혀 전환이 일어나지 않았으나 oxadiazon과 humic monomer를 같이 넣어주었을 때는 humic monomer의 종류에 따라서 다른 반응성을 나타내었다. 이러한 결과는 laccase가 하나의 수소와 전자를 기질로부터 떼어내는 데는 기질의 화학구조에 따라 달라질 수 있는데 기인한 것으로 보여지며 그 결과는 표 9과 같았다. Oxadiazon의 전환율은 catechol, guaiacol, gallic acid 등이 20~24%, caffeic acid, salicylic acid 등이 10~15%, syringaldehyde가

5.5% 그리고, hydroquinone, vanillic acid, syringic acid, ferulic acid, protocatechuic acid, pyrogallol 등에서는 반응성이 아주 낮거나 일어나지 않는 것으로 나타났다. 이러한 oxadiazon의 humic monomer들과의 반응성은 Bollag 등(1990)이 aniline 및 phenol성 화합물들과 humic monomer들과 반응성시험에서 humic monomer들은 oxidative catalysts에 의해 free radical을 생성하여 semiquinone 및 quinone의 공명체를 형성한 후 자신들끼리 중합되거나 또는 전자공여체를 가지는 화합물들과 중합된다고 한 내용으로 설명할 수 있다. Oxadiazon과 humic monomer와의 결합은 laccase에 의해 humic monomer들이 불안정한 free radical로 인한 semiquinone 및 quinone의 공명체를 형성하게 되면 oxadiazon의 친전자성 공격을 받아 결합되는 것으로 사료되나 정확한 결합기작이나 결합위치 등에 대해서는 반응산물을 분리하여 구조를 동정하여야 알 수 있을 것이다. Humic monomer 자체의 반응성에 비해 oxadiazon의 반응성이 떨어지는 것은 oxadiazon은 구조상 radical을 형성하지 못하여 free radical반응이 일어나지 않으며 methyl기 및 methoxy기 등의 다양한 잔기를 가져 입체장애가 존재하므로 반응부위에 친핵적 부가반응의 방해가 일어나 반응율이 저하된 것으로 추측된다. 따라서 여러가지 humic monomer 중 gallic acid와의 반응에서 최고 24% 정도의 전환율을 나타내었다.

토양 유기물은 그 구조가 매우 거대하며, 복잡하여 아직까지 정확한 구조가 알려지지 않고 있다. 그러나, 토양 유기물의 외곽은 많은 benzene ring과 hydroxyl기, carboxyl기 등의 functional group으로 이루어져 있고, 이러한 것들의 거대한 complex로 추정하고 있다. 위에서 제시한 humic monomer들은 토양유기물 부분 중에서 존재할 수 있는 거대 부식분자의 구성물질들이다. Bollag 등(1992)과 Tatsumi 등(1994)이 발표한 연구에 의하면 본 시험에 사용한 다양한 humic monomer들은 catalysts에 대한 선택성이 있어서 oxidative catalysts에 의해 기질과 반응하여 공유결합을 생성한다고 발표하였다. 따라서, 토양 중 oxadiazon은 유기물과 흡착하며 oxidative catalysts의 첨가에 의해 흡착량이 증가하였을 뿐만 아니라 토양 유기물의 model 물질인 humic monomer와 반응하였으므로 토양속에서 oxadiazon이 oxidative coupling에 의해 토양유기물과 결합할 수 있을 것으로 생각된다.

인용문헌

- Alexander, M. (1994) Biodegradation and bioremediation. pp.41~49, Academic press, U.S.A.
- Almendros, G. (1995) Sorptive interaction of pesticide in soils treated with modified humic acid. *European J. Soil Science* 46:287~301.
- Ambrosi, D., B. Kearney and J. A. Macchia (1977) Persistence and metabolism of oxadiazon in soils. *J. Agric. Food Chem.* 25:868~872.
- Bailey, G. W and J. L. White (1970) Factor influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soils. *Residue Rev.* 32:29~92.
- Bollag, J-M and W. B. Bollag (1990) A model for enzymatic binding of pollutants in the soil. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 39:147~157.
- Bollag, J-M and C. Myers (1992) Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances. *The Science of the Total Environment* 117/118:357~336.
- Bollag, J-M., C. Myers and R. D. Minard (1992) Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. *The Science of the Total Environment* 123/124:205~217.
- Carringer, R. D., J. B. Webber, T. J. Monaco (1975) Pesticide adsorption-desorption. *J. Agric. Food Chem.* 23:568~572.
- Clay, S. A., R. R. Allmaras, W. C. Koskinen and D. L. Wyse (1988) Desorption of atrazine and cyanazine from soil. *J. Environ. Qual.* 17:719~723.
- Erad, E., D. V. Rao and V. I. Stenberg (1965) The photoanilide rearrangement. *J. Org. Chem.* 30:3252~3254.
- Grosjean, E and D. Grosjean (1996) Carbonyl products of the gas phase reaction of ozone with symmetrical alkenes. *Environ. Sci. Technol.* 30:2036~2044.
- Haider, K. (1990) Evaluation of the binding mechanism of anilazine and its metabolites in soil organic matter. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 53:125~137.
- Hata, Y. and T. Nunoshige (1982) Adsorption and desorption of piperophos by soil. *J. Pesticide Sci.* 7:155~160.
- Kuwatsuka, D. S. and I. Yamamoto, (1997a) Relationships between soil properties and sorption behavior of the herbicide halosulfuron-methyl in selected Japanese soils. *J. Pesticide Sci.* 22:288~292.
- Kuwatsuka, D. S. and I. Yamamoto, (1997b) Degradation of the herbicide halosulfuron-methyl in two soils under different environment conditions. *J. Pesticide Sci.* 22:282~287.
- Kim, J-E., E. Fernandes and J-M. Bollag (1997) Enzymatic coupling of the herbicide bentazon with humus monomers and characterization of reaction products. *Environ. Sci. Technol.* 31:2392~2398.
- Kim, J-E., J-C. Wang and J-M. Bollag (1998) Interaction of reactive and inert chemicals in the presence of oxidoreductase : Reaction of the herbicide bentazon and its metabolites with humus monomers. *Biodegradation* 8:387~392.
- Knight, B. A. G and T. E. Tomlinson (1967) The interaction of paraquat with mineral soil. *J. Soil Sci.* 18:233~243.
- Koskinen, W. C and S. S. Harper (1990) Pesticides in the soil environment ; Processes, impacts, and modeling. *Soil Sci. Soci. America Inc., Pub., Madison Wisconsin U.S.A.* pp.51~77.
- Mingelgrin, V and Z. Gerstl (1983) Re-evaluation of partition as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soil. *J. Environ. Qual.* 12:1~11.
- Shindo, H. and P. M. Huang (1982) Role of Mn(IV) oxide in abiotic formation of humic substance in the environment. *Nature* 298:363~365.
- Shindo, H. and P. M. Huang (1984) Catalytic effect of manganese(IV), iron(III), aluminum, and silicon oxides on the formation of phenolic polymer. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:927~934.
- Takenama, M., S. Sakai, H. Nishida, S. Kimura and H. Hase (1991) Degradation and adsorption of a seed fungicide pefurazoate in paddy soil. *J. Pesticide Sci.* 16:631~639.

- acid, vanillic acid and protocatechuic acid. *Soil Biol, Biochem.* 26:735~741.
- Tomlin, C. D. S. (1997) *The Pesticide Manual*. pp.905~907, The British Crop Protection Council, U.K.
- Wu, T. C., Y. S. Wang and Y. L. Chen (1989) Movement, adsorption and desorption of the herbicides isouron in soil. *J. Pesticide Sci.* 14:437~442.
- 김장억, 홍종욱 (1985) *N*-methylcarbamate계 살충제의 토양중 흡착. *한국농화학회지* 28:124~130.
- 허원, 이석준, 김장억 (1997) 살균제 Fluazinam의 토양환경 중 흡·탈착, 용탈 및 분해양상. *한국농화학회지* 40:128~133.

Effects of soil organic matter and oxidoreductase on adsorption and desorption of herbicide oxadiazon in soils

Wan-Seok Lee and Jang-Eok Kim* (*Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea*)

Abstract : Dissipation, adsorption and desorption of oxadiazon were examined in two soils containing different amounts of soil organic matter. In addition, reactivity of oxadiazon with humic monomers was searched to clarify binding mechanism of oxadiazon to soil organic matter in the presence of a laccase of *Myceliophthora thermophila*. Half lives of oxadiazon were 38 days in Soil I and 45 days in Soil II. Freundlich constant, k values of fresh soils were higher than those of oxidized soils. Adsorption rates of oxadiazon were increased 17.1% in Soil I and 9.3% in Soil II in the presence of a laccase but no significant increase was observed in oxidized soils. Desorption rates of oxadiazon in fresh soils were lower than those in oxidized soils. Desorption rates of adsorbed oxadiazon in soils added with the enzyme were not changed in oxidized soils but decreased in fresh soils. The herbicide oxadiazon alone underwent no transformation by a laccase but in the presence of catechol, guaiacol and gallic acid as humic monomer, transformation rates of it were from 20% to 24%.

*Corresponding author (Fax : +82-53-953-7233, E-mail : jekim@kyungpook.ac.kr)