

## 濟州道の 柑橘 및 柑橘園土壤에 관한 殘留農藥調査

### 第二報, 柑橘園 土壤中の 農藥殘留에 關하여

李 奎 承

濟州大學 農化學科

(1980년 8월 20일 수리)

## A Survey of Pesticide Residues of Citrus Fruits and Citrus Orchard Soil in Jeju Island

### Part 2. On the Pesticide Residue of Citrus Orchard Soil

Kyu Seung Lee

Dept. of Agr. Chem., Jeju Nat. Univ., Jeju, Korea

#### Abstract

A survey of pesticide and copper residues of the citrus orchard soil was conducted during October 1979-June 1980 in Jeju, Seogwipo county. The citrus orchards were classified into five groups according to different cultivated period; 5 year orchard, 10 year orchard, 15 year orchard, 20 year orchard, and 30 year orchard. Each of the above samples was divided again to three layers of soil depth; the surface layer(0~10cm), the middle layer (10~20cm), and the bottom layer (20~40cm). In this experiments, Kelthane and Akar, as well as copper residues were detected in all soil samples. Residue levels of above chemicals were increased in soils of orchard with longer cultivation periods, and at the same time, decreased with soil depth. The residues of those ranged as follows; a) from trace to 1.359ppm in Kelthane, b) from trace to 0.925ppm in Akar, and c) from trace to 40.734ppm in copper. It is noted that the average residues of Kelthane was 0.251ppm, Akar, 0.120ppm, and that of copper was 2.168ppm, respectively.

#### 서 언

최근 농약에 의한 土壤汚染은 사회적 문제를 불러일으키고 있다. 특히 濟州道の 감귤은 재배면적이나 농가소득에 있어 그 비중이 대단히 크며 더우기 생산량 증가에 따른 농약사용량의 증가는 필수적인 요소이다. 이와같은 농약중 DDT의 近緣化合物로 그 기본구조가 두개의 chlorophenyl基를 갖고 있는 Kelthane (1,1-bis (chlorophenyl)-

2,2,2-trichloro-ethanol과 Akar (ethyl 2-hydroxy-2,2-bis-(P-Chlorophenyl) acetate)등의 유기염소계 살비제는 토양중에서 DDT와 유사한 경로를 거쳐 代謝되어진다고 알려져 있다<sup>3),5)</sup>.

특히 이들 약제는 1960년대 초반부터 제주도에서 사용되어 왔으며 主成分함량으로 환산하여 Kelthane은 1974년 약 14,050kg을 최고로 1978년까지 약 108%를 사용하였고, Akar는 1964년 약 7,000kg을 최고로 1978년까지 약 37%를 사용한

것으로 나타났<sup>7)</sup>.

한편 銅은 주로 보르도액이나 동수화제와 같은 無機殺菌劑의 주원료로 사용되어져 왔으며, 이들 약제는 모든 감귤원에서 매년 최소한 1~2회는 살포하는 것으로 알려졌다는데, 특히 유기살균제의 사용이 보편화되기전에는 그 사용량이 훨씬 많았다.

우리나라의 경우 배과수원에서는 年間 黃酸銅을 15kg/10a정도 사용하는 것으로 나타났으며, 구리의 토양중 축적은 주로 表土(0~15cm)에서 이루어지며, 深土(15~30cm)에는 그 함유량이 훨씬 낮은 것으로 보고되었는데<sup>11)</sup>, 특히 감귤과 거은 淺根性 과수품종에는 이와같은 구리에 의한 생육 장애가 문제시될 수 있는 것이다<sup>9)</sup>.

따라서 감귤원을 開園후의 經過年數에 따라 선정하고 토양시료를 土深別로 구분하여 각 시료중의 농약및 구리의 잔류수준을 조사하여, 토양 오염정도를 파악하고 또 농약의 합리적인 사용을 기하기 위하여 본 실험을 수행하였다.

실험수행에 機器分析의 편의를 제공하여 주신 농촌진흥청 농업기술연구소 농화학연구담당관실 여터분과 연구비를 지원하여 주신 産學協同財團에 깊이 감사드립니다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료채취 및 조제

토양시료는 1979년 10월말부터 12월초 사이에 서귀포의 토평, 동홍, 서홍, 서호, 하효리등에서 감귤원 개원년수에 따라 5년, 10년, 15년, 20년, 그리고 30년으로 구분하여 각각 10개소를 임의선정하고 각 감귤원에서 토심을 표층토(0~10cm), 중층토(10~20cm) 및 심층토(20~40cm)로 분리

하여 채취하였다. 채취된 토양시료는 풍건분쇄하여 2mm체를 통과시켜 분석시료로 하였다.

### 2. 분석방법

전반적인 잔류농약의 분석방법은 前報<sup>6)</sup>의 감귤 분석방법과 비슷하다. 즉 시약과 gas chromatograph의 조건, 정제방법등은 동일하며 다만 추출방법이 다르다.

20g의 토양시료를 300ml의 공진삼각프라스크에 넣고 여기에 100ml의 acetonitrile을 가하여 마개를 한 후 2시간 동안 진탕하여 추출하고 추출액을 잠압여과하여 500ml의 분액여두로 옮겨이후는 감귤과 같은 과정으로 분석하였다.

한편 구리분석은 10g의 토양시료를 50cc의 0.1 N-HCl로 1시간 동안 진탕추출한 후 이를 여과하여 여액은 atomic absorption spectrophotometer (3247 Å)로 분석하였다.

## 결과 및 고찰

4종의 유기염소계 살비제에 대한 토양중 회수율 실험결과는 아래와 같다.

**Table 1.** Recoveries of four organochloro acaricides in citrus orchard soil with three different spiking levels.

Chemicals	Recovery (%)		
	0.1ppm	0.5ppm	1.0ppm
Kelthane	84.6	85.3	81.4
Akar	88.2	82.3	80.4
Sappiran	82.2	83.5	87.9
Tedion	78.6	75.0	72.6

대체적인 회수율은 감귤의 경우<sup>6)</sup>보다 다소 낮

**Table 2.** Residue levels of Kelthane in citrus orchard soil with different cultivated periods and soil depths.

Cultivate period	Residue levels (ppm)										
	5 Year		10 Year		15 Year		20 Year		30 Year		Aver.
Soil depth	range	Aver.	range	Aver.	range	Aver.	range	Aver.	range	Aver.	
0~10 (cm)	0.023-0.246	0.122	0.027-0.330	0.206	0.126-1.359	0.385	0.133-0.662	0.418	0.184-0.697	0.503	0.327
10~20	0.030-0.175	0.089	0.024-0.245	0.134	0.123-0.454	0.211	0.051-0.495	0.273	0.105-0.925	0.472	0.236
20~40	t-0.130	0.063	0.021-0.272	0.101	0.051-0.438	0.162	0.071-0.610	0.284	0.105-0.733	0.335	0.189
Total		0.274		0.441		0.758		0.975		1.310	
Aver.		0.091		0.147		0.253		0.325		0.433	0.251

a/ mean value of 10 samples

았으나 Tedion을 제외하고는 80%이상을 나타내고 있다. 한편 유기인계 살충제는 토양시료의 어느 것에서도 검출할 수 없었는데 이는 시료채취시기가 약제살포 후 1개월이상 경과되었으며 또 유기인계의 분해특성과 관계가 있는 것으로 생각된다. 그리고 Tedion과 Sappiran은 역시 검출되지 않았다. Table 2에는 토양중 Kelthane의 잔류정도를 보여주고 있다.

Table 2에서 보면 감귤원의 재배년수에 비례하여 Kelthane의 잔류정도가 높아지고 있는데, 표층토의 경우 개원후 30년 이상 경과한 감귤원 토양은 개원 5년째에 비해 약 4.1배 이상의 높은 잔류수준을 보였고 중층토는 같은 경우에 약 5.3배 이상, 그리고 심층토도 역시 약 5.3배 이상의 높은 잔류수준을 보여주고 있다.

또 0~40cm까지의 전층에 대한 평균을 비교하면 5년차 감귤원 보다 30년 이상의 감귤원의 경우가 약 4.7배 이상의 높은 수준을 나타내고 있다.

한편 개원년차별로 토식에 따른 Kelthane 잔류

량을 비교하여 보면 5년차의 경우 표층토에 48.1%, 중층토에 32.5% 그리고 심층토에 1.4%가 각각 분포되어 있으며, 30년 이상의 경우 각각 38.4%, 36.0% 그리고 25.6%가 분포된 것으로 나타났다.

또 그 평균을 보면 표층토가 0.327ppm, 중층토가 0.236ppm, 그리고 심층토가 0.189ppm으로, 그 분포비는 각각 43.5%, 31.4% 그리고 25.1%로 나타났다. 따라서 이들의 결과로 볼 때 대체로 토심이 깊어짐에 따라 그 잔류정도가 낮아지며 그 분포비는 표층토의 잔류비율이 점차 낮아지면 중·심층토의 잔류비율이 점차 높아지는 경향을 보여주고 있다.

Kelthane *p, p*-dichlorobenzophenone으로 분해되어지며, 또 이화합물은 다시 유기산으로 분해<sup>8)</sup>되어진다고 알려져 있으나 본 실험에서는 Kelthane만을 정량하였다.

Table 3에는 Akar에 대한 토양중의 잔류수준을 보여주고 있다.

**Table 3.** Residue levels of Akar in citrus orchard soil with different cultivated periods and soil depths.

Cultivate period	(ppm)										
	5 Year		10 Year		15 Year		20 Year		30 Year		Aver.
Soil depth (cm)	range	Aver.	range	Aver.	range	Aver.	range	Aver.	range	Aver.	
0~10	0.009-0.090	0.035	0.020-0.209	0.064	0.022-0.318	0.102	0.037-0.541	0.276	0.097-0.697	0.337	0.163
10~20	0.009-0.052	0.026	0.008-0.092	0.041	0.014-0.142	0.039	0.019-0.372	0.167	0.049-0.925	0.292	0.113
20~40	t-0.038	0.021	0.009-0.065	0.030	0.005-0.156	0.037	0.008-0.400	0.148	0.025-0.654	0.189	0.085
Total		0.082		0.135		0.178		0.591		0.818	
Aver.		0.027		0.045		0.059		0.197		0.273	0.120

a/ mean value of 10 samples

Table 3에서 볼 때 Akar의 토양중 잔류수준은 평균적으로 Kelthane에 비해 약 1/2정도이었으며 그 경향은 Kelthane과 유사하였다. 즉, 감귤원의 재배기간이 깊어짐에 따라 잔류수준도 높아져서 표층토는 5년에 비해 30년은 약 9.6배 이상을 나타내고 있으며, 중층토는 약 11.2배 이상, 심층토는 9년 이상의 높은 잔류수준을 보여주고 있다. 단 그 전층의 평균을 비교할때에도 약 10배의 높은 잔류정도를 보이고 있는데 특기할 사항은 15년 이하의 경우보다 20년 이상의 경우가 현저히 높다는 사실이다.

또 토심이 깊어짐에 따라 잔류정도가 낮아지는

경향이었는데 그 분포는 표층토에 45.1%, 중층토에 31.3%, 그리고 심층토에 23.6%의 비율로 나타났다. Akar는 토양중에서 chloropropylate(isopropyl 4, 4'-dichlorobenzilate)와 유사한 대사과정을 거쳐 4, 4'-dichlorobenzilic acid와 4, 4'-dichlorobenzophenone으로 분해<sup>10)</sup>된다고 밝혀져 있다.

Table 2와 Table 3에서 볼 때 이들 두 약제의 토양중 잔류량을 사용량에 비례하는 것으로 볼 수 있으며, 현재 그 사용추세가 감소<sup>17)</sup>하고 있으므로 이들 농약의 주성분 자체는 그 잔류수준이 감소하여진다고 예견할 수 있으나, 다만 이들의 기본

구조가 이같이 DDT와 유사한 점을 감안할 때 분해대사물 역시 DDT 근연화합물로 존재하므로<sup>2)</sup> 완전한 잔류량의 측정은 대단히 어렵다고 본다.

Moza 등은 이들 약제와 구조가 비슷한 2,2'-dichlorobiphenyl-C<sup>14</sup>의 실험에서 토양중에서 전체의 54.3%는 표층토에, 38.5%는 중층토에 잔류한다고 보고<sup>12)</sup>하였으며, 또 토양살충제인 hepta-

chlor는 표층토에 78.1~84.0%가 잔류하면서 담배연자 토양에서는 표층토에 약 50%가 잔류한다는 보고<sup>13)</sup>로 보아 조사된 두 약제 역시 사용후 기간이 경과할수록 심층토 부위는 이동하는 양이 많아질 것으로 생각된다.

Table 4는 한굴원토양중 구리함량을 조사한 결과이다.

**Table 4.** Copper contents in citrus orchard soil with different cultivated periods and soil depths.

Cultivate period	(ppm)										
	5 Year		10 Year		15 Year		20 Year		30 Year		Aver.
Soil depth (cm)	range	Aver. <sup>a/</sup>	range	Aver.	range	Aver.	range	Aver.	Range	Aver.	
0~10	t-5.813	1.080	0.372-2.000	1.171	0.372-7.203	2.302	0.233-11.067	4.143	0.372-40.734	7.240	3.187
10~20	t-5.348	1.010	0.372-4.185	1.204	0.186-7.812	1.799	0.140-8.649	2.594	2.372-11.718	2.055	1.732
20~40	t-3.720	0.890	0.233-2.046	0.925	0.047-3.255	0.707	0.093-6.975	1.697	0.140-24.552	3.706	1.585
Total		2.980		3.300		4.808		8.434		13.001	
Average		0.993		1.100		1.603		2.811		4.334	2.168

a/ mean value of 10 samples

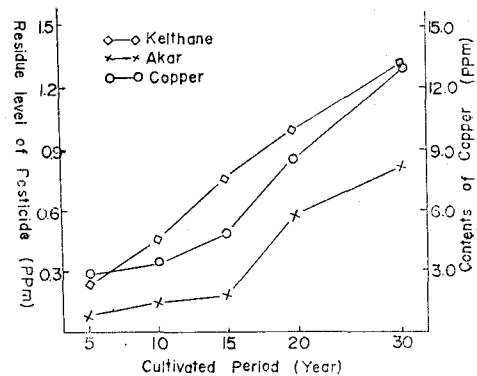
Table 4에서 보면 토양중 구리함유량은 유기염소계농약과 마찬가지로 감귤원재배년수에 비례하여 증가하였으며, 30년 이상의 경우는 5년에 비해 표층토는 약 6.7배, 중층토는 약 2배, 심층토는 약 4.2배정도, 또 이 두 경우에 있어 전토층을 비교하면 약 4.3배 정도 높은 수준을 나타내고 있다.

토양층위별로는 대체로 심층부로부터 내려갈수록 낮아지는 경향이였으나, 중층부와 심층부의 평균은 큰 차이가 나지않는 것으로 나타났다.

이 등<sup>7)</sup>은 감귤원토양중 구리함유량은 15년 미만의 과수원 토양에서는 거의 검출되지 않았으며, 35년된 과수원 토양에서 최고 57ppm 함유되었으며, 기타 사과나 배 과수원 보다는 그 함유량이 낮았다고 보고하였으며, 일본에서도 감귤원토양에는 0~400ppm 분포한다는 사실이나, 과수원표토는 24.1~141.8ppm, 하층토는 3.2~29.4ppm 잔류한다는 사실<sup>16)</sup>등과 비교하여 볼 때 제주도는 그 화산회토양의 특수성 때문인지는 모르지만 일반적인 작물에 위해를 줄수 있는 100ppm<sup>14)</sup>~125ppm<sup>15)</sup>에는 훨씬 미치지 못하는 것으로 나타났다. 한편 농약잔류량과토양의 화학적 성질과의 관계를 밝혀보기 위해 감귤원 개원 년차별로 농약잔류수준의 높은것 2점과 낮은것 2점씩을 각각 발취하여 토양중의 pH, 유기물 함량, 그리고 양이온

치환용량(C.E.C)등을 검토하였으나 뚜렷한 결과물 얻을 수는 없었다.

이상의 실험결과를 Fig. 1과 같이 종합정리할수 있는데, 동도표에는 감귤원토양중 Kelthane, Akar 및 구리의 토양전층(0~40cm)내에 분포되어있는 평균잔류량을 보여주고 있으며, 감귤원의 개원년수에 따라 이들 잔류량의 증가현상을 명확하게 알 수 있다.



**Fig. 1.** Residues of Kelthane Akar and Copper in Citrus Orchard Soil

## 요 약

감귤원토양중 잔류하는 농약성분과 구리함량을 알아보기 위해 1979년 10월부터 1980년 6월까지 남제주군 서귀읍 일원에서 실험을 실시하였다. 토양시료는 감귤원의 개원년수에 따라 각각 5년, 10년, 15년, 20년 및 30년된 과원을 임의로 선정하여 각 10점씩 채취하였으며, 각 시료는 다시 토심에 따라 0~10cm, 10~20cm, 그리고 20~40cm로 나누어 조사하였다. 실험결과를 요약하면 아래와 같다.

1. 모든 시료에서 유기염소계 살비제인 Kelthane과 Akar 및 구리를 검출할 수 있었으며, Kelthane의 잔류량이 Akar에 비해 높은 수준을 나타냈다.
2. Kelthane, Akar 및 구리의 잔류량은 감귤원의 재배년한에 비례하여 증가하였으며, 토심이 깊어짐에 따라 낮아지는 경향을 보여주었다.
3. Kelthane의 잔류수준은 trace ~1.359ppm이었으며 조사된 토양전층에 대한 총 잔류량을 5년차 감귤원은 0.274ppm, 10년차는 0.441ppm, 15년차는 0.758ppm, 20년차는 0.975ppm, 그리고 30년 이상은 1.310ppm이었으며, 토심별 평균 잔류량은 표층토가 0.327ppm, 중층토가 0.236ppm 그리고, 심층토가 0.189ppm이었고, 총 평균잔류량은 0.25ppm이었다.
4. Akar의 잔류수준은 trace ~0.925ppm이었고, 전층토양에 대한 총 잔류량은 5년차가 0.082ppm, 10년차가 0.135ppm, 15년차는 0.178ppm, 20년차는 0.591ppm, 그리고 30년 이상은 0.818ppm이었으며, 토심별 평균 잔류량은 표층토가 0.163ppm, 중층토가 0.113ppm 그리고 심층토가 0.085ppm을 나타냈으며 총 평균잔류량은 0.120ppm이었다.
5. 토양중 구리함량은 trace ~40.734ppm 범위이었으며 전층토양중의 총 잔류량은 5년차는 2.980ppm, 10년차는 3.300ppm, 15년차는 4.808ppm, 20년차는 8.434ppm, 그리고 30년 이상은 13.001ppm의 수준이었고 토심별로는 표층토

3.187ppm, 중층토 1.732ppm, 그리고 심층토는 1.585ppm을 나타냈으며 총 평균 잔류량은 2.168ppm이었다.

## 참 고 문 헌

1. Black, R.F., C.P. Kurtz, and H. Baum: J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 54 : 1237 (1971)
2. Cassidy, J.E., H.M. Kocvara, R.T. Murphy: The 156th National Meeting, ACS., Agr. Div. (1968)
3. Guenzi, W.D. and W.E. Beard: Science, 156 : 1116 (1967)
4. Gunther, F.A., J.H. Barkley, R.C. Blinn, and D.E. Ott: pestic. res. Bull. Stanford Res. Inst., 2 : 2 (1962)
5. Ko, W.H. and J.L. Lockwood: Canadian J. of Microbiol., 14 : 1069 (1968)
6. 李奎承 : 韓國農化學會誌, 23(3) : 178(1980)
7. 이운환, 옥환석, 박승희, 정경섭 : 시험연구보고서(농업기술연구소, 농진청) 토비-농연-방연-3 : 653 (1975)
8. Menzie, C.M.: Metabolism of Pesticide p.1 31 (1969)
9. 三上敏弘 : 農藥時代 128 : 30 (1975)
10. Miyazaki, M., G.M. Boush, and F. Matsu-mura: J. Agr. Food Chem., 18 : 87 (1970)
11. 望月武雄 : 日本土壤肥料學會誌 46 : 45 (1975)
12. Moza, P., IWeisgerber, and W. Klein: J. Agr. Food Chem., 24 : 881 (1976)
13. 朴昌奎 : 韓國農化學會誌 18 : 61, (1975)
14. 細田克己 : 日本土壤肥料學會誌, 16 : 459(1942)
15. 山添文雄 : 日本土壤肥料學會誌, 45 : 176(1974)
16. 環境廳土壤農藥課編 : 土壤汚染(白亞書房, 東京) 1973, 165~166.
17. 농림통계안보 : 대한민국 농수산부 (1962~1978)
18. 농수산부 농업결예연구소 : 농업경제 연구자료 28호 (1973)