

光州근교 耕作地 土壤의 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留水準

徐 鎔 澤* · 朴 魯 東* · 沈 在 漢*

(1982년 4월 24일 접수)

Levels of Organochlorine Pesticide Residues in the Cultivating Soils in the Suburbs of Gwangju-City, Jeollanam-Do

Yong-Tack Suh,* Ro-Dong Park* and Jae-Han Sim*

Abstract

Residues of some organochlorine pesticides (α -BHC, γ -BHC, heptachlor, aldrin, heptachlor epoxide, dieldrin, p, p'-DDD, p, p'-DDT) in the cultivating soils (53 samples) were evaluated in the suburbs of Gwangju-City, Jeollanam-Do. Results obtained are summarized as follows.

- 1) Seven organochlorine pesticides were detected in more than 60% of the sample soils except dieldrin. In particular, α -BHC was detected in almost all soil samples and residue level of p, p'-DDT was higher than that of the others.
- 2) Detection frequencies and residue levels of up-land soil were higher than those of paddy soil.
- 3) There was no difference in the organochlorine residue levels between land-readjusted paddy soil and natural paddy soil.

I. 序 論

撒布農藥은 作物體에 附着되는 것 以外는 大部分이 土壤에 投下된다. 作物體에 附着된 農藥도 降雨나 바람에 의해 離脫되어 土壤으로 移動되며, 作物殘渣, 流失, 降下物, 排泄物 등에 의해 土壤表土에 도달한다^(1,2,3,16). 特히 土壤에 處理되어 藥效를 나타내는 粒劑 및 燻蒸劑 農藥은 撒布量의 大部分이 土壤에 落下됨으로써 表土는 이들 農藥의 主要 貯藏所인 동시에 分解場所가 된다^(2,3,4,16).

土壤中에서 農藥의 行動은 環境要因에 의하여 影響을 받으며 農藥의 種類, 使用方法 및 撒布量, 撒布時

期등에 따라서도 行動樣相이 다르다. 表土에 投下된 農藥은 蒸發, 酸化, 加水分解, 滲透, 바람, 물과의 공중류, 微生物의 活動 및 植物體로의 移行 등의 諸過程을 밟아 소멸되나^(2,4,5,6,13,16) 化合物의 構造, 組成 및 土壤의 物理·化學的 性質에 따라서 殘留期間에 差異가 난다^(4,5,10,16). 特히 有機鹽素系 殺虫劑는 化學的 安定性을 가지고 있고, 물에 溶解性이 낮으며, 蒸氣壓이 낮은 共通의인 特性을 가져 다른 化合物에 비해 殘留期間이 길다^(7,8,10,14).

1940年代 以後 우리나라에서 使用된 有機合成 農藥中 殘留毒性이 크게 問題된 것은 有機鹽素系 殺虫劑로서 動物 脂質層에의 축적, 生物學的 濃縮, 먹이連鎖 등에 의한 人畜에 미칠 惡影響이 우려돼 왔다^(9,10,11,17).

* 全南大學校 農科大學 農化學科 (College of Agriculture, Chonnam National University, Gwangju)

합염소화합물에 의한 산탄술의 감소, 난작의 박약화, 부화율의 저하 등은 일찌기 보고된 바 있다(16, 18, 19).

따라서 土壤中에서의 農藥의 動態를 把握함은 經濟作物과 野生生物에 미치는 影響, 環境汚染 및 農藥使用法の 確立이라는 立場에서 매우 重要한 研究課題가 된다.

本實驗에서는 光州근교의 農業中心地인 光山郡과 羅州郡의 耕作地 土壤을 耕地整理畝과 未整理畝 그리고 채소의 集約栽培밭과 組放栽培밭으로 大別하여 有機鹽素 農藥 殘留成分을 分析評價하였다.

II. 材料 및 方法

1. 試料採取 및 調製

1981年 4월에 光州근교 耕作地 土壤에서 53점의 試料을 採取하였다. 土壤試料의 採取場所는 Fig. 1에 표시했으며 試料數와 試料의 몇가지 性質은 Table 1에 나타냈다. 分析試料의 化學的 性質은 全般的으로 有機

物 含量이나 陽이온 置換容量이 우리나라 平均値보다 약간 낮은 傾向이었다.

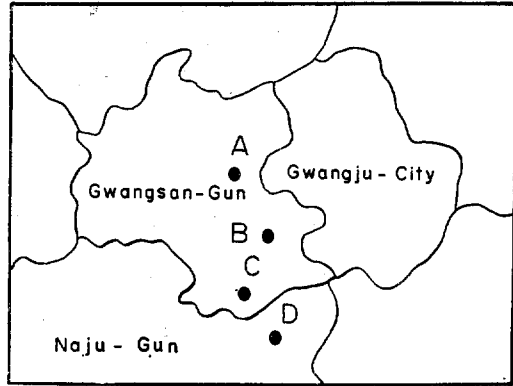


Fig. 1. Location of sampling sites

- A. Gwangsan-Gun Songjeong-Eub
- B. Gwangsan-Gun Seochoang-Myon
- C. Gwangsan-Gun Daechon-Myon
- D. Naju-Gun Nampyong-Myon

Table 1. Some characteristics of sample soils

Site	Section (No. of samples)	pH(1:5 H ₂ O)	O.M.(%)	C.E.C. (me/100g)	Remarks
전라남도 광산군 송정읍 동작리	paddy soil (12)	5.63	2.52	8.15	land readjusted (1968)
전라남도 광산군 서창면 세하리	paddy soil (12)	5.49	1.71	8.82	land readjusted (1972)
전라남도 광산군 대촌면 양과리	paddy soil (9)	5.02	2.56	10.47	—
	up-land soil (6)	5.08	2.62	11.72	—
전라남도 나주군 남평면 경산리	up-land soil (14)	5.85	2.05	11.87	intensive cultivation area of vegetables

試料는 表面에서부터 10 cm 깊이까지의 土壤을 10 a 당 12곳을 취하여 混合한 것을 1점으로 하였으며 採取된 土壤을 陰乾粉碎하고 10 mesh 체로 쳐서 分析試料로 하였다.

2. 試藥 및 機器

1) 試藥

有機溶媒(和光純藥 또는 關東化學製品, EP級)는 모두 再蒸留하여 사용하였다. 정제된 各 溶媒를 20배로 濃縮하고 5 μl를 GLC에 注入하여 chromatogram을 確認하였다.

Florisil (60~80 mesh)은 美國 Sigma社로 부터 구입하여 130°C에서 24시간 이상 活性化시켜 使用하였으며, 農藥標準品中 大部分은 和光純藥(日本)에서 구입하였으며 一部는 서울大學校 農科大學 農化學科 農藥研究室에서 분양받았다.

2) 機器

- (1) Shimadzu 4BM Gas Liquid Chromatograph

- (2) 감압농축기

- (3) Filter and clean-up 22(id)×300 mm glass column

- (4) 120~140 rpm 왕복진탕기

- (5) 500 ml 容量 分液濾斗

3. 實驗方法

(1) 試料의 抽出 및 精製 : AOAC方法(20)에 따라 土壤 10.0 g을 250 ml 삼각플라스크에 달아넣고 0.2 M NH₄Cl溶液 7 ml를 加한 후 15分間 靜置시켰다. 여기에 100 ml의 n-hexane : acetone(1 : 1) 混合液을 넣고 aluminum foil로 싼 고무마개로 단단히 막은 다음 12 시간 진탕하였다. 진탕 후 靜置하여 溶媒層이 分離되면 Florisil을 3~4 cm 정도 채운 內徑 22 mm의 column에 上澄液만 조심스럽게 붓고, 溶出液은 分液여두에 받았다. Flask와 흡을 n-hexane : acetone(1 : 1) 混合液 25 ml씩으로 두차례 씻어 column에 부은 후 同混合液 10 ml로 column을 씻어 내려 流液을 分液여두에 합했다. 分液여두에 蒸溜水 200 ml를 加하고 격렬히 흔

들고 靜置한 후 下層液을 버렸다. 다시 증류수 100 ml 로 溶媒層을 씻고 無水 Na_2SO_4 로 乾燥시켰다. 이를 水浴槽上(40°C)에서 5 ml로 減압농축 시킨 液을 더 이상의 정제없이 GLC分析用으로 사용하였다.

(2) GLC分析

Detector : Ni-63 electron capture detector (ECD)

Column : 3 mm(id)×3 m glass column

Packing material : 1.5% OV-17 and 3% OV-1 on chromosorb W Hp (80~100 mesh)

Temperature : Column oven 220°C, injection port and detector 250°C

N_2 gas flow rate : 40 ml/min

Sensitivity : 6.4×10^{-10} afs

Chart speed : 5 ml/min

Injection volume : 5 μl

各 化合物은 peak 높이에 의하여 作成한 檢量曲線에 따라 定量되었으며, 1.5% OV-17 column과 3% OV-1 column은 定量 및 確認用으로 사용되었다.

III. 結果 및 考察

1. 標準檢量曲線과 回收率

標準農藥混合液을 여러가지 濃度로 희석하여 標準檢量曲線을 作成하고 回收率 및 試料中の 殘留分을 定量하였다.

土壤中 殘留農藥의 回收率은 α -BHC가 72%, γ -BHC가 79%, heptachlor가 78%, aldrin이 93%, heptachlor epoxide(H. epoxide)가 78%, dieldrin이 94%, p, p'-DDD가 82%, p, p'-DDT가 99.2%였다. 이는 0.01~0.04 ppm의 標準農藥混合液 1 ml를 土壤 10.0 g에 混和하고 하루밤 放置한 후에 實驗條件과 同一하게 抽出하고 空試驗과 比較하여 얻은 2 反復의 平均值이다. 土壤試料의 分析結果에는 各 農藥의 回收率을 補正하지 않았다.

2. 土壤中 殘留農藥 水準

耕作地 土壤을 논·밭으로 大別하고 논 地域은 耕地 整理畚과 未耕地 整理畚, 밭 地域은 粗放栽培地와 菜蔬 集約栽培地로 區別하였다. Fig. 2는 標準農藥混合液의 chromatogram과 밭 土壤 抽出液의 chromatogram을 보여주고 있다.

1) 논 土壤

논 土壤中の 殘留分 分析結果는 Table 2와 같다.

논 土壤에서는 α -BHC와 p, p'-DDD의 檢출빈도가 높았으며 그 잔류수준은 각각 trace~0.007 ppm 및 미검출~0.024 ppm이었다. BHC의 경우 α -BHC가 γ -BHC보다 높은 殘留水準과 汚染率을 나타냈다. p, p'-DDT

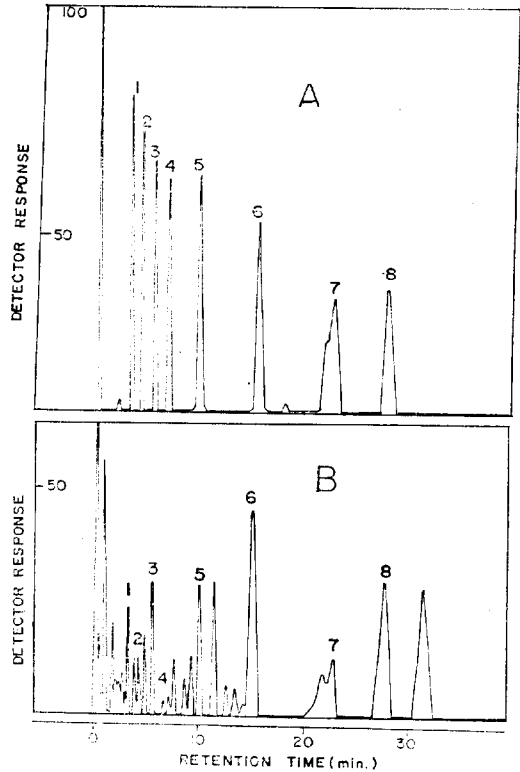


Fig. 2. Chromatograms of pesticides and soil extracts on OV-17 column

A : Organochlorine pesticides

1. α -BHC (0.25 ng)
2. γ -BHC (0.25 ng)
3. Heptachlor (0.25 ng)
4. Aldrin (0.25 ng)
5. H. epoxide (0.5 ng)
6. Dieldrin (0.5 ng)
7. p, p'-DDD (0.75 ng)
8. p, p'-DDT (1.0 ng)

B : Sample soil (up-land)

의 경우 최고 0.065 ppm을 나타낸 試料도 있었다. 서창면 土壤의 경우 aldrin이 가장 높은 平均殘留水準으로 檢出된 것이 특이하나 全般의 土壤보다 낮은 殘留水準을 나타냈다.

未耕地 整理畚인 대촌면 土壤의 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留傾向은 서창면의 그것과 유사했다. α -BHC, p, p'-DDT 및 aldrin의 殘留水準도 0.001 ppm을 넘지 않았다.

이러한 結果는 이미 報告된 他地域 耕作地의 殘留水準에 비해 상당히 낮은 수준이었다^(5,12,15). 주목할 만한 것은 耕地 整理畚과 未整理畚의 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留水準이 차이가 거의 없었던 점이다. 구배어 비교하자면 예상과는 달리 경지정리담에서 그水準이 약간 높았다. 이는 耕地 整理畚이 平野地域에 位置하며, 또 경지정리로 인한 土壤의 酸化·還元層의 교차로 혐기성미생물에 의한 農藥의 分解가 지연되며 기인하지

Table 2. Pesticide residues in agricultural paddy soils⁽¹⁾

Site (classification)	Residues in ppm								
	α -BHC	γ -BHC	Hepta- chlor	Aldrin	H. epoxide	Dieldrin	p, p'-DDD	p, p'-DDT	
Gwangsan-Gun	1	0.005	T ⁽²⁾	T	ND ⁽³⁾	T	T	0.001	ND
Songjeong-Eub	2	0.004	T	T	ND	T	T	0.004	0.046
(land-readjusted)	3	0.006	0.001	T	ND	ND	ND	0.001	ND
	4	0.005	0.001	T	ND	ND	ND	0.004	0.002
	5	0.003	0.001	T	ND	ND	ND	0.002	ND
	6	0.003	T	ND	T	ND	ND	ND	T
	7	0.002	0.001	ND	ND	T	ND	0.001	T
	8	0.002	0.002	T	ND	T	T	0.004	0.012
	9	0.004	T	T	T	ND	ND	0.019	0.004
	10	0.007	T	ND	ND	ND	ND	0.024	0.065
	11	0.002	ND	T	ND	ND	ND	0.006	T
	12	0.003	ND	ND	T	0.001	0.007	0.008	0.006
	av.	0.004	—	—	—	—	—	0.006	0.013
Gwangsan-Gun	1	T	T	ND	ND	T	0.002	ND	ND
Seochang-Myon	2	0.001	ND	ND	T	ND	ND	0.011	ND
(land-readjusted)	3	T	T	T	ND	ND	T	ND	ND
	4	T	T	T	ND	ND	ND	ND	ND
	5	0.002	0.001	ND	0.006	ND	ND	T	0.003
	6	0.002	0.001	ND	0.002	ND	ND	ND	ND
	7	0.001	T	ND	T	T	ND	T	ND
	8	T	T	T	0.004	T	ND	0.010	0.008
	9	ND	ND	ND	T	ND	ND	ND	ND
	10	0.003	0.004	T	0.006	ND	ND	T	0.003
	11	0.002	ND	ND	T	ND	ND	T	ND
	12	0.002	ND	T	0.003	T	ND	T	ND
	av.	0.001	—	—	0.002	—	—	0.002	0.001
Gwangsan-Gun	1	0.005	T	T	0.007	T	ND	0.002	ND
Daechon-Myon	2	T	ND	T	T	T	ND	T	0.011
(natural paddy soil)	3	T	T	T	ND	ND	ND	ND	ND
	4	T	T	T	0.001	T	ND	T	ND
	5	0.004	T	T	T	T	ND	T	ND
	6	0.002	T	T	T	T	ND	ND	ND
	7	0.002	0.001	T	T	ND	ND	T	0.003
	8	0.002	T	T	T	ND	ND	0.001	T
	9	0.001	T	T	0.003	T	ND	T	ND
	av.	0.001	T	T	0.001	T	ND	T	0.001

1) on dry weight basis 2) trace (<0.001 ppm) 3) not detected

않았나 생각한다⁽³⁾.

2) 밭 土壤

대촌면의 밭 土壤은 보리와 果樹(복숭아)를 粗放栽培

한 地域인데 dieldrin이 가장 높은 殘留水準(0.08ppm)을 나타냈다(Table 3). Aldrin을 제외한 7種의 有機鹽素系 殺虫劑 殘留分이 大部分의 試料에서 檢出되었으

Table 3. Pesticide residues in agricultural up-land soils⁽¹⁾

Site (classification)	Residues in ppm								
	α -BHC	γ -BHC	Heptachlor	Aldrin	H. epoxide	Dieldrin	p, p'-DDD	p, p'-DDT	
Gwangsan-Gun. Dae- chon-Myon (extensive cultivation area)	1	0.001	0.001	ND	T	ND	0.013	ND	ND
	2	0.002	T	T	0.001	T	0.007	T	T
	3	0.003	0.002	T ⁽²⁾	ND ⁽³⁾	T	0.009	ND	0.007
	4	0.002	0.001	T	ND	0.002	0.013	T	T
	5	0.002	T	0.006	ND	0.001	0.005	T	0.011
	6	0.002	T	0.007	ND	0.002	0.002	0.003	0.011
	av.	0.002	0.001	0.002	—	0.001	0.008	—	0.005
Naju-Gun. Nampy- ong-Myon (intensive cultivation area)	1	0.003	0.001	0.002	0.001	0.016	0.029	0.009	0.027
	2	0.002	ND	ND	T	0.004	0.013	0.007	0.047
	3	0.001	T	T	ND	0.011	0.020	0.044	0.023
	4	0.004	0.003	0.004	0.005	0.034	0.044	0.009	0.055
	5	0.003	0.001	0.008	0.004	0.028	0.032	0.008	0.004
	6	T	T	0.002	ND	0.018	T	0.013	0.005
	7	T	T	0.002	ND	0.013	ND	0.013	0.004
	8	0.002	0.001	0.007	T	0.018	ND	0.220	0.054
	9	0.005	0.013	0.007	T	0.018	ND	0.018	0.128
	10	0.003	0.002	0.011	T	0.022	0.070	0.017	0.152
	11	0.002	0.002	0.003	T	0.013	0.032	0.015	0.103
	12	T	T	0.005	T	0.015	0.024	0.007	0.024
	13	0.003	0.002	0.007	T	0.050	0.022	0.002	0.003
	14	T	T	T	ND	0.003	0.006	0.011	0.004
av.	0.002	0.002	0.004	0.001	0.019	0.021	0.028	0.045	

1) on dry weight basis 2) trace (<0.001 ppm) 3) not detected

며 최고 0.013 ppm까지 檢出되었다.

배추, 무우, 당근, 파 등을 集團的으로 集約栽培하는 羅州郡 남평면의 밭 土壤은 8種의 有機鹽素系 殺虫劑 殘留分 모두 높은 汚染率과 높은 殘留水準을 보였다. H. epoxide, p, p'-DDD, p, p'-DDT 및 α -BHC는 全 試料에서 檢出되었다.

H. epoxide와 dieldrin이 는 土壤에서는 trace의 水準인데 比하여 밭 土壤에서는 各各 平均 0.014 및 0.017 ppm으로 檢出되었다. 논보다 밭에서 dieldrin의 殘留水準이 더 높은 것은 밭作物의 방역에 drin劑를 많이 使用한 점과 논토양에서의 환원층 발달, 습윤상태, 혐기성 미생물의 활동 등에 의한 drin劑의 빠른 分解의 結果가 아닌가 생각된다^(2,3,15).

以上的 結果를 종합하여 Table 4에 실었다. 一般的으로 는 土壤보다는 밭 土壤이 有機鹽素系 殺虫劑에 對한 높은 汚染率과 殘留水準을 보였으며, 밭 土壤中

에서도 集約栽培地가 더 많은 殘留程度를 나타냈다. 이러한 結果는 作付體系的 多樣化와 集約栽培에 따른 多量의 農藥使用에 의한 것으로 여겨진다.

要 約

광주근교 경작지 토양 53점의 유기염소계 살충제 8종의 잔류분을 分析하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1) Dieldrin을 제외한 7種의 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留分이 60% 以上の 試料에서 檢出되었다. 특히 α -BHC는 거의 모든 試料에서 檢出되었으며 p, p'-DDT의 잔류수준이 가장 높았다.

2) 논 토양보다는 밭 토양에서 높은 汚染率과 높은 殘留水準을 보였다.

3) 경지정리담과 미정리담의 유기염소계 살충제의 잔류수준은 차이가 거의 없었다.

Table 4. Summary of pesticide residues in total soil samples⁽¹⁾

Pesticides		α -BHC	γ -BHC	Hepta-chlor	Aldrin	H. ep-oxide	Dieldrin	p, p'-DDD	p, p'-DDT	Total
Paddy field	No. of samples	33	33	33	33	33	33	33	33	
	No. of positive samples (%) ⁽²⁾	32(97)	26(79)	22(67)	20(61)	15(45)	6(18)	25(76)	15(45)	
	Range of detected residues (ppm)	T ⁽³⁾ -0.007	ND ⁽⁴⁾ -0.004	ND-T	ND-0.007	ND-0.001	ND-0.007	ND-0.024	ND-0.065	
	Average (ppm)	0.003	T	T	0.001	T	T	0.003	0.006	0.014
Upland field	No. of samples	20	20	20	20	20	20	20	20	
	No. of positive samples (%)	20(100)	19(95)	18(90)	12(60)	19(95)	17(85)	18(90)	19(95)	
	Range of detected residues (ppm)	T-0.005	T-0.013	ND-0.011	ND-0.005	ND-0.050	ND-0.032	ND-0.220	ND-0.152	
	Average (ppm)	0.002	0.001	0.004	T	0.014	0.017	0.020	0.033	0.091
Total	No. of samples	53	53	53	53	53	53	53	53	
	No. of positive samples (%)	52(98)	45(85)	40(75)	32(60)	34(64)	23(43)	43(81)	34(64)	
	Range of detected residues (ppm)	T-0.007	ND-0.013	ND-0.011	ND-0.007	ND-0.050	ND-0.032	ND-0.220	ND-0.152	
	Average (ppm)	0.002	T	0.001	T	0.005	0.006	0.009	0.016	0.039

1) on dry weight basis 2) percent of positive samples 3) trace (<0.001 ppm) 4) not detected

參 考 文 獻

- 吳秉烈, 鄭永浩, 李秉武 (1981): 韓國農化學會誌, 24, 112.
- 湯嶋健, 桐谷圭治, 金澤純 (1974): 生態系と農藥, 現代科學選書, 東京, pp. 56~63.
- 鐵塚昭三 (1978): 微生物生態研究會編 微生物の生態, 興公出版センタ, 東京.
- Harris, C. R. (1972): *Ann. Rev. Entomol.*, 17, 177.
- 朴昌奎, 朴魯東 (1980): 韓國農化學會誌, 23, 58.
- 李瑞來, 姜淳英, 朴昌奎, 李鉦浩, 盧在植 (1976): 韓國農化學會誌, 19, 112.
- 李奎承, 朴昌奎 (1979): 韓國農化學會誌, 22, 109.
- 林善旭, 李重吉, 韓基確 (1977): 韓國農化學會誌, 20, 310.
- Hassall, K. A. (1969): *World Crop Protection Vol. 2*. Iliffe Books Ltd., London, pp. 66~101.
- Moore, T. W. and Moore, E. A. (1974): *Environmental Chemistry*, Academic Press, U.S.A. pp. 453~458.
- 朴昌奎, 俞在潤 (1972): 韓國農化學會誌, 15, 7.
- 李奎承 (1981): 韓國農化學會誌, 24, 155.
- Menzie, C. M. (1972): *Ann. Rev. Entomol.*, 17, 199.
- 李成煥, 洪鍾旭 (1968): 新製農藥學, 鄉文社, 서울, pp. 92~116.
- 馬涓植 (1982): 碩士學位論文(서울大學校).
- Edwards, C. A. (1973): *Environmental Pollution by Pesticides*, Plenum Press, London and New York, pp. 409~439.
- Saha, J. G. (1971): *J. AOAC.*, 54, 1.
- Woodwell, G. M., Craig, D. P. and Johnson, H. A. (1971): *Science*, 174, 1101.
- Cade, T. J., Lincer, J. L., White, C. M., Roseneau, D. G. and Swartz, L. G. (1971): *Science*, 172, 955.
- Woolson, E. A. (1974): *J. AOAC.*, 57, 604.