

돈분액비 및 가공돈분액비 처리에 따른 발토양과 논토양 중 살충제 Diazinon의 분해특성

이영주 · 박희원¹ · 문준관¹ · 최홍림¹ · 김정한^{1*}

호서대학교 안전성평가센터, ¹서울대학교 농생명공학부

(2010년 10월 3일 접수, 2010년 10월 12일 수리)

Degradation Characteristics of Insecticide Diazinon by Treatment of Raw Pig Slurry and Processed Pig Slurry in Upland and Paddy Soil

Young-Ju Lee, Hee-Won Park¹, Joon-Kwan Moon¹, Hong-Lim Choi¹ and Jeong-Han Kim^{1*}

Hoseo Toxicological Research Center, Asan 336-795, Korea, ¹Department of Agricultural Biotechnology, Seoul National University, 599 Gwanakno, Gwanak-gu, Seoul, 151-742, Korea

Abstract

Degradation characteristics of insecticide diazinon in upland and paddy soils under laboratory conditions were investigated to elucidate the effect of raw pig slurry (RPS) and processed pig slurry (PPS) treatment. Soil (20g) was treated with RPS and PPS by standard rate, double rate and triple rate before treating with diazinon (0.5mg/kg level) and incubating at (25±2°C) for 60 days. The half-lives of diazinon in the untreated upland and paddy soil were about 28 and 22 days respectively. The degradation rate of diazinon was faster by 5.0±1.2 days in the paddy soil than in the upland soil independent of fertilizer types. This result indicates that soil moisture content affects the half-life of diazinon probably by hydrolysis. Degradation of diazinon was faster in RPS treatment soil than in PPS treatment soil. The more amount of fertilizers were treated, the more rapidly diazinon degraded regardless of fertilizers and soil types. Based on the results obtained, degradation of diazinon in soil was definitely influenced by soil water contents and treatment of those fertilizers.

Key words Diazinon, degradation, upland & paddy soil, pig slurry, half-life

서 론

농작물의 재배에 있어 병해충과 잡초를 방제하기 위해 사용되는 농약은 살포시 많은 양이 토양에 도달하게 되는데, 일단 토양에 노출된 농약성분은 일차적으로 토양유기물 혹은 점토광물에 흡착되며 토양수분, 유기물함량, 양이온치환용량(CEC), 토양산도(pH) 점토광물의 조성 및 무기성분 등 토양의 다양한 물리화학적 성질과 미생물의 작용에 의해 분해 소실된다. 특히 미생물에 의한 농약의 분해에는 토

양수분과 토양유기물의 함량이 중요한 요인으로 알려져 있으며(김 등, 2003; 최 등, 1987; 정 등, 2004), 가축분 퇴비와 같은 유기질 비료의 시용이 토양 유기물함량 및 토양 물리화학적 특성에 영향을 미치는 것으로 보고된 바 있다(원 등, 1999).

가축분뇨는 오염 부하량이 높은 고농도 오염물질로 유출 시 수질 및 토양오염의 영향이 큰 반면에, 토양 물리성 개선 효과(CEC 향상, 토양 완충능 증대, 식물체 양분공급), 유용 미생물 활성증대, 유효인산 고정 억제 등의 효과를 가지며, 특히 작물의 생물에 필요한 성분인 질소, 인, 칼리 이외에도 칼슘, 마그네슘, 나트륨 등과 같은 미량원소도 포함하고 있어

*연락처 : Tel. +82-2-880-4644, Fax. +82-2-873-4415

E-mail: kjh2404@snu.ac.kr

적절하게 처리하면 자원으로서 가치가 매우 높다. 우리나라의 가축분뇨 발생량은 사육두수 증가에 따라 증가 추세에 있으며, 총 발생량은 4,932만톤('06)정도이며 이 중에서 돼지분뇨가 42.1%를 차지하고 있는 것으로 조사보고 된 바 있다. 돼지 분뇨 발생량의 14%가 해양배출 등의 방법을 이용하여 처리되고 있으나, 2012년부터 가축분뇨 해양투기가 전면 중단됨에 따라 가축분뇨 퇴비화의 효율화를 위한 방법의 개선이 필요한 상황이다(농촌진흥청, 2007; 원 등, 1999).

본 연구의 대상인 diazinon은 유기인계 살충제로서 주로 접촉 및 식독작용에 의하여 신경전달물질(acetylcholine)의 분해효소인 acetylcholinesterase의 활성을 저해함으로써 살충력을 발휘하며(Tomlin, C, 2006), 특히 우리나라에서 광범위하게 사용되고 있는 살충제(작물보호협회, 2007) 중 하나로, 인축에 대한 독성이 높은 편이나 토양 및 식물체내에서 비교적 신속하게 분해되므로 잔류성이 낮은 특성을 갖고 있다(정 등, 2004). Diazinon의 분해속도에 관여하는 환경요인(토양수분, pH, 토성 등)에 의한 영향은 이미 보고된 바 있으나, 아직까지 돈분액비 등 가축분뇨에 의한 영향에 대한 자료는 많지 않다.

본 연구에서는 밭토양 및 논토양 환경에서 돈분액비의 종류(가공돈분액비와 돈분액비)와 시비수준(무처리, 기준량, 2배, 3배)을 달리하여 처리하여 각 처리구에서의 diazinon 반감기를 산출하고 비교 검토함으로써, 토양 환경 및 액비의 시용이 diazinon의 분해에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

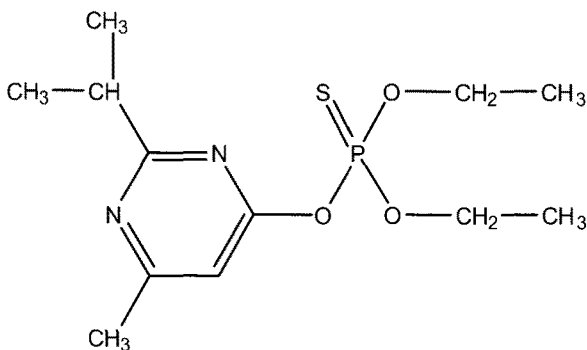


Fig. 1. Chemical structure of diazinon.

재료 및 방법

시약, 재료 및 기구

Diazinon[*O,O*-diethyl *O*-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl phosphorothioate; Fig. 1] 표준품(99.2%)은 Chem Service에서 구입하였고, acetone, dichloromethane은 HPLC 급을, sodium chloride, 무수 sodium sulfate는 GR급을 사용하였다. 감압농축기(R-114, Buchi, Switzerland)는 시료 추출액 농축 시 사용하였다.

공시 토양 및 액비

본 실험에 사용된 토양은 사질양토(밭토양) 및 사질식양토(논토양)로 경기도 수원시 서울대학교 농업생명과학대학 부속농장에서 채취하였으며, 채취한 토양은 음건하여 2 mm 체를 통과시켜 사용하였다(Table 1).

액비는 서울대학교 농업생명과학대학 부속 실험목장의 육성돈사에서 나오는 슬러리(slurry) 성상의 분뇨로서, 가공과정을 거치지 않은 원시료 그대로인 돈분액비(raw pig slurry; RPS) 및 혐기성소화조를 이용하여 혐기분해된 가공액비(processed pig slurry; PPS)를 사용하였으며 액비의 사용량은 액비 중 질소성분을 기준으로 결정하였다.

액비 및 약제처리

토양 600 g에 증류수를 이용하여 토양수분을 포장용수량의 60% 수준으로 조절한 다음 25±2°C 항온에서 일주일동안 전배양(preincubation)한 후, 각각의 토양에 RPS와 PPS를 기준량, 기준량의 2, 3배량 수준으로 처리하고, 모든 처리구가 0.5 mg kg⁻¹ 수준이 되도록 약제(diazinon)를 처리한 후 균일하게 혼합하였다(Table 2). 각 시험구마다 토양 20 g을 21개씩(7시기 × 3반복) 칭량하여 유리 시험관에 나누어 담고 논토양은 수심 1.5 cm 높이로 증류수를 채워 담수상태가 되도록 하였다. 시험관의 상부는 은박지를 덮어 25±2°C 항온실에서 정치 배양하였고, 배양 중 증발에 의해 소실된 수분은 7일 간격으로 증류수를 이용하여 보충하였다.

Table 1. Physical and chemical characteristics of the upland and paddy soil

Soil	Texture	Particle size distribution (g kg ⁻¹)			pH	Organic C (g kg ⁻¹)	Exchangeable K (cmol kg ⁻¹)
		sand	silt	clay			
Upland	Sandy loam	637.0	290.0	73.0	7.4	7.0	1.7
Paddy	Sandy clay loam	315.3	446.3	238.4	6.5	5.0	2.2

Tabel 2. Application amount of pesticide and fertilizer

Pesticide (Diazinon)	Fertilizer			
	type	Treated rate (mL / 600g soil)		
		Standard	Double	Triple
300 μg / 600 g soil (0.5 mg kg^{-1})	PPS	60	120	180
	RPS	80	160	240

GC 기기분석 조건

토양 중 diazinon의 분석은 flame thermionic detector (FTD)가 장착된 Shimadzu-2010 GC(Shimadzu, Japan)를 사용하였다(Table 3).

Diazinon 표준검량선 작성

Diazinon 표준용액은 diazinon 표준품을 1000 mg L^{-1} 이 되도록 조제한 후 0.05, 0.1, 1.0, 5.0 mg L^{-1} 의 농도가 되도록 acetone으로 희석시켜 조제하였고, 1 μL 씩 GC에 주입하여 표준검량선을 작성하였다.

토양 중 diazinon의 회수율

토양 시료 20 g에 각각 0.5 및 2.5 mg kg^{-1} 이 되도록 diazinon 표준용액을 처리한 다음 acetone 100 mL를 첨가하고 1시간 진탕 추출하였다. 진탕이 끝난 균질시료를 Whatman GF/A filter paper를 이용해 흡입여과한 후, 50 mL의 acetone으로 추가 세척하여 여액을 40°C 이하에서 감압농축기를 이용하여 농축하였다. 농축액에 포화 식염수 10 mL 및 증류수 90 mL를 첨가한 후 분액여두에 옮기고 dichloromethane 100 mL와 80 mL로 2회 액액분배하여 합하였다. Dichloromethane 층을 무수 sodium sulfate를 통과시켜 수분을 제거하고 40°C 이하에서 감압 농축한 다음, 잔사를 acetone 4 mL로 재용해하여 1 μL 를 GC에 주입하여 diazinon의 농도를 분석하였다.

토양 시료 채취 및 잔류 diazinon의 분석

농약 처리 후 2시간 이내(0일차), 3, 7, 14, 28, 42 및 60일 차에 각각의 시험관에 담겨진 토양시료 20 g을 채취하여 diazinon의 회수율 분석과 동일한 방법으로 분석하였다.

결과 및 고찰

토양 중 diazinon 분석법 확립

Diazinon의 표준검량선은 0.05 mg L^{-1} 에서 5 mg L^{-1} 까지 직선성을 보였으며 결정계수(R^2)가 0.999 이상이었다.

토양 중 diazinon의 회수율 시험은 농약 추출과정의 효율성을 조사하는 것으로 무처리 시료에 diazinon 표준용액을 첨가한 후 용매로 추출하여 회수되는 양을 측정하였다. 토양 시료 용액의 분석 크로마토그램에서 diazinon의 머무름 시간은 7.4분이었고, 발토양, 논토양 모두 증척되는 방해피크는 없었다(Fig. 2와 3).

회수율 시험결과 0.5 및 2.5 mg kg^{-1} 두 수준에서 각각 발토양은 110.7과 113.8%, 논토양은 96.5와 94.0%이었으며(Table 4), 이 결과는 농약의 등록시험기준과 방법에서 권고하는 70~120% 수준을 만족하였다(농촌진흥청·작물보호협회, 2007). 최소검출량(Minimum Detection Amount; MDA)은 분석 크로마토그램상에서 시그널 노이즈 비의 3배 이상을 나타내는 농약의 양을 말하며 baseline으로부터 peak를 인정할 수 있는 최소량이다. 검출한계(limit of detection; LOD)는 최소검출량, 시료량 및 분석조작중의 희석배율 등을 감안하

Tabel 3. GC operation conditions for the analysis of diazinon in soil

Instrument	Shimadzu-2010 (Japan)
Detector	Flame Thermionic Detector (FTD)
Column	DB-17 (0.25 mm I.D. \times 30 m, film thickness 0.25 μm , USA)
Temperature	Injector : 260°C Detector : 280°C Column oven : 120°C (20°C/min \uparrow) \rightarrow 280°C (2min)
Gas flow rate	carrier (N_2) : 1 mL/min
Injection volume	1 μL

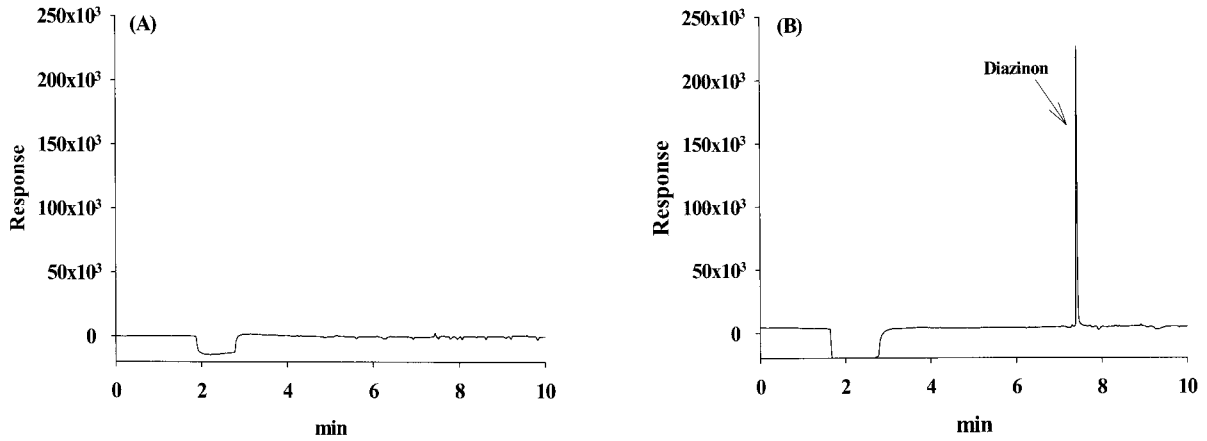


Fig. 2. GC chromatograms of upland soil extract. (A; Control, B; recovery at 2.5 mg kg⁻¹)

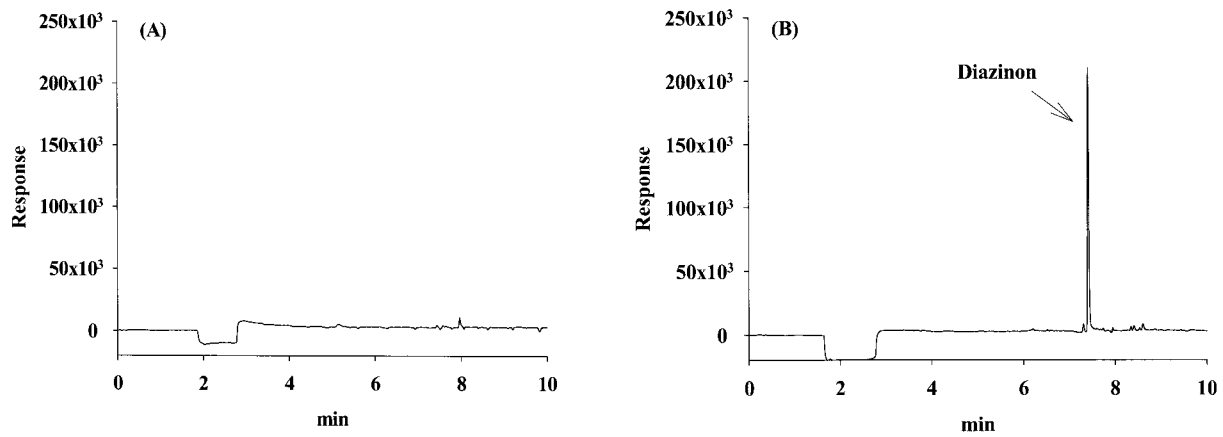


Fig. 3. GC chromatograms of paddy soil extract. (A; Control, B; recovery at 2.5 mg kg⁻¹)

Table 4. Recovery and MQL for diazinon in upland and paddy soils

Pesticide	Soil condition	Fortified level (mg kg ⁻¹)	Recovery (%)	LOD ^{a)} (mg kg ⁻¹)	MDA ^{b)} (ng)
Diazinon	Upland	0.5	110.7	0.01	0.05
		2.5	113.8		
	Paddy	0.5	96.5		
		2.5	94.0		

^{a)}LOD: Limit of Detection, ^{b)}MDA: Minimum Detection Amount

여 식 (1)에 의해 역산출한 수치로서 0.01 mg kg⁻¹이었다.

$$\text{LOD (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{최소검출량} \times \text{GC 주입전 시료용액량(mL)} \times \text{희석배수}}{[\text{GC 주입량}(\mu\text{L}) \times \text{시료량(g)}]} \quad (1)$$

토양 환경 차이에 따른 diazinon 잔류량 변화

본 연구에서는 논토양 및 밭토양 조건에서 액비의 종류 및 그 시비량을 조절하여 유기물 시용에 따른 diazinon의 잔류

량 변화를 살펴보았으며, 토양 중 diazinon의 잔류량 변화는 first order kinetic model을 사용하여 반감기를 구하여 비교 하였다(Fig. 4, Table 5).

토양수분이 포장용수량의 60% 수준인 밭토양과 수심 1.5 cm의 담수조건인 논토양 각각의 환경에서 diazinon의 잔류량을 살펴본 결과, 비료의 종류 및 시비량과 관계없이 diazinon이 논토양에서 약 5.2 ± 1.2 일정도 빠르게 분해되는 것을 확인하였다. 액비를 처리하지 않은 밭토양, 논토양의 유기물함

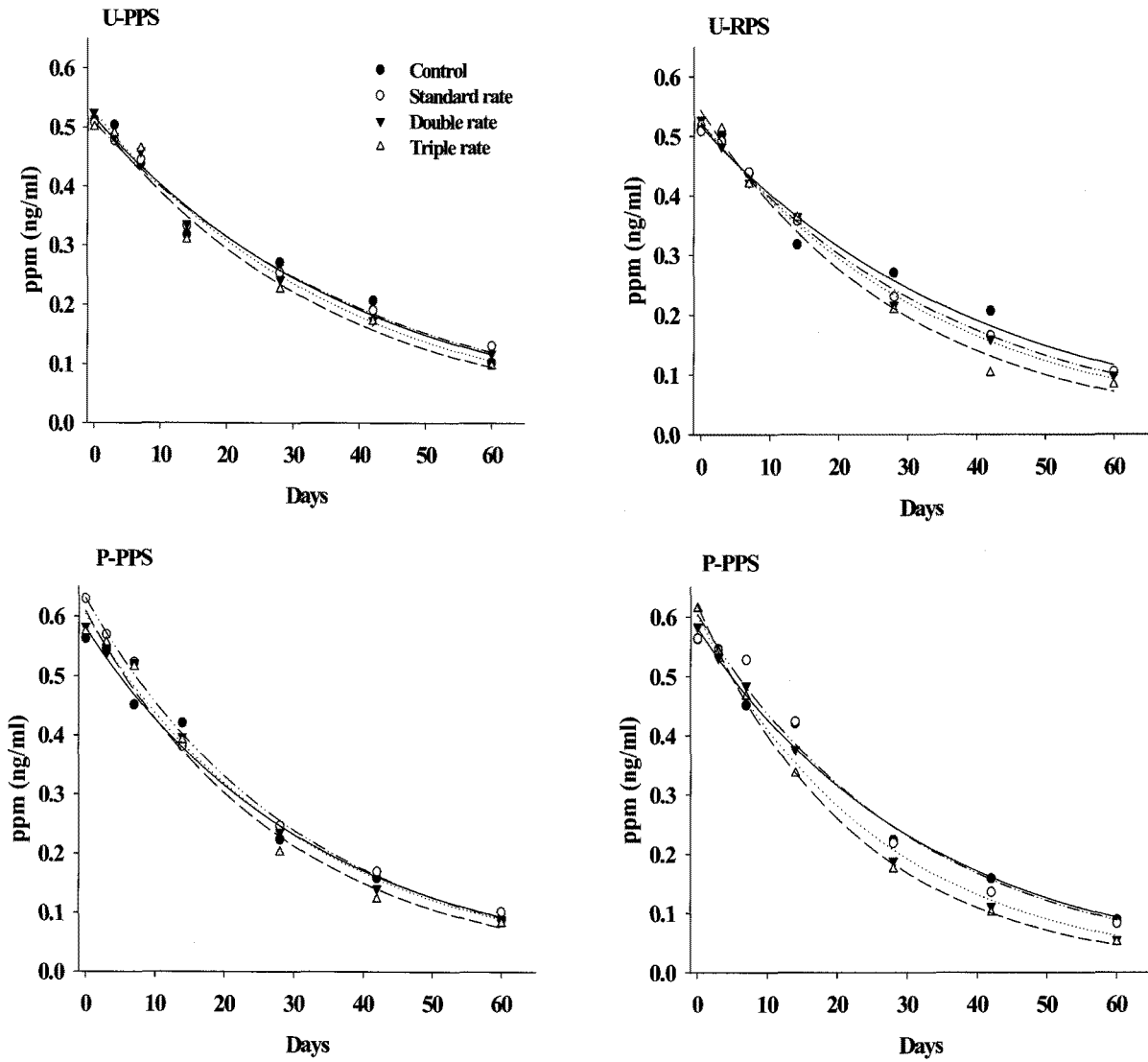


Fig. 4. Dissipation curve of diazinon in upland and paddy soil by treatment of different type and application rate of fertilizer (U; Upland soil, P; Paddy soil, PPS; Processed pig slurry, RPS; Raw pig slurry).

Table 5. Half-lives of diazinon under different type of fertilizer

Soil condition	Application rate	Half-lives of diazinon		
		NA	PPS	RPS
Upland	Standard		28.8	25.3
	Double	27.9	25.9	23.9
	Triple		24.4	20.5
Paddy	Standard		21.5	21.6
	Double	22.1	21.7	18.2
	Triple		19.8	16.0

량은 각각 7.0 g kg⁻¹, 5.0 g kg⁻¹로 큰 차이를 보이지 않았으나(Table 1), 밭토양보다 담수조건인 논토양에서 빠르게 분해된 것으로 나타나, 비록 동일한 물리화학성의 토양은 아니

지만, diazinon이 토양 수분에 의한 가수분해 영향을 받은 것으로 보인다. Cyflutrin, mefenacet 등 대부분의 농약들이 diazinon과 마찬가지로 토양 수분 함량이 높을수록 그 분해

속도가 증가하며, 이는 농약을 기질로 이용하는 토양 미생물의 활성 증대에 의한 것으로 보고되어 있다(김 등, 2003; 최 등 1992; 한 등, 2000). 또한 diazinon은 알칼리 조건보다 산 조건에서 가수분해가 잘 되는 것으로 알려져 있는데(Tomlin. C, 2006), 본 실험에 이용된 발토양, 논토양의 pH는 각각 7.4와 6.5로 발토양보다 논토양의 낮은 pH가 diazinon의 분해속도에 일부 영향을 미친 것으로 보인다. 이러한 결과는 diazinon의 가수분해에 대한 앞선 다른 연구 결과와 일치하는 경향이 있었다(Ku 등, 1997; 박 등, 1998).

액비 종류 및 시비량에 따른 diazinon 잔류량 변화

토양 유기물은 농약의 토양 흡착 및 농약 분해에 큰 영향을 미치는 것으로 일반적으로 유기물 함량이 많은 토양은 미생물의 활성에 중요한 역할을 하여 농약의 분해를 촉진시키며(김 등, 2003; 정 등, 2004), 원 등(1999, 2004)의 연구에서 돈분퇴비의 시용이 토양효소의 활성 및 미생물 biomass를 증가시킨다고 보고한 바 있다. 본 연구에서 diazinon은 논토양의 모든 액비처리구에서 무처리구보다 빠른 분해속도를 보였으며, 발토양에서도 역시 가공돈분액비(PPS)의 기준량 처리구를 제외한 모든 액비 처리구에서 무처리구보다 빠르게 분해되었고, 토양조건(발토양, 논토양)과 상관없이 PPS에 비하여 돈분액비(RPS) 처리구에서 반감기 감소 효과가 더 큰 것으로 나타났다. 액비를 처리하지 않은 발토양과 논토양에서의 diazinon 반감기는 각각 28, 22일 정도로 나타났다. PPS 및 RPS 처리에 따른 무처리구와의 반감기 차이를 살펴보면 발토양에서의 차이가 논토양에서의 차이에 비하여 약 1.6±0.4일 정도 크게 나타나 발토양에의 액비처리가 diazinon의 분해에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 액비의 시비량이 높아짐에 따라 diazinon의 분해속도가 빨라졌으며 그 효과는 PPS 보다 RPS 처리시에 더 크게 나타났다. 따라서 토양 중 유기물의 증가가 diazinon의 분해에 영향을 미친 것으로 판단되며 발토양의 경우 액비의 처리에 의한 수분 증가도 어느 정도 영향을 미친 것으로 사료된다.

결 론

토양 배양기간(60일) 중의 살충제 diazinon은 발토양에서 74.5%~87.5%, 논토양에서는 83.9%~91.0% 정도의 분해율을 보였다. 토양의 종류와 상관없이 액비 무처리구에 비하여 액비처리구에서 diazinon의 분해가 빨리 일어났으며, 가공돈분액비(PPS)보다 돈분액비(RPS)에서 더욱 빠른 분해율

을 보였다. 또한 시비량이 많아질수록 그 분해가 더 빠르게 나타나 유기물의 함량이 diazinon의 분해에 영향을 미치는 것으로 보인다. 또한 액비의 종류와 상관없이 약 5.0±1.2일의 반감기차이로 발토양보다 담수상태인 논토양에서 더 빠른 분해율을 보여 diazinon의 분해가 토양수분 및 pH에 의한 영향을 받은 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 “차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)”으로 지원받은 과제입니다.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

최종우, 이규승 (1987) 담수토양중(澁水土壤中) Diazinon과 Dursba의 분해에 관하여, *한국환경농학회지* 6(2):12~21.

최종우, 류종국, 신동린, 이규승 (1992) 새로운 Diazinon 입제의 제조 및 담수토양중의 잔류특성에 관하여, *한국환경농학회지* 11(1):1~8.

한성수, 임방현, 임요섭, 최용화 (2000) 포장과 실내실험에서 살충제 Cyfluthrin의 토양 중 반감기 차이에 미치는 환경요인 규명, *한국농화학회지* 43(4):291~297.

김성민, 조일규, 경기성, 이재구 (2003) 제초제 Mefenacet의 토양 중 분해에 미치는 토양유기물과 토양수분에 의한 영향, *한국농약과학회지* 7(3):182~187.

박병준, 최주현, 이병무, 임진재, 김찬섭, 박경훈 (1998) 몇가지 수중 환경요인에 의한 iprobenfos, isoprothilane 및 diazinon의 분해속도, *한국농약과학회지* 2(2):39~44.

Tomlin. C (2006) *The pesticide manual: A world compendium (14th edition)*. pp. 110.

원향연, 권장식, 서장선, 최우영 (1999) 돈분퇴비의 시용이 배추재배지 토양의 미생물상 및 화학성에 미치는 영향, *한국토양비료학회지* 32(1):76~83.

원향연, 권장식, 신용광, 김승환, 서장선, 최우영 (2004) 돈분퇴비의 시용이 토양의 미생물체량 및 효소활성에 미치는 영향, *한국토양비료학회지* 37(2):109~115.

YOUNG KU, J.L. CHANG and S.C. Cheng (1997) Effect of Solution pH on the Hydrolysis and Photolysis of Diazinon in Aqueous Solution. *Water, Air, and Soil Pollution* 108:445~456.

농촌진흥청 (2007) 가축분뇨 자원화기술 연구성과.

농촌진흥청·작물보호협회 (2007) 농약등록·시험담당자 교육교재, pp. 225~233.

정영호, 김정익, 김정환, 이영득, 임치환, 허장현 (2004) 최신 농약학. pp. 269~271.

한국작물보호협회 (2007) 농약사용지침서 2007, pp. 348~349.

돈분액비 및 가공돈분액비 처리에 따른 발토양과 논토양 중 살충제 Diazinon의 분해특성

이영주 · 박희원¹ · 문준관¹ · 최홍림¹ · 김정한^{1*}

호서대학교 안전성평가센터, ¹서울대학교 농생명공학부

요 약 살충제 diazinon의 토양 중 가축분뇨 및 그 시비량에 따른 분해특성을 알아보고자 발토양과 논토양 20 g에 돈분액비(RPS; raw pig slurry)와 가공돈분액비(PPS; processed pig slurry)를 기준량, 2배량 및 3배량 수준으로 가한 후 diazinon 0.5mg/kg을 처리하고 60일 동안 항온배양(25±2°C, 암조건)하면서 시간경과에 따른 농약의 분해양상 및 반감기를 조사하였다. 액비를 처리하지 않은 발토양과 논토양에서의 diazinon 반감기는 각각 28, 22일 정도로 나타났다. Diazinon은 액비의 종류와 상관없이 발토양보다 논토양에서 약 5.0±1.2일 가량 짧은 반감기를 보여 논토양에서 가수분해에 의한 분해도 일어남을 유추할 수 있었다. 발토양, 논토양 모두 PPS 처리구보다 RPS 처리구에서 diazinon이 더욱 빠르게 분해되었으며, 비료의 시비량이 많을수록 그 분해가 빠르게 나타나 더 짧은 반감기를 보였다. 이러한 결과는 토양수분함량 및 액비의 처리에 의한 유기물함량 변화가 diazinon의 분해에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

색인어 Diazinon, 발토양, 논토양, 토양반감기, 돈분액비
