

# 生藁施用과 Diazinon의 連用이 土壤中 Diazinon의 分解에 미치는 影響

李 海 根

農業技術研究所

(1981년 2월 10일 수리)

Effect of Rice Straw Amendment and Repeated Application of  
Diazinon on the Persistence of Diazinon in Submerged Soils

Hae-Keun Lee

Institute of Agricultural Sciences, O.R.D. Suweon, Korea

## Abstract

Studies on the effects of rice straw amendments, soil autoclaving and repeated application related to disappearance of diazinon (diethyl 2-isopropyl -4-methyl -6-pyrimidinyl phosphorothionate) in submerged soils and paddy water were conducted under the laboratory conditions. Degradation of diazinon was slightly accelerated by the amendment of rice straw. The amended soil had 2.4 days shorter half life for diazinon than unamended soil. By autoclaving soils, diazinon degradation was greatly inhibited. The autoclaved soil had about 20 days longer half life for diazinon than the non-autoclaved soil. After repeated application of diazinon granules to the submerged soils, rapid degradation of the insecticide occurred in flooded soils and paddy water. The development of diazinon degrading factors in flooded soils and paddy water after repeated application was roughly proportional to the increase of the frequency of diazinon application. By autoclaving soils and paddy water which received repeated application of diazinon, no rapid biodegradation of the insecticide occurred during the 30 days incubation period.

## 緒 言

오늘날 農藥使用은 營農의 必須條件으로서 增産에 크게 寄與하여 왔으나, 이들 農藥의 使用에 隨伴하여 農産物 또는 作物栽培環境中の 農藥殘留로 因한 環境汚染問題는 漸次 甚刻한 社會問題로 擡頭되고 있다.

그러므로 泥土壤에 投入되는 이들 農藥의 殘留消長은 그 藥劑의 藥効와 密接한 關係가 있을뿐만

아니라 環境汚染과 關聯지어 볼때 매우 重要한 問題로 提起되고 있다.

一般的으로 泥土壤에 投入되는 이들 農藥의 殘留消長에 影響을 미치는 要因으로서는 藥劑 그 自體의 特性, 土壤의 pH, 水分狀態, 有機物과 粘土鑛物의 種類및含量等 土壤의 理化學의 特性<sup>1-8)</sup>, 土壤微生物<sup>2,4,9,10)</sup>과 光 및 溫度等 氣象學의 因子<sup>2,11-13)</sup>에 依해 左右되는 것으로 알려져있다. 이들 여러가지 要因中 特히 澁水狀態인 泥土

壤의 境遇에는 嫌氣性 微生物의 作用으로 農藥의 分解는 더욱 促進된다고 報告된바 있다<sup>2,4,10,14-18</sup>,

水稻害虫防除용으로 널리 사용되는 diazinon (diethyl 2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl phosphorothionate) 粒劑의 土壤中 殘留消長을 보면 高溫多濕한 酸性土壤에서는 分解가 빠르며<sup>1,2,4,9</sup>, 土壤의 殺菌은 diazinon의 分解를 顯著히 遲延시킨다고 報告하고 있다.<sup>2,19</sup> 이는 間接적으로 土壤微生物에 의한 生物的인 分解가 他要因 즉 高溫多濕 및 pH等에 의한 化學的인 分解보다 더욱 크다고 하였으며<sup>18</sup>, diazinon의 境遇 分解에 關與하는 土壤微生物은 주로 *Arthrobacter* sp.<sup>14</sup> *Streptomyces*. sp.<sup>17,22</sup>와 *Flavobacterium* sp.<sup>20,22</sup>等이라 하였다. 또한 農藥의 使用方法에 따라서도 土壤中에서의 分解程度가 相異한 것으로는 土壤에 diazinon의 連用은 diazinon의 分解를 促進하여 藥効低下의 原因이 되었다는 報告도 있다.<sup>16,21,22</sup>.

本試驗은 現在 우리나라 水稻圃場에서 第一 많이 사용하고있는 土壤處理型 殺虫劑인 diazinon 粒劑의 土壤中 行動을 調査하여 diazinon 粒劑의 合理的인 使用方法을 模索코져 우리나라 논土壤의 有機物 主供給源인 生糞의 添加 및 diazinon 連用に 의한 土壤中 diazinon의 分解樣相을 調査한 結果를 報告하는 바이다.

끝으로 本試驗을 遂行하는데 있어 많은 助言을 주신 農業技術研究所 鄭永浩 研究官과 吳秉烈 研究士에게 깊은 感謝를 드립니다.

### 材料 및 方法

#### 1. 生糞施用과 土壤殺菌의 影響

供試土壤은 pH 5.3, O.M., 0.93%, CEC 5.6 me/100g인 砂壤土를 使用하였으며, 風乾後 2mm 체를 通過시키고 역시 風乾粉碎하여 2mm체를 通過시킨 生糞를 供試土壤의 2%(w/w)되게 添加하여 均一하게 混合하였으며, 對照로 無添加區를 두었다. 이土壤 20g을 試驗管(3cm직경×20cm높이)에 秤取하고 殺菌處理區는 棉絨後 121°C에서 1時間동안 1日 2回 蒸氣殺菌하였다. diazinon 處理濃度는 diazinon 標準溶液(200ppm)을 1ml씩 注加한 後 均一하게 混合하고 20ml의 滅菌水를 注加하여 澆水狀態로하고 室溫(21°C±3)에서 放置하였다. 農藥의 經時的 分解程度는 藥劑處理後 0, 3, 7, 15, 30, 60日에 Gas Liquid Chromatograph(GLC)로 分析하였다.

#### 2. 藥劑連用の 影響

##### 가. 前處理(連用)

供試土壤 10kg을 plastic pot(38길이×48폭×9cm높이)에 담고 地面을 잘 고른후 水深이 3cm程度되도록 水道水를 灌水하고, 1夜 放置후 藥劑를 處理하였으며, 試驗全期間동안 蒸發에 의한 減小量을 수시로 補充하였다. 處理藥量은 pot當 3% diazinon 粒劑(서울農藥Co. 製品) 1g(3kg/10a相當量)을 細砂와 함께 잘 混合한후 水面處理하였으며 處理回數를 1, 2, 3, 4, 5回 連用處理區로 區分하고 農藥無處理의 對照區를 두었다. 農藥의 處理時期는 5回 處理區의 一次處理는, 78, 5, 17에 行하였으며, 以後 7日間隔으로 連用處理하였다. 試料採取는 마지막處理 10日後에 土壤과 表面水를 分離採取하였다. 試料採取量은 土壤의 경우 土深 2cm程度의 表土 約 2kg에 同一處理 表面水 400ml을 混合하여 土壤현탁액이 되게했다.

##### 나. 後處理

前處理(連用)한 土壤현탁액 20g과 表面水 20ml을 前記한 試驗管(3cm 직경×20cm 높이)에 各各 秤取하고 diazinon 標準溶液(50ppm)을 1ml씩 加하고 잘 混合하였으며, 土壤試料에는 5ml의 同一處理 表面水를 加하여 水深 3cm로 澆水시키고 室溫(21°C±3)에서 放置시켰다.

한편 微生物의 影響을 보기爲해 上記土壤과 表面水가 담긴 試驗管을 前記한 方法으로 殺菌한후 diazinon 標準溶液(50ppm)을 1ml씩 加하고 室溫에서 保管하였다. 農藥의 經時的 分解程度는 藥劑處理後 0, 3, 7, 15, 30日에 GLC로 分析하였다.

#### 3. diazinon의 分析

土壤中 diazinon의 分析은 MacRae等<sup>15</sup>의 方法에 準하였다. 즉 diazinon을 acetone으로 抽出한 後 n-hexane으로 分離하고 이를 濃縮하여 미리準備한 精製用 column(cm×25cm)에서 溶出시켰다. 精製用 column은 下部에 小量의 石면을 끼우고 約 8g의 Florisil(Floridin Co. 製品, 水分含量 2%)과 2g의 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 차례로 充填하고 50ml의 n-hexane으로 column을 溶出시켜 이를 버리고 上記 濃縮液 試料를 注入後 50ml의 n-hexane으로 溶出시켜 이를 버린다음 10% ethyl acetate in hexane混合液<sup>23</sup>) 100ml로 溶出(溶出速度: 2ml/min)시켜 이를 減壓濃縮하여 GLC 供試液으로 하였다.

이 方法에서 얻은 土壤中 diazinon의 回收率은 5反復 平均 91.3%이었으며 本 試驗의 分析值에는

回收率을 補正하지 않았다.

表面水中 diazinon의 分析은 보다 쉬운 方法으로 遂行하였다. 즉 表面水가 含有된 試驗管에 直接 10ml의 n-hexane을 加하여 마개하고 1分間 激烈하게 振盪하였다. 이를 5分間 放置한후 上澄液 (n-hexane)의 一部를 10ml 試驗管에 옮기고, 少量의 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 넣어 脫水시키고 마개한후 10分間 放置하고 이를 GLC 分析用 試料로 하였다.

이 方法에서 얻은 diazinon의 回收率은 5反復 平均 98.5%이었다.

Diazinon의 殘留分析을 爲한 Gas Chromatograph(Tracor Model 550)의 分析條件은 다음과 같으며 檢出器는 flame photometric detector이었다. Column은 10% SE-30 on Chromosorb W(80~100mesh)로 充填한 glass column(I.D. 4mm, length 1m)을 使用하였고 detector, column, injector의 溫度는 各各 210, 215, 220°C 이었으며 carrier gas flow(N<sub>2</sub>)는 70ml/min.였다.

上記 條件에서 diazinon의 retention time은 1.2 分였다.

結果 및 考察

1. 生藥施用과 土壤殺菌의 影響

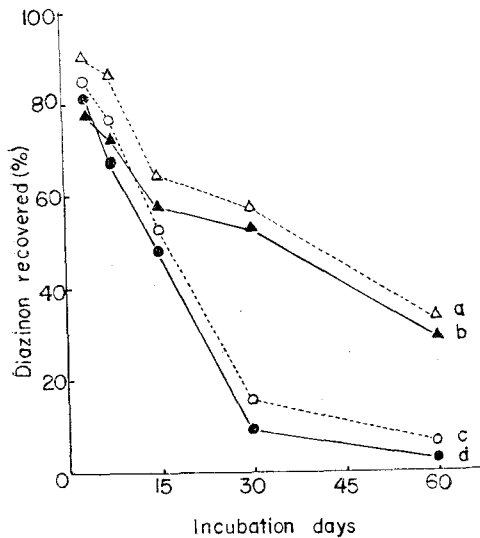


Fig. 1. Effect of rice straw and autoclaving on persistence of diazinon in submerged soils.

- ; amended, .....; unamended
- △···△, ▲—▲; autoclaved,
- , ●—●; non-autoclaved
- a.  $\log Y = 1.972 - 0.0078 X (r = -0.97^{**})$
- b.  $\log Y = 1.948 - 0.0084 X (r = -0.99^{**})$
- c.  $\log Y = 2.019 - 0.0244 X (r = -0.99^{**})$
- d.  $\log Y = 2.071 - 0.0313 X (r = -0.99^{**})$

湛水土壤에 有機物源으로 施用한 生藥은 殺菌, 無殺菌土壤 共히 diazinon의 分解를 多小 促進시키는 傾向이었다. (Fig. 1)

無殺菌土壤에서 藥劑處理 60日後에 diazinon의 殘存率은 生藥施用區와 生藥無施用區에서 各各 1.5%와 3.5%로서, 이와같은 現象은 diazinon處理後 50~70日에는 그 殘存率이 2~6%이었다는 Sethunathan等<sup>12)</sup>의 報告와 비슷한 傾向이었다.

生藥施用에 依한 土壤中 diazinon의 半減期는 Table 1에서 보는바와같이 無殺菌土壤에서 生藥施用區가 生藥無施用區에 比해 約 3日 程度 短縮되었으며, 殺菌土壤에서는 6日 程度 短縮되었다.

Table 1. Persistence of diazinon in submerged soils

Treatment	Amenment	Half-life (day)	K, day <sup>-1</sup> *
Autoclaved	amended	29.5	0.0084
	unamended	35.0	0.0078
Non-autoclaved	amended	10.5	0.0313
	unamended	13.1	0.0244

\* degradation rate of diazinon

無殺菌土壤의 生藥無施用區 半減期 13.1日은 Cowart等<sup>13)</sup>이 報告한 室溫內에서 中性 水溶液에 處理한 diazinon이 2週後에는 46.3% 殘留하였다는 報告와 비슷한 結果이었다. 生藥施用區의 diazinon 殘存率이 生藥無施用區에 比해 낮은것은 生藥의 分解로 因한 微生物의 生育旺盛에 따른 diazinon의 分解促進과 生藥에 農藥이 强하게 吸着되는 2가지 面으로 생각할 수 있는데, 微生物의 役割을 排除한 殺菌土壤의 境遇 生藥施用區가 生藥無施用區에 比해 그 半減期가 6日程度 短縮된것은 生藥의 分解로 因한 微生物의 影響은 아닐것이며, 오히려 農藥이 生藥에 强하게 吸着된 結果인것같다.

生藥施用이 diazinon의 分解에 미치는 影響이 顯著하지 못한것은 生藥處理當時의 低溫은 生藥의 嫌氣의 分解를 促進시키지 못하였으며 그 結果 土壤微生物의 活動이 旺盛하지 못했기 때문에 여겨지며, 또한 土壤 pH의 上昇이 diazinon의 分解를 遲延시킨것 같다. 이는 土壤에 處理한 diazinon은 土壤의 pH가 보다 酸性일수록 分解가 促進된다는 Getzin<sup>2)</sup>의 報告로 보아, 本試驗에서도 生藥處理後 土壤을 湛水狀態로 維持함으로써 供試土壤元來의 pH인 5.3에 比해 處理 60日後는 6.5로 上昇한 中性쪽으로 接近함으로써 diazinon이 보다

안전한 상태에 이른것으로 생각된다. Sethunathan 등<sup>19)</sup>은 一般적으로 酸性土壤에서는 灌水後 2週程度 지나면 土壤 pH는 約 2單位까지 상승하여 土壤中 diazinon은 比較的 안전한 상태에 이르기되며, 灌水 즉시 diazinon撒布는 보다 迅速한 分解를 惹起하여 效果的인 害虫防除를 하지 못하는 경우가 있으며, 이러한 土壤에서는 灌水後 2週程度 지난後, 즉 土壤 pH가 보다 中性쪽으로 接近한後 diazinon을 撒布하면 더욱 效果的인 害虫防除가 可能할 것이라 하였다.

한편 土壤의 殺菌處理로 diazinon의 分解는 顯著히 遲延되었는데 (Fig. 1), 이는 土壤微生物이 diazinon의 分解에 크게 關與하였음을 間接적으로 말해주고 있다. 殺菌處理에 의한 土壤中 diazinon의 半減期는 Table 2에서 보는바와 같이 生藥施用의 경우 殺菌土壤은 無殺菌土壤에 비해 그 半減期가 18일이 遲延되었으며, 生藥無施用의 경우에는 殺菌土壤이 無殺菌土壤에 비해 그 半減期가 20日以上 遲延되었다. 그 差異가 가장 顯著한 時期는 處理後 15日과 30日사이로서 處理後 30日에는 生藥施用 與否에 關係없이 殺菌土壤은 無殺菌土壤에 비해 그 殘存率이 거의 5倍以上이었다. (Fig. 1)

殺菌處理로 diazinon의 分解가 크게 遲延된 現象은 1日減少率(K, day<sup>-1</sup>)을 比較하면 더욱 顯著한데 (Table 1), 生藥施用과는 無關하게 殺菌土壤은 無殺菌土壤에 비해 1日減少率이 3倍以上 높

았다. 處理後 15日과 30日사이 土壤의 殺菌處理와 無殺菌處理區 사이에 分解率의 差異가 顯著한 것은 Sethunathan 등<sup>19)</sup>의 報告와같이 이 時期에 土壤表面에 褐色의 皮膜이 形成되었으며, 이는 diazinon의 分解와 關係가 깊은 *Streptomyces* sp.의 旺盛한 生育을 意味한다하였으며, 本試驗에서는 無殺菌土壤에서 處理 約 10日後에 土壤表面에 褐色의 皮膜이 形成된 것으로보아 이 時期에 *Streptomyces* sp.의 生育이 旺盛하여 diazinon의 分解가 크게 促進된것이 아닌가 추측된다.

以上的 結果를 보아 灌水土壤에서 diazinon의 分解促進은 化學的인 分解보다는 主로 土壤微生物群에 의한 生物的인 分解가 더욱 크게 일어난다는 事實을 알 수 있었다.

### 2. 藥劑連用의 影響

diazinon의 土壤中 分解에 미치는 連用(前處理)의 影響은 Table 2에서 보는바와 같이 連用回數가 增加할수록 後處理한 diazinon의 分解가 顯著히 促進되는 傾向을 보여, 土壤中 diazinon의 半減期가 對照區의 6.4日에 비해 3回 連用區는 1.8日, 5回 連用區는 1.2日로서 各各 4日, 5日以上 半減期가 短縮되었으며, 1日減少率(K, day<sup>-1</sup>)도 3回 連用區는 1.4倍, 5回 連用區는 1.6倍나 높은 傾向으로 連用回數에 比例하여 後處理한 diazinon의 分解는 더욱 促進되는 傾向을 보였다.

Table 2. Persistence of diazinon in submerged soils after repeated application of diazinon

Frequency of application	Diazinon recovered (μg)					Half-life (day)	K, (day <sup>-1</sup> )*	Ratio**
	Days after incubation							
	0	3	7	15	30			
0	42.0	31.0	26.4	15.1	1.5	6.4	0.047	1.00
1	42.2	26.2	17.5	4.4	0.6	3.7	0.062	1.32
2	40.3	26.2	14.4	4.7	0.4	3.4	0.067	1.43
3	40.1	21.0	11.5	2.3	0.4	1.8	0.066	1.40
4	39.0	21.8	10.5	2.0	0.6	1.3	0.068	1.45
5	39.3	13.9	2.7	0.8	0.2	1.2	0.073	1.55

\* degradation rate of diazinon

\*\* relative to the control plot

또한 連用畝의 表面水에서도 土壤의 境遇와 같이 diazinon의 連用은 後處理한 diazinon의 分解에 影響을 미쳤으며, 오히려 土壤의 境遇보다 더욱 顯著한 傾向을 보였다 (Table 3). 表面水中 後處理한 diazinon의 半減期는 對照區의 18.6日에 비해 3回 連用區는 2.9日로서 거의 16일이 短縮되었

으며 5回 連用區는 1.0日로서 顯著한 半減期 短縮 效果가 있었다. 1日減少率도 3回와 5回 連用區는 對照區에 비해 3倍以上 높은 傾向을 보여 連用回數에 따른 diazinon의 分解能力은 表面水가 土壤의 境遇보다 더욱 크다는 事實을 알 수 있었다.

한편 連用處理한 土壤과 表面水を 殺菌한 境遇,

**Table 3.** Persistence of diazinon in paddy waters after repeated application of diazinon

Frequency of application	Half-life (day)	K, day <sup>-1</sup> *	Ratio**
0	18.6	0.017	1.00
1	8.5	0.026	1.54
2	4.1	0.039	2.34
3	2.9	0.045	2.65
4	1.5	0.050	3.02
5	1.0	0.050	3.02

\* degradation rate of diazinon

\*\* relative to the control plot

**Table 4.** Persistence of diazinon in autoclaved soil and paddy water after repeated application of diazinon

Frequency of application	Diazinon recovered ( $\mu\text{g}$ )									
	in soil					in paddy water				
	Days after incubation									
	0	3	7	15	30	0	3	7	15	30
0	44.5	39.2	34.3	24.9	20.2	47.3	46.5	38.6	38.2	21.4
1	46.0	37.4	33.1	24.2	19.6	48.1	45.9	40.7	39.3	24.3
3	48.0	32.7	32.0	25.4	17.7	49.2	47.7	45.0	37.3	27.1
4	45.1	31.7	30.3	26.3	19.9	49.1	46.0	49.3	39.1	16.9

diazinon과 化學構造가 비슷한 Dursban이나 Ethyl-parathion의 分解에는 影響이 거의 없었으며, diazinon以外的 他 殺虫劑의 連用으로는 diazinon의 初期分解가 促進되지는 않았다고 報告한 바 있다.

한편 IRRI報告書<sup>21)</sup>는 diazinon의 이러한 迅速한 分解現象은 diazinon連用圃場에서 벼멸구의 效果의인 防除가 어려웠던 한 原因으로 指摘되기도 하였는데, 同一藥劑의 連用에 依한 害虫防除에 問題點을 惹起시키고 있다. 그러므로 이러한 논土壤에 diazinon의 連用은 diazinon의 迅速한 分解를 惹起하여 藥効低下를 가져올 憂慮가 있으며, 아울러 害虫의 藥劑에 對한 抵抗性을 誘發시켜 二重의 被害를 免하기 어렵게 될 것이므로, 이러한 논土壤에는 diazinon以外的 他 藥劑, 즉 他 有機磷劑나 carbamate劑 農藥을 빈갈아 가면서 使用하면 보다 效果의인 害虫防除가 可能할 것이다.

**要 約**

土壤處理型 殺虫劑로 널리 使用되고 있는 dia-

後處理한 diazinon의 分解에 미치는 前處理(連用)의 影響은 거의 없었다(Table 4).

以上の 試驗結果를 보아 澁水土壤과 表面水中 diazinon의 分解에는 土壤微生物이 크게 作用함을 알 수 있었다.

이와같이 diazinon을 連用處理한 土壤과 表面水에 後處理한 diazinon의 分解가 促進되는 現象은 Pathak等<sup>22)</sup>의 報告에서와 같이 이러한 土壤과 表面水中에는 diazinon만을 쉽게 分解할 수 있는 土壤微生物의 活動이 旺盛하기 때문이라고 생각되며 이때 作用하는 土壤微生物은 주로 嫌氣性인 *Streptomyces* sp.와 *Flavobacterium* sp.로서 이들 微生物은 diazinon以外的 他 有機磷系殺虫劑, 즉

zizon粒劑의 土壤中 分解에 對한 生藥, 土壤殺菌 및 藥劑連用の 影響을 試驗한 結果,

1. 生藥施用으로 土壤中 diazinon의 分解가 多少 促進되는 傾向으로, 生藥無施用區에 比해 生藥施用區는 그 半減期가 約 2.5日 短縮되었다.
2. 土壤의 殺菌處理로 diazinon의 分解는 顯著히 遲延되었으며, 無殺菌土壤에 比해 殺菌土壤은 그 半減期가 約 20日程度 遲延되었다.
3. diazinon粒劑의 連用으로 土壤과 表面水中 diazinon의 分解는 顯著히 促進되었으며, 이러한 現象은 連用回數가 增加할수록 甚하였다. 土壤보다는 表面水에서 더욱 顯著한 傾向이 있었다.
4. 連用處理한 土壤과 表面水を 殺菌處理한 結果는 土壤과 表面水 共히 diazinon의 分解에 미치는 連用の 影響은 거의 없었다.

**參 考 文 獻**

1. Cowart, R.P. and F.L. Bomer; Bull. Environ. Contam. Toxicol., 6 : 231 (1971)

2. Getzin, L.W.; J. Econ. Entomol., 61 : 1560 (1968)
3. Getzin, L.W.; J. Econ. Entomol., 2 : 401 (1973)
4. Lichtenstein, E.P. and K.R. Schulz; J. Econ. Entomol., 57 : 618 (1964)
5. 吳秉烈, 鄭永浩, 李海根; 試驗研究報告書(土壤肥料編). 農振廳, 農技研 : 93 (1979)
6. Rajaram, K.P. and N. Sethunathan; Soil Science, 119 : 296 (1975)
7. Walker, A.; Pestic. Sci., 2 : 56 (1971)
8. Weber, J.B., S.B. Weed and T.W. Waldrep; Weed Science, 22 : 454 (1974)
9. Parris, D.E. and D.L. Lewis; Residue Reviews, 45 : 95 (1973)
10. Sethunathan, N.; J. Agr. Food Chem., 21 : 602 (1973)
11. Masayuki Nakagawa and Donald G. Grosby; J. Agr. Food Chem., 22 : 849 (1974)
12. Satoshi Maru; Bulletin of the Chiba-ken. Agri. Exp. Stat., 19 : 121 (1978)
13. Thomas, E. Archer; J. Agr. Food Chem., 24 : 1057 (1976)
14. Gunner, H.B. and B.M. Zuckermann; Nature, 217 : 1183 (1968)
15. MacRae, I.C. and T.E. Castro; J. Agr. Food Chem., 15 : 911 (1967)
16. Sethunathan, N. and M.D. Pathak; Can. J. Microbiol., 17 : 699 (1971)
17. Sethunathan, N. and MacRae; J. Agr. Food Chem., 17 : 221 (1969)
18. Sethunathan, N.; Residue Reviews, 47 : 143 (1973)
19. Lichtenstein, E.P., T.W. Fuhremann and K.R. Schultz; J. Agr. Food Chem., 16 : 870 (1968)
20. IRRI; Annual Report, 232 (1970)
21. IRRI; Annual Report, 33 (1971)
22. Pathak, M.D. and N. Sethunathan; J. Agr. Food Chem. 20 : 586 (1972)
23. Mcleod, H.A, and W.R. Ritcey; Revised Edition (1973)