

Carbofuran의 殘留에 關한 研究

朴永大·琴昭勝·李奎承*·洪榮哲

農村振興廳 農業技術研究所·*濟州大學 農化學科
(1977년 2월 28일 수리)

Studies on the Residue of Carbofuran

Y.D. Park, S.S. Keum, K.S. Lee* and Y.C. Hong

(Institute of Agricultural Science, Office of Rural Development)

(*Dept. Agri. Chem., Jeju Natl. University)

(Received Feb, 28 1977)

SUMMARY

Analytical method of carbofuran (2,3-dihydro-2, 2-dimethyl-7-benzofuranyl methyl carbamate) residues and its persistence in rice seeds, rice seedlings, rice plants and soils were studied by gas-liquid chromatographic analysis using electron capture detector.

1. The effective column material for clean-up is Florisil (5% H₂O) + Alumina (4% H₂O) + absorbent mixture with rinsing the first 30ml of eluants to remove impurities in the column materials.
2. The method of applying an gelatin encapsulated carbofuran to the root zone of rice plant is the longest persistence in its residues.
3. By seed treatment, no carbofuran residues were detected in rice seeds and seedlings.
4. The amounts of carbofuran residues in rice seedlings is in proportion to the soaking time of rice seedlings in carbofuran solution rather than the concentration of the chemical.
5. Applying carbofuran by root zone has the higher and the longer residual effect than broadcast.
6. Persistence of carbofuran in the high clay content soil is longer than in the low clay content soil.
7. No carbofuran residue was detected in rough rice at harvesting time.

諸 言

Carbofuran(2,3-dihydro-2,3-dimethyl-7-benzofuranyl methyl Carbamate)은 侵透性⁽¹²⁾ 接觸毒性을 겸비한 acetyl cholineesterase 阻害 殺蟲劑로서 그의 適用範圍가 넓으며^{(5) (6)} 특히 옥수수의 根部加害 害蟲類⁽⁷⁾와 水稻의 멸구류및 매미충류의 防除에 效果가 크고^{(8) (9)} 우리나라에서도 1975年부

터 푸라틴*** 큐라델**등의 商品名으로 市販되고 있다.

本 藥劑의 經口毒性은 쥐, 개 및 닭의 경우 11 mg/kg⁽¹⁰⁾ 메추리의 경우 1.7mg/kg⁽¹¹⁾로서 大端히 높으나 經皮毒性은 10,200mg/kg로서 大端히 낮으므로 粒劑의 形態로 편리하게 使用되고 있다.

Carbofuran은 侵透性 藥劑이므로 土壤에 處理하면 根部를 通하여 植物體의 地上部位로 移行된다.

***慶北農藥(株) **韓國農藥(株)

Carbofuran은 植物體와 土壤中에서 3-hydroxy carbofuran(2,3-dihydro-3-hydroxy-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl methyl carbanate)와 3-keto carbofuran (2,3-dihydro-3-keto-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl methylcarbamate) 등의 代謝物로 쉽게 分解되어 지며⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 이들 物質은 또 植物體內의 成分과 結合하여 소위 Anlycone을 形成하기 때문에 殘留量分析이 比較的 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서 植物體의 殘留量을 定量하기 위하여는 여러가지의 分析方法이 研究되어 왔으며 一般적으로 弱酸에 의한 加水分解로 植物體와 結合하여 있는 殘留量을 끊어준 후⁽⁶⁾, 이를 溶媒로 抽出하여 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene으로 phenyl ether의 誘導體를 만들어 檢出하는 方法이⁽⁷⁾ 많이 利用되고 있다.

本 試驗에서는 水稻에 對한 carbofuran의 效果의인 使用方法和 藥劑의 處理方法에 따른 殘留農藥의 含有量을 調査키 爲하여 carbofuran의 殘留分析法, carbofuran溶液에 種子와 幼苗를 浸漬하였을 경우 種子와 幼苗중의 carbofuran의 殘留量 carbofuran을 土壤에 處理하였을 경우 水稻體와 土壤中的 carbofuran 殘留量을 調査 하였다.

材料 및 方法

(1) Carbofuran의 處理方法和 水稻體 중의 Carbofuran 殘留量

供試水稻品種은 八達을 利用 하였으며 Furadan[®] 3% 粒劑를 主成分 含量으로 2kg/10a의 比率도 水面處理와 根部處理 하였다. 根部處理는 gelatin, plastic 및 종이로 만든 capsule을 根部의 側方 2.5 cm 되는곳에 土深 2.5cm로 株當 1 capsule씩 處理하였으며 試料는 藥劑處理後 5, 20, 35일에 各 各 採取分析하였다.

(2) 種子 및 幼苗浸漬과 Carbofuran의 殘留量

供試品種은 振興을 利用 하였으며 移秧直前的 苗를 使用하였다. Furadan[®] 3% 粒劑를 100ml의 증류수에 各各 3.3g(1000ppm) 6.7g(2000ppm) 10g(3000ppm)을 녹여 여기에 幼苗를 6, 12, 24 및 36時間씩 浸漬시킨 後에 水洗하여 이를 分析試料로 하였다.

(3) 土性과 Carbofuran의 水稻體內 殘留量

供試土壤은 表1)과 같으며 振興을 供試品種으로 하였다.

水面處理는 $pof(1/2000 \cdot a)$ 에 水稻를 移秧하고

Table 1. Some characteristics of soils used in this experiment.

Soil series	Soil class	Clay contents	pH
Gyuam	silt clay	35.0%	5.6
Deockpyung	silt loam	20.5%	5.4
Gwanghwal	coarse silt	17.3%	7.2

一週後 Furadan[®] 3% 粒劑 0.6g을 根部處理는 gelatin Capsule (0.3g)을 利用하여 水稻 2株間의 根部土深 4cm 地點에 한 Capsule씩 處理하였다.

(4) 分析方法

1) 試藥

1-fluoro-2,4-dinitrobenzene (Eastman Kodak Co.製) · 再蒸溜(128°C)하여 1ml를 20ml의 acetone에 溶解시켜 使用.

Keeper Solution : 1% OV-101溶液

有機溶媒 : methylenechloride, hexane등은 再蒸溜하여 使用.

한편 Carbofuran과 代謝物의 標準品은 F.M.C. Co.(New York. U.S.A)에서 分讓받았다.

(2) Gas chromatograph

E.C.D.가 附着된 Tracor model 550 gas chromatograph를 使用하였으며 column充塡物은 3% OV-1을 Chromosorb W(80-100 mesh)에 피복시켜 使用하였다. 分析條件은 아래와 같다.

Column temperature : 225°C injection port temperature : 245°C, detection temperature : 265°C, Carrier gas (N₂) flow rate : 68ml/min.

(3) 抽出 및 精製

1) 0.05N HCl에 의한 加水分解

20g의 試料를 500ml의 flask에 넣고 200ml의 0.25N HCl과 10ml의 Hg₂Cl₂ 溶液을 加한 다음 加熱板에서 교반하면서 2時間 동안 空冷還流 시킨다. Buchner 濾斗에 Celite 545를 0.5cm 두께로 넣고 減壓濾過한 後 濾液은 冷凍器속에서 2時間동안 冷却한다.

2) 抽出

冷却된 濾液을 500ml의 分液濾斗에다 옮겨 50 ml의 methylene chloride로 3回 반복 抽出(이때 수용층과 溶媒層의 分離를 爲하여 10%의 sodium sulfate, 또는 少量의 無水 Na₂SO₄을 使用하면 效果의이다)하고 濾液은 모두 合하여 減壓濃縮裝置에서 乾燥시킨후 10ml의 hexane으로 녹여 옮긴다.

3) 精製

위의 hexane抽出物은 아래와 같은 方法으로 精

製用 column을 通過시켜 精製한다. 精製用 column 은 22mm(id)×400mm(length)의 유리 column에 glass wool을 채우고 그위에 absorbent mixture⁽¹⁸⁾ 6g, 酸性 alumina(水分含量 4%) 4g, 그리고 Florisil(水分含量 5%) 5g을 차례로 充填한 後 1cm의 두께로 無水 Na₂SO₄를 채운다.

이 精製用 column은 30ml의 hexane으로 미리 씻어내고 여기에 hexane에 溶解된 試料를 加하여 100ml의 hexane을 溶出溶媒로 使用 하였으며 初期 30ml의 溶出分은 버리고 나머지를 250ml의 환저 flask에 받아 2~3방울의 keeper solution을 加한 後, hexane층이 거의 乾燥될때까지 농축 시킨다.

4) 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene을 利用한 phenyl ether 誘導體의 形成

濃縮된 hexane층에 10ml의 0.5N KOH를 加하여 충분히 흔들어 준 後, 10ml의 5% Borax와 100ml의 蒸溜水, 0.5ml의 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene을 加하여 flask上端에 示氣冷却管을 附着시켜 加熱板 위에서 1時間 동안 80~100°C로 加溫한다. 이것을 250ml의 分液濾斗에 옮겨 10ml의 hexane으로 抽出한 後, 無水 Na₂SO₄로 完全히 乾燥시켜 gas chromatograph用 試料로 한다.

結果 및 考察

Carbofuran과 그 代謝物의 殘留分析方法은 一般의 所以 amine의 分析方法과 같이 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene을 利用하여 2,4-dinitrophenyl ether의 誘導體를 形成하여 E.C.C.로 檢出하는 方法이 많이 利用 되는데, 이 方法은 試藥 自體에서 緣由되는 各種 妨害物質의 檢出로 因하여 定量分析에 많은 問題點이 있다고 알려져 있다.⁽¹⁹⁾

植物體內的 成分이 gas chromatogram上的 妨害現象을 增加시키므로 이와같은 植物體 成分中的 不純物을 除去하기 爲해서 florisil, alumina, Nuchar-Attacly⁽²⁰⁾나 Nuchar-Attalay-Silica Gel⁽¹⁸⁾ 또는 Silica Gel-Al₂O₃⁽²¹⁾ 등을 精製用 column의 充填物로 使用한 精製方法이 소개 되었다.

따라서 本 實驗에서도 不純物을 除去하기 爲하여 溶出液을 20ml씩 分劃溶出하는 方法과 ④ Silica Gel Alumina, ⑤ Florisil(水分含量 5%)+Alumina(水分含量 4%) ⑥ Florisil(水分含量 5%)+Alumina(水分含量 4%)+absorbent mixture⁽¹⁸⁾의 3가지 充填物을 使用하여 比較 實驗하였으며, 結果는 다음 表와 같다.

Table 2. Recoveries of carbofuran and 3-keto carbofuran with three different column materials.

Spiking level		Recovery (%)		
		A	B	C
carbofuran	0.4ppm	64.7	59.8	67.6
3-keto carbofuran	0.4ppm	50.0	55.7	62.3
carbofuran	0.7ppm	62.0	60.2	68.3
3-keto carbofuran	0.7ppm	49.7	58.2	62.9

A : Silica Gel+Alumina
 B : Florisil(5% H_2O)+Alumina(4% H_2O)
 C : Florisil(5% H_2O)+Alumina(4% H_2O)+
 Absorbent mixture

表 2)에서 보는 바와 같이 모든 경우에 carbofuran을 處理한 경우가 3-ketocarbofuran에서 보다 높은 同收率을 나타 냈으며 C가 두物質에 比하여 가장 높은 回收率을 보여 주었다.

따라서 本 實驗에서는 C를 精製用 column으로 使用하였으며, 溶出液의 20ml 分劃에서는 第三分劃과 第四分劃 사이에서 carbofuran과 그 代謝物이 대부분 溶出되었으며 第二分劃에서는 少量이 溶出되었다. 따라서 第二分劃을 다시 10ml씩 나누어 實驗한 結果 처음 10ml의 分劃에서는 農藥成分을 檢出할 수 없었으므로 第一分劃과 合한 30ml는 流出시켜 버림으로서 植物體內的 gas chromatogram上的 妨害成分을 대부분 除去할 수 있었다. capsule材料에 따른 圃報條件에서 殘留農藥의 經時的 變化는 表3)과 같다.

Table 3. Carbofuran residues in and on rice plants growing on field conditions in accordance with different treatments.

Days after application	Residue Levels(ppm)			
	Broad-cast	Gelatine capsule	Plastic capsule	Paper capsule
5	0.3973	1.9810	0.5415	0.3810
20	0.0973	0.6955	0.3748	0.2256
35	t	t	t	t

t : trace

표3)에서 보는바와 같이 水面處理한 경우보다 capsule을 使用한 편이 水稻中에 많이 殘留되는 傾向을 보였다. (이때 plastic과 종이로 된 capsule은 한개의 capsule당 30~40개의 구멍을 핀으로 뚫어

使用 하였다. 또 galatin capsule의 境遇에 carbofuran이 가장 오래 殘留하고 있었으며, 이것은 gelatin capsule이 서서히 溶解되어 그 속에 담겨진 carbofuran역시 順次的으로 溶出되어 나오는 때문 이라고 생각된다.

한편 種子와 幼苗의 浸漬時間에 따른 效果를 調査한 結果, 種子에서는 浸漬時間의 差異에 관계없이 carbofuran의 殘留量을 檢定할수 없었으며 이는 生物檢定方法에 의한 carbofuran의 種子浸漬에 따른 藥効調査⁽²⁾ 結果와도 附合되는 것이었다.

浸漬時間에 따른 幼苗中의 carbofuran殘留量의 變化는 表4)와 같다.

Table 4. Carbofuran residues of rice plant seedlings on different soaking times and concentrations.

Soaking time(hours)	Concentration		
	1000ppm	2000ppm	3000ppm
6	0.103	0.173	0.239
12	0.286	0.331	0.337
24	0.375	0.662	0.623
36	0.882	0.837	0.859

표4)에서 볼때, 같은 濃度에서 幼苗의 浸漬時間이 길면 길수록 carbofuran의 水稻體內 浸透量은 현저히 增加 하였으나 浸漬 12時間 以後에는 濃度別로 큰 差異를 볼 수 없었고 36時間 以後에는 濃度에 關係없이 비슷한 水準을 보였다. 따라서 幼苗浸漬에 의한 水稻의 carbofuran 吸收는 carbofuran

의 濃度보다 浸漬時間에 比例한다고 볼 수 있으며, 幼苗 處理는 濃度를 길게 하는 것 보다 浸漬時間을 길게 하는것이 더 効果的이라 할수 있다.

水面 및 根部處理에 따른의 carbofuran 水稻體로의 吸收移行을 調査하기 위해 粘土含量과 pH가 서로 다른 土壤에 水稻를 pot栽培하여 carbofuran 粒劑를 根部 및 水面에 處理한 後, 植物體를 經時的으로 採取하여 carbofuran의 殘留傾向을 調査한 結果는 表5)와 같다.

同一한 土壤에서 水面處理는 根部處理보다 水稻體로 吸收移行되는 carbofuran의 量이 初期에는 많으나 20일 後에는 根部處理가 더 많았는데, 이것을 根部處理에 使用된 gelatin capsule이 溶解되어, 內部的 農藥成分이 溶出된 後에야 水稻體로 吸收移行 되므로서 나타나는 結果라고 볼 수 있으며, 또 一般的으로 土壤中의 有機物이나 粘土는 農藥의 移行速度를 늦추고⁽⁹⁾ 藥効를 오랫동안 持續시킨다는 事實로 미루어 볼때, 根部에 處理된 carbofuran은 capsule이 溶解된 後에 土壤中의 粘土에 吸差되었다가 서서히 溶出 되므로서 持續性을 갖는 것으로 생각된다.

한편 위의 結果는 애벌구에 對한 藥効試驗에서도 處理初期에는 水面處理가 殺蟲力이 월등했으나 殘効期間이 짧으며, 根部處理는 處理 10일 後에도 殺蟲力을 認定할 수 있었다는 報告⁽²²⁾와도 附合되는 것이다.

pH 7.2의 광활토 土壤에 處理된 carbofuran은 다른 두 土壤에서 보다 빨리 消滅되는 傾向이었는데, 이 結果는 pH 6.35인 土壤에서는 carbofuran의 半減期가 pH 5.20인 土壤에서 보다 2배 以上 짧아 진다는 報告⁽²⁴⁾와도 一致되는 것이다.

Table 5. Carbofuran residues in and on the rice plants, unpolished rice grains and soils after harvest varying with different soils and treatments.

Soils	Treatments	Residue levels (ppm)						
		Days after application					Unpolished rice grain	Soils after harvest
		10	20	30	40	60		
Gyuam	broadcast	1.38	0.21	0.15	0.03	—	—	—
	root zone	0.06	0.23	0.18	0.17	0.06	—	0.03
Deockpyung	broadcast	1.78	0.75	0.48	0.16	—	—	—
	root zone	0.20	1.11	1.10	0.25	0.15	—	0.072
Gwanghwal	broadcast	0.44	0.75	0.11	—	—	—	—
	root zone	0.05	1.31	0.11	0.09	0.07	—	0.008

水稻를收穫한後, pot에 남아있는 土壤中에 殘留하는 carbofuran은 根部處理의 경우에만 微量이 檢出되었을 뿐 水面處理의 境過에는 전혀 檢出되지 않았으며 玄米中에서도 역시 carbofuran의 殘留成分은 檢出되지 않았다.

한편 표3)에서 보는 바와 같은 圃場條件에서 處理할 境過에도 水稻體內的 carbofuran殘留量은 根部處理가 水面處理보다 效果의인 것으로 나타났는데, 이 結果는 灌溉水中의 carbofuran殘留量은 10日 處理後에는 水面施用이, 그리고 20日後에는 根部施用이 各各 더 높은 殘留水準을 보였다는 報告⁽²⁵⁾와도 附合되는 結果이다.

한편 carbofuran의 代謝物인 3-keto carbofuran의 水稻體中 經時變化는 表6)과 같다.

Table 6) Residues of 3-keto carbofuran after treatment in root zone of rice plants growing on different soils.

(unit : ppm)

Soils	Days after treatment				
	10	20	30	40	60
Gyuamtong	n.d.	n.d.	n.d.	0.025	0.700
Deockpyungtong	n.d.	n.d.	0.075	0.070	0.180
Gwanghwaltong	n.d.	n.d.	n.d.	0.013	0.050

n.d. : not detected

표6)에서 보는 바와 같이 3-keto-carbofuran은 處理後 20日까지 檢出되지 않았으며 30日 後부터 檢出되었는데, 本 藥劑를 담배에 處理한 경우 2日 後부터 12日 後까지 3-keto carbofuran이 檢出되었다는 報告⁽²⁶⁾와는 다소 差異가 있는데, 이는 capsule이 溶解된 後에야 비로서 carbofuran이 溶出되므로 因한 差異가 生각된다.

또 表6)에서 보면 3-keto carbofuran은 土壤의 特性과 뚜렷이 聯關지을 수는 없으나 粘土含量이 높은 土壤에서 오랫동안 殘留하는 것을 알 수 있다.

要 摘

carbofuran의 殘留分析方法을 檢討하고 植物體와 土壤에 處理한 carbofuran의 殘留量을 E.C.D.를 使用한 gas-liquid chromatography로 分析한 結果를 要約하면 다음과 같다.

(1) 精製用 column은 florasil(水分含量 5%) + Alumina(水分含量4%) + Absorbent mixture를 使用하는것이 좋은 結果를 얻었으며 溶出液의 처음

30ml 分割을 流出시키는 것이 不純物 除去에 效果의 이었다.

(2) Gelatin capsule을 利用하여 根部處理한 것이 水稻體中の 殘留量을 가장 오랫동안 持續시켰다.

(3) 種子處理에 依하여는 種子와 幼苗中에 侵透된 carbofuran이 檢出되지 않았다.

(4) 幼苗의 浸漬에 의한 carbofuran의 植物體의 移行은 處理濃度 보다 浸漬時間에 比例하였다.

(5) 水稻에 의한 carbofuran의 吸收量은 根部處理가 水面處理보다 많았고 藥效도 오래 持續되었다.

(6) 粘土含量이 많은 토양은 粘土含量이 적은 土壤보다 carbofuran의 殘留傾向이 길다.

(7) 收穫後의 玄米中에서는 carbofuran의 殘留量이 檢出되지 않았다.

參 考 文 獻

1. Dominick, C.B. (1967)
C. Econ. Entomol., 60, 1468
2. Shorey, H.H., and R.L. Hale(1967)
C. Econ. Entomol., 60, 1967
3. Abdellatil, M.A., H.P. Hermanson and H.T. Reynolds (1967)
G. Econ. Entomol., 60, 1445
4. Yu. C.C., R.L.Metcalf and G.H. Booth(1972)
G. Agr. Food Chem., 20, 923
5. Cox, J.A. (1966)
G. Econ. Entomol., 59, 1318
6. Turnipseed, S.G. (1967)
G. Econ. Entomol., 60, 1054
7. Sechriest, R.E.(1967)
1967 Corn rootworm research.
Univ. of Illinois, College of Agriculture,
Department of Entomology
8. International Rice Research Institute(1971)
Annual Report. 126
9. International Rice Research Institute (1972)
Annual Report. 170
10. Tobin, G.S. (1970)
G. Occupational Ned., 12, 16
11. Sherman, M. and Ross, E. (1969)
Poultry Science, 48, 2013
12. Cook, R.F. (1973)
Analytical methods for pesticides and plant

- growth regulators, 2, 187.
13. Metcalf, R.L., T. R. Fukuto, C. Collins, K. Brock, S. Abd, El-Aziz, R. Munoz and C.C. Cassil (1968)
G. Agr. Food Chem., 16, 300
 14. Stanovic, R.P. (1967)
Private communication.
Niagra Chemical Division, FMC corp.
 15. Stanovic, R.P. (1968)
Private communication.
Niagra Chemical Division, FMC corp.
 16. Cook, R.F., R.P. Stanovick and C.C. Cassil (1969)
C. Agr. Food Chem., 17, 277
 17. Holden, R., W.R. Jones and M. Beroza (1969)
G. Agr. Food Chem., 17, 56
 18. Stoherr, R.W., P., Ott, and R.R. Watls (1971)
A.A.O.A.C., 54, 513
 19. Day, E.W. Jr., T. Golab and J.R. Koons (1966)
Anal. Chem., 38, 1053
 20. Butler, L.I. and L.M. McDonough (1971)
G.A.O.A.C., 54, 1357
 21. 이승찬, 유재기 (1974)
시험시험연구보고서, 농촌진흥청 농업기술연구소, 134
 22. 이승찬, 유재기 (1975)
시험연구보고서, 농촌진흥청, 농업기술연구소 139
 23. Lichtenstein, E.P. and K.R.Schulz (1959)
G. Econ. Entomol., 52, 124
 24. Caro, H.J., H.P. Freeman, D.E. Glotflety, B.C. Turner and W.M. Edwards (1973)
G. Agr. Food Chem., 21, 1010
 25. Aquino, G.B. (1974)
International Rice Research Institute, Private communication
 26. Ashworth, R.J. and T.J. Sheets (1972)
G. Agr. Food Chem., 20, 407