

土壤 중 Phenolic compounds의 動態

吉 奉 燮

원광대학교 과학교육과

1. 序論

大部分의 耕作 土壤 中에는 어린 植物의 生長을 抑制하는 phenolic acids가 들어 있다(Wang *et al.*, 1967; 1980). p-Hydroxybenzoic, p-coumaric, vanillic acid가 土壤 中에 흔히 있고 이들은 量的인 面에 있어서도 ferulic acid나 syringic acid 보다는 더 많이 있다. Phenolic acid를 土壤에 加한 후 NaOH 溶液으로 抽出해 보면 定量的인 회복을 확인하기 어렵고 ferulic acid와 syringic acid는 쉽게 消失되어 버린다. 이러한 現象은 phenolic acid가 土壤 속에서 固定 또는 吸着되었다고 할 수 있다.

또 脂肪酸을 土壤에 加하면 phenolic acid의 含量이 增加된다. 그 이유는 土壤속 humic substances의 分解를 촉진시키고 결국 phenolic acids가 만들어 지기 때문이다(Wang *et al.*, 1967b).

Lignin같은 物質로부터 만들어진 유리 phenolic acids는 土壤속에 들어간 후 여러가지 過程, 예컨대 微生物에 의한 分解와 重合, 土壤粒子와의 化學反應, 吸着, 植物體內로 吸收, 地下水에 의한 洗脫 등을 거쳐서 變하게 되는데 그 中에서도 吸着過程은 土壤 中 phenolic substances의 운명과 行동을 결정하는 重要한 要因이 된다(Shindo and Kuwatsuka, 1975).

植物體가 土壤 中에서 썩으면 phenolic 化合物이 되고 그로부터 humic acid가 된다.

本稿에서는 밧짚이 土壤 中에서 썩을 때 이루어지는 phenolic compounds의

합성과 分解를 몇 가지 條件에서 考察하여 그 動態를 살펴보고자 한다.

2. 木質의 腐敗와 phenolic substances

木質이 木에서 썩는 初期段階에서 빨리 分解되고 시간이 지남에 따라 새로운 物質로 變해 버린다. 이러한 반응은 氣溫이 높을 때, 湿度가 높을 때 더 빠르게 進行된다. p-Hydroxybenzoic acid는 增加하고 p-coumaric acid는 量이 減少되며, vanillic acid 와 ferulic acid는 서로 비슷한 量을 유지한다. 量的으로 增加되는 phenolics는 lignin같은 物質로부터 만들어지며, aromatic substances는 菌類에 의하여 變化되고 또 유기물질, 예컨대 전분과 澱粉소가 많이 分解되면 phenolic compounds 生成에 관계가 된다(Myskow and Morrison, 1964).

植物體가 腐敗하는 過程에서 主要한 phenolic acid의 分解徑路는 다음과 같다(Shindo and Kuwatsuka, 1975). p-Coumaric acid 는 p-methoxycinnamic acid와 可逆적으로 빠르게 바뀌다가, 그 후 서서히 p-hydroxybenzoic acid로 된다. p-hydroxybenzoic acid는 빠르게 protocatechuic acid로 變하는데 이것은 微生物에 의하여 β -carboxymuconic acid로 된 다음 TCA cycle에 들어 간다. Ferulic acid는 빨리 可逆적으로 3,4-dimethoxycinnamic acid가 되었다가 서서히 vanillic acid로 變한다. Vanillic acid는 빠르게 分解되어 버린다. 그러므로 이들 p-coumaric, ferulic, p-hydroxybenzoic, vanillic acid는 植物體로 부터 衍유되어 만들어진 重要한 phenolics들인데 이들은 植物이 腐敗하는 동안에 빠른 速度로 變해 버리기 때문에 그들의 毒性은 짧은 기간 동안만 作用하게 된다.

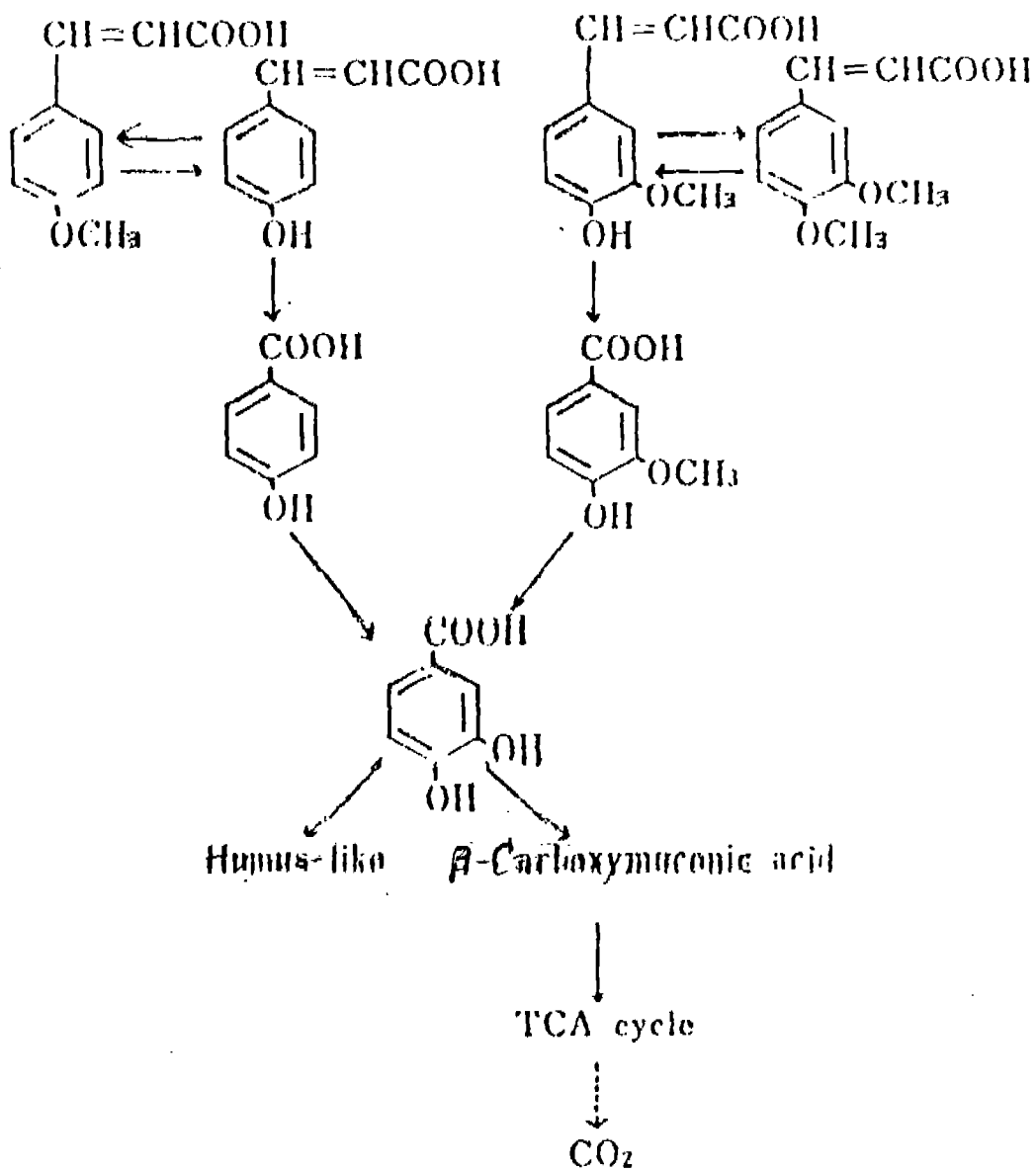


Fig. 1. Possible degradation pathway of phenolic acids in the decaying process of plants.

3. 土壤중 phenolic acids의 吸着과 變動

유기물의 含量이 가장 많은 土壤은 humus-allophanic soil이고 그 다음은 酸性白土 (montmorillonitic soil), 셋 중에 가장 낮은 것은 고령토(kaolinic soil)이다. 그런데 耕作土의 humus-allophanic soil이 phenolic acid를 가장 많이 吸着하고 있다. 酸性白土와 고령토는 서로 비슷한 정도이다. 또한 protocatechuic acid는 보통 土壤에서 다른 phenolic acids보다 吸着도가 높다. 일반적으로 吸着程度의 順으로 보면 protocatechuic acid > p-coumaric acid > p-hydroxybenzoic acid > α -resorcylic acid > ferulic acid > vanillic acid의 順이다. 그런데 p-coumaric acid가 p-hydroxybenzoic acid보다, 또 ferulic acid가 vanillic acid보다 土壤에 더 많이 吸着된다는 것은 benzene고리의 間側鎖가 吸着에 도움을 주기 때문이다. 그리고 benzene고리에 methoxy 基에 hydroxy 基이 있는 ferulic acid와 vanillic acid는 이 두 가지 基이 없는 p-coumaric acid와 p-hydroxybenzoic acid보다 덜 吸着된다. protocatechuic acid는 α -resorcylic acid보다 더 많이 吸着되는데 이것은 hydroxy 基 때문이다. 또 protocatechuic acid의 catechol 一部分이 土壤에 쉽게 붙는다. 즉, pyrocatechol은 錯化合物로 알려져 있다.

表土에서는 humus-allophanic soil이, 表土 밑의 土壤에서는 allophanic soil이 고령토나 酸性白土보다 phenolic acid를 더 많이 吸着하고 있다. 이 사실은 粘土의 무기질조성이 phenolic acid의 吸着과 관계가 깊다는 것을 뜻하나 耕作土壤에서 粘土의 含量과 phenolic acid의 吸着과는 별 관계가 없다. 그것은 粘土에 있는 흡착부위에는 여러가지 유기물질로 점거되어 있기 때문이다. 그러나 耕作土壤에서는 粘土가 새로 첨가되는 phenolic acid의 吸着에 도움이 되고 있다(Shindo and Kuwatsuka, 1976).

p-Coumaric acid는 土壤으로 부터 쉽게 녹아나오고 또 土壤微生物에 의하여

빨리 分解되어 버린다(Kusano and Ogawa, 1974). 그래서 p-coumaric acid의 毒性은 短期間內에 消失된다. 그리고 protocatechuic acid와 같은 dihydroxy phenyl 化合物은 humic acid의 分解產物이 있는 곳에서 $KMnO_4$ 와 酸化的으로 Na-Hg와 還元的으로 作用한다(Matsuda and Schnitzer, 1972; Matsui and Kumada, 1970). Phenolic substances는 土壤內에서 금속이온의 下向運動을 促進시키고 土壤發達에 기여한다고 알려져 있다(Coulson *et al.*, 1960; Davies, 1971).

0.5N NaOH 150ml를 가하여 60분간 진탕한 결과 여러가지 phenolic acid와 humic acid의 회복을 측정할 수 있었다. 土壤에 인공적으로 가한 개개의 phenolic acid의 회복율은 벧짚에 이들을 가했던 phenolic acid와 비슷했다(Kuwatsuka and Shindo, 1973). 벧짚 섞은 흙을 호기적 상태인 습한 조건과 혐기적인 물에 담그면 호기적인 경우에 phenolic substances는 더 빨리 減少한다. 이러한 처리를 했던 初期와 물에 담근 상태에서는 phenolic substances가 느리게 변한다. 그러나 pH에 대한 관계는 별로 차이가 나타나지 않는다. 알카리 용해성 phenolic substances의 分解速度는 pH값보다는 산화환원 조건에 따라 달라진다.

몇 가지 重要的한 phenolic acid의 종류별 動態는 p-coumaric acid와 ferulic acid는 밭, 논, 벼, 보리, 밀짚의 줄기, 뿌리, 잎 등에서 조사한 바에 의하면 다른 種類 보다 많이 存在하였다(Kusano and Ogawa, 1974). 이들외에 vanillic acid와 p-hydroxybenzoic acid 등이 여러가지 種類의 土壤속에서 흔히 있는 phenolic acid로 조사되었다(Wang *et al.*, 1971; Guenzi and McCalla, 1966). 건조 土壤에서 검출한 이들 phenolic acid의 총량은 5ppm(Wang *et al.*, 1971), 20ppm(Guenzi and McCalla, 1966) 그리고 논흙에서는 55ppm(Shindo and Kuwatsuka, 1977)이었다.

한편 fulvic acid 내의 phenolic substances는 humic acid로 바뀌어지는 過程

에서 重合이 일어나고 이때에 phenolics는 quinone 등을 형성하여 버린다. 결국 fulvic acid 내의 phenolic substances는 phenolic acid가 되고 그 다음에 aliphatic acid로 변하므로 최종적으로는 CO₂로 分解되어 버린다.

논과 삼림토양에 分布되어 있는 phenolic compounds에는 p-coumaric acid (4-hydroxycinnamic acid), ferulic acid(4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid), vanillic acid (4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid), p-hydroxybenzoic acid (4-hydroxybenzoic acid), syringic acid(3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzoic acid), salicylic acid(2-hydroxybenzoic acid), protocatechuic acid(3,4-dihydroxybenzoic acid) 등이 있다(Shindo and Kuwatsuka, 1978). Gallic, caffeic, sinapic acid는 벅짚에는 검출되었으나 논흙에서는 나오지 않았다. 그 이유는 빠른 速度로 分解되어 버리기 때문이다(Shindo and Kuwatsuka, 1978).

p-Coumaric, vanillic, p-hydroxybenzoic acid는 水耕栽培時 100ppm이상의 농도에서 벅묘의 生長이 抑制되었다(Oshio *et al.*, 1971). 그러나 논흙에 들어 있는 phenolic acids의 농도를 조사해 본 결과로는 그 양이 벅의 生長을 抑制할 만큼은 못되었었다(Shindo and Kuwatsuka, 1978).

그리고 p-hydroxybenzoic, vanillic, syringic, p-coumaric, ferulic acid의 농도는 탄소원이 많고 pH가 높은 土壤에서 높았다. 이것은 이들 phenolic acids의 많은 양이 유기물이 많은 土壤에 吸着되기 때문이다(Shindo and Kuwatsuka, 1976).

삼림토양에 들어 있는 phenolic acid의 농도는 다양하지만, 토양형, 식생, 토양의 색에 관계없이 논흙에서 발견된 것과 동일한 phenolic acid가 검출되었다.

보통 土壤에는 土壤의 깊이가 깊어짐에 따라서 phenolic acid의 농도는 減少하나, 탄소함량이 높은 곳에서는 土壤의 깊이가 깊어짐에 따라 一定한 범위

내에서는 phenolic acids의 양이 增加되었다. 이 사실은 phenolic acid가 일반적으로 humic substances보다 쉽게 土壤 밑쪽으로 내려간다는 뜻이다.

삼림토양에는 유기물함량에 대한 phenolic acid의 개별 양은 0.08%(평균 0.02%)이하였고 총량은 0.43%(평균 0.12%)이하로 存在하였다.

발효에는 논이나 삼림토양에서처럼 p-coumaric acid, ferulic acid, p-hydroxybenzoic acid, vanillic acid, syringic acid, protocatechuic acid, salicylic acid 등이 들어 있었다. 그러나 gallic acid, caffeic acid, sinapic acid, 그리고 flavonoid의 分解産物인 phloroglucinol과 resorcinol은 검출되지 않았는데 이들은 分解가 빨리 되어졌을 것이다. 발효에 들어 있는 각 phenolic acid의 양은 p-coumaric acid > ferulic acid ≃ salicylic acid > p-hydroxybenzoic acid > vanillic acid > syringic acid > protocatechuic acid의 순이었다(Shindo and Kuwatsuka, 1979).

4. 要約

土壤內 phenolic substances의 存在는 植物體로 부터 浸出되었거나 植物體가 썩는 過程에서 만들어졌거나, 土壤中 微生物에 의하여 만들어진 것이다. 따라서 土壤中 phenolic substances의 種類와 量은 植生과 土壤環境에 따라서 크게 달라진다.

벼짚이 논에서 썩는 경우를 통해서 보면 논에 있는 phenolic acids는 주로 lignin이 分解되어서 생긴다. 이때 氣溫이 높고 물에 잠길만큼 수분이 충분하면 그렇지 못한 경우보다 훨씬 빠르게 過程이 진행된다. 또 p-hydroxybenzoic acid는 增加하고 p-coumaric acid는 量이 줄어드나 vanillic acid와 ferulic acid는 서로 비슷한 양을 유지한다. 이들의 分解는 一定한 徑路를

거친다.

Phenolic acids와 土壤粒子的 吸着關係를 보면 酸性白土나 高령토보다 humus-allophanic soil에서 훨씬 많은 양의 phenolic acids가 吸着된다.

Phenolic compounds의 動態에서 비교적 많이 存在하나 쉽게 分解되므로 그 毒性은 짧은 기간에 限한다. 논, 밭, 삼림의 土壤에 들어있는 phenolic acid의 種類는 비슷한데 그 量과 動態는 여러가지로 다르다.

5. 참고문헌

- Coulson, C. B., R.I. Davies and D.A. Lewis. (1960). Polyphenols in plant, humus, and soil (II). J. Soil Sci., 11:30-44.
- Davies, R.I. (1971). Relation of polyphenols to decomposition of organic matter and to pedogenetic processes. Soil Sci., 111:80-85.
- Guenzi, W.D. and T.M. McCalla. (1966). Phytotoxic substances extracted from soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 30:214-216.
- Kusano, S. and K. Ogawa. (1974). Phenolic acids in crops and their phytotoxicity. J. Sci. Soil Manure., 45:29-36.
- Kuwatsuka, S. and H. Shindo. (1973). Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants (I). Soil Sci. Plant Nutr., 19:219-227.
- Matsuda, K. and M. Schnitzer. (1972). The permanganate oxidation of humic acids extracted from acid soils. Soil Sci., 114:185-193.
- Matsui, Y. and K. Kumada. (1970). Reductive cleavage of humic acid with Na-Hg. Meet. Soc. Soil Manure, Fkui, Japan, Chubu Branch.
- Myskow, W. and R.L. Morrison. (1964). Decomposition of leguminous plant roots in sand. J. Sci. Food Agric., 15:162-168.
- Oshio, H., K. Ishizuka and S. Mitsui. (1971). Inhibitory effects of coumarine on rice seed germination and seedling growth in relation to the respiration. J. Sci. Soil Manure, Japan., 2:345-348.
- Shindo, H. and S. Kuwatsuka. (1975). Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants (II). Soil Sci. Plant Nutr.,

21:215-225.

- Shindo, H. and S. Kuwatsuka. (1975). Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants (III). *Soil Sci. Plant Nutr.*, 21:227-238.
- Shindo, H. and S. Kuwatsuka. (1976). Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants (IV). *Soil Sci. Plant Nutr.*, 22: 23-33.
- Shindo, H. and S. Kuwatsuka. (1977). Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants (V). *Soil Sci. Plant Nutr.*, 23:185-193.
- Shindo, H. and S. Kuwatsuka. (1977). Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants (VI). *Soil Sci. Plant Nutr.*, 23:319-332.
- Shindo, H. and S. Kuwatsuka. (1978). The hydrolyzable phenolic components of rice straw lignin. *J. Sci. Soil Manure, Japan* .,49:165-166.
- Shindo, H. and S. Kuwatsuka. (1978). Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants (IX). *Soil Sci. Plant Nutr.*, 24:233-243.
- Shindo, H. and S. Kuwatsuka. (1979). Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants (X). *Soil Sci. Plant Nutr.*, 25:591-600.
- Wang, T.S.C., T.K. Yang and T.T. Chuang. (1967). Soil Phenolic acids as Plant growth inhibitors. *Soil Sci.*, 103:239-246.
- Wang, T.S.C., M.H. Kao and P.M. Huang. (1980). The effect of pH on the catalytic synthesis of humic substances by illite. *Soil Sci.*, 129:333-338.
- Wang, T.S.C., K.L. Yen, S.Y. Cheng and T.K. Yang. (1971). Behavior of soil Phenolic acids. U. S. National Committee for the International Biological program : Biochemical Interactions among Plants. National Academy of Sciences, Washington, D.C., pp. 113-120.