

畚土壤 및 水稻體中 Diazinon 의 殘留評價

李泳得*·李成熙*·朴英善*

(1983년 6월 18일 접수)

Evaluation of Diazinon Residues in Paddy Soil, Brown Rice and Rice Straw

Young Deuk Lee*, Seong Hee Lee* and Young Sun Park*

Abstract

A study was undertaken to investigate the persistence of diazinon in two different soils under field conditions. Half-life of diazinon granule(5%) incorporated into soils at a rate of 0.15 kg a.i./10a was 11 and 9~12 days in Suweon and Iri soil under field conditions, respectively. Diazinon residues in brown rice and rice straw harvested from Suweon field were also evaluated by scheduled application intervals. On the basis of maximum residue limit of diazinon in brown rice, it is recommended that the insecticide could be applied upto 15 days before harvest at the limit of 4 spraying times.

緒 論

Diazinon [0, 0-diethyl-0-(2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl) phosphorothioate]은 國內登錄 藥劑中 가장 많이 사용되고 있는 有機磷系 殺虫劑의 하나로 1981年 有效成分量으로 740%을 粒劑, 乳劑, 粉劑 및 水和劑 型態로 供給, 撒布하였으며 특히 水稻에서의 이화명 나방 및 벌구류 防除에 널리 쓰이고 있다.⁽¹⁾

Diazinon 은 그 藥劑特性上 撒布後 植物體內로 신속히 移行되며 加水分解等 여러 대사과정과 증산작용에 의해 消失되는 것으로 알려져 있다.^(2,3) 또한 土壤中에서는 植物體로의 移行外에 揮發, 溶脫, 吸着 및 pH, 水分, 有機物含量等 土壤의 物理化學의 特性에 따른 分解^(3~5), 그리고 土壤微生物에 의한 分解等^(6~8) 여러 經路를 通해서 결국 消失되나 여러 環境因子들의 關與程度에 따라 그 殘留期間에는 상당한 차이를 보인다.⁽⁹⁾ 따라서 相異한 自然環境條件下에서 農藥의 土壤中殘留

消長 및 農作物中 殘留水準을 파악하는 것은 農藥의 安全使用이란 側面에서 매우 중요시된다. 그럼에도 불구하고 國內에서 diazinon 劑의 殘留에 關하여는 制限된 條件下에서의 研究報文만이^(10,11) 發表되어 있을 뿐이다.

따라서 本實驗에서는 國內에서 水稻에 널리 쓰이고 있는 diazinon 粒劑를 供試藥劑로하여 圃場條件下에서 土壤中 殘留消長을 究明하고 아울러 收穫期 植物體中 殘留程度를 評價하므로써 農藥安全使用에 대한 基礎資料로 活用코자 하였다.

材料 및 方法

1. 圃場試驗

土壤殘留性試驗은 水原近郊 農家圃場과 全羅北道 農村振興院 所有圃場의 2個 圃場에서 實施하였고 作物殘留性試驗은 土壤殘留性試驗을 實施한 同一한 水原近郊

*農村振興廳 農藥研究所 (Agricultural Chemicals Research Institute, ORD, Suweon, Korea)

Table 1. Physical and chemical characteristics of soils used

Soil source	Soil texture	Soil separate			pH	Organic matter (%)	Cation exchange capacity (me/100g)
		Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)			
Suweon	SL	55.2	33.5	11.3	5.0	1.3	6.6
Iri	SiL	15.8	64.9	19.3	5.4	2.3	9.1

圃場에서 同時에 수행하였다. 各 試驗圃場의 土壤特性은 Table 1 과 같다.

水稻品種으로는 풍산벼를 供試하였으며 試驗區당 面積은 45 m²로 하였다. 各 試驗에는 對照區를 포함시켰으며 區間은 plastic 板을 使用, 隔離시켰다.

藥劑撒布는 1 回 施用量을 diazinon 粒劑(5%) 0.15 kg a.i./10 a로 하여 水面에 均一하게 撒布하였고 기타 栽培방법은 표준경증법에 準하였다.

土壤殘留性試驗의 경우 刈收後 1주일 간격으로 1회, 2회 撒布하였다. 作物殘留性試驗의 경우는 土壤殘留性試驗의 경우와 同一하게 基本藥劑撒布로 1회, 2회를 포함시키고, 安全使用基準의 設定을 목적으로 收穫豫定日을 감안, 수확후 30, 15, 7일에 各各 撒布하여 3회, 4회, 5회 撒布區를 追加하였다.

試料採取 및 調製는 土壤의 경우 最終藥劑撒布後 0, 3, 7, 15, 30, 60일에 試驗區당 10個地點에서 auger를 利用, 採取한 후 잘 混合하여 均一한 試料를 얻었다. 水稻는 1982年 10月 2일에 收穫하였는데 玄米의 경우 陰乾後 破皮, 麥殼하여 20~60 mesh 사이의 試料를 利用 하였으며 穞질은 陰乾, 磨碎한 後 40 mesh로 篩別하여 分析試料로 使用하였다.

2. 實驗室試驗

土壤殘留性試驗의 경우 圃場과 實驗室條件下에서의 殘留消長을 比較하기 위하여 實驗室試驗을 遂行하였다. 즉 圃場試驗 供試土壤을 10 mesh로 篩別하고 acetone에 녹인 diazinon 標準溶液을 1.5 ppm이 되도록 注加, 混和한 후 試驗管(3×20 cm)에 20 g씩 달아넣고 蒸溜水 20 ml를 加하여 湛水狀態가 되도록 하였다. 이 試驗管入口를 aluminium foil로 잘 덮은 후 incubator에 넣어 30±2°C로 유지하면서 藥劑處理後 0, 3, 7, 15, 30, 60일에 試料를 各各 採取하여 土壤中 diazinon의 殘留量을 分析하였다.

3. 試料抽出 및 精製

가. 土壤 : 토양 20 g(oven-dry basis)에 100 ml acetone을 加한 후 2時間동안 진탕추출하였다. 抽出物을 減壓濾過한 후 50 ml acetone으로 殘渣 및 容器를 씻어내려 먼지의 濾液과 合하였다. 두 濾液을 40°C에서 減壓濃縮하여 acetone을 溜去하고 殘渣를 80 ml hexane으로 抽出, 250 ml 分液漏斗에 옮겼다. 여기에 蒸

溜水 30 ml, 飽和食鹽水 10 ml를 加하고 1分間 격렬하게 혼든후 靜置하여 水溶液層을 버렸다. Hexane層을 10 g 無水 Na₂SO₄에 通過시켜 脫水시키고 40°C에서 減壓濃縮, 乾固한 후 5 ml hexane에 再溶解하여 GLC 供試液으로 하였다.

나. 玄米 및 穞질 : 試料 20 g에 蒸溜水 10 ml를 加한 후 均一하게 混合하고 1時間동안 放置하였다. (穞질의 경우는 10 g 試料에 蒸溜水 50 ml를 加하였다.) 여기에 acetonitrile 100 ml를 加하고 2時間 동안 振盪 抽出하였다. 抽出物을 減壓濾過한 후 30 ml acetonitrile로 殘渣 및 容器를 씻어내려 먼지의 濾液과 合하였다. 두 濾液을 1 l 分液漏斗에 옮겨 hexane 80 ml, 飽和食鹽水 50 ml, 蒸溜水 500 ml를 차례로 가한후 1分間 격렬하게 흔들었다. 一定時間 靜置한 후 水溶液層을 버리고 hexane層을 脫水하여 減壓濃縮, 乾固시킨 후 5 ml hexane에 再溶解하여 GLC 供試液으로 하였다.

4. GLC 分析

本實驗에서 diazinon 殘留分析時 使用한 GLC 分析條件은 다음과 같다.

- Instrument : Tracor Model 550 Gas Chromatograph
- Detector : Flame photometric detector(P-mode)
- Column : 1 m×4 mm i.d. spiral glass column packed with 1.5% OV-101/1.95% OV-210(1 : 1w/w) on Chromosorb W, HP (80~100 mesh)
- Temperature(°C) : Column oven 160
Detector block 190
Injection port 215
- Gas flow rate : Carrier N₂ 80
(ml/min) Fuel H₂ 100
O₂ 20
Air 20
- Injection volume : 3~5 μl
- Chart speed : 0.25 "/min

上記條件下에서 diazinon의 retention time은 1.7 min였다.

5. 回收率

無處理土壤, 玄米 및 穞질 試料에 acetone에 녹인

diazinon 標準溶液을 0.05~1.0 ppm 이 되도록 處理, 混和하고 2時間동안 放置한 후 위의 分析過程으로 回收率을 算出하였다.

結果 및 考察

1. 回收率 및 檢出限界

試料에 따른 diazinon 의 回收率과 分析誤差는 Table 2와 같다.

Table 2. Recovery of diazinon from fortified soil, brown rice and rice straw

Substrate	Fortification(ppm)	Recovery(%)*
Suweon soil	0.05	92.5 ± 6.7
	0.5	94.9 ± 2.2
Iri soil	0.05	97.1 ± 3.7
	0.5	94.4 ± 0.2
Brown rice	0.05	86.3 ± 16.7
	0.5	94.9 ± 11.5
Rice straw	0.1	85.1 ± 5.2
	1.0	92.4 ± 5.0

*mean values for triplicate samples with standard errors

全 供試 試料에서 回收率은 80%以上이었으며 그 分析誤差도 玄米試料에서 다소 컸던 것을 제외하고는 좋은 結果를 얻었다. Diazinon 의 GLC-SPD 最少檢出量은 0.2 ng 이었으며 이에 따른 分析法의 最少檢出限界는 土壤과 玄米에서는 0.01 ppm, 벼짚에서는 0.02 ppm 으르 이는 實驗의 分析值와 一致하였다.

2. 土壤中 diazinon 의 殘留消長

水原 및 裡里 圃場條件下에서 土壤中 diazinon 의 殘

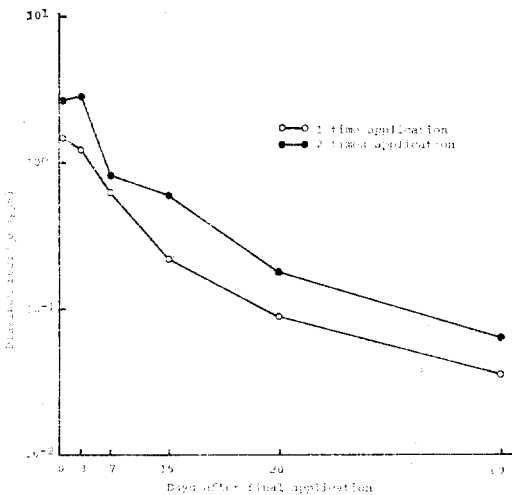


Fig. 1. Persistence of diazinon in Suweon soil under field conditions

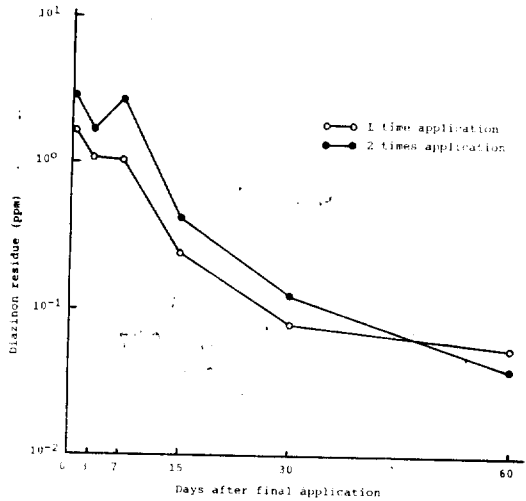


Fig. 2. Persistence of diazinon in Iri soil under field conditions

留消長은 各各 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다.

圃場地域別 그리고 撒布回收에 關係없이 그 消長樣相은 비슷하였다. 藥劑撒布 初期에 다소 消失이 지연되는 傾向을 보였는데 이는 供試藥劑의 劑型이 粒劑이었던 때문이라 생각된다. 藥劑撒布後 30日부터 60日사이에는 初期에 비해 그 消失程度가 다소 完만한 傾向을 보였다.

回歸曲線式에 의해 구한 半減期를 보면 水原圃場에서는 撒布回數에 關係없이 11日정도였으나 裡里圃場에서는 1回撒布時 약 12日, 2回撒布時는 약 9日로 2回撒布區에서 다소 짧은 半減期를 보였다.

實驗室試驗에서의 diazinon 殘留消長은 Fig.3와 같다.

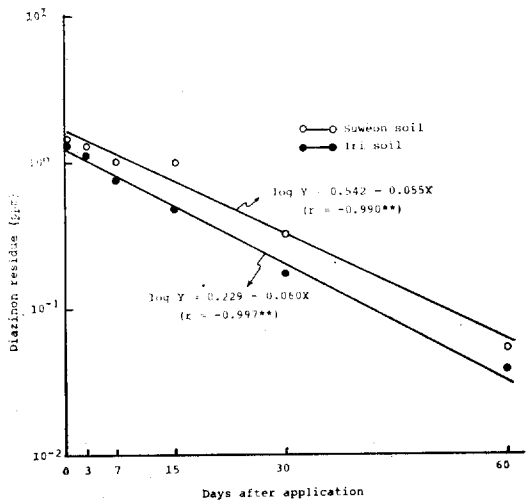


Fig. 3. Persistence of diazinon in Suweon and Iri soils under laboratory conditions

Table 3. Diazinon residues in harvested brown rice and rice straw with different application schedule

Application frequency	Application date	Days after final application	Diazinon residue (ppm)*	
			Brown rice	Rice straw
1	6/3	120	<0.01	0.08
2	6/3, 6/10	113	<0.01	0.16
3	6/3, 6/10, 9/2	30	0.05	1.31
3	6/3, 6/10, 9/17	15	0.05	0.95
3	6/3, 6/10, 9/25	7	0.09	3.81
4	6/3, 6/10, 9/2, 9/17	15	0.09	2.72
4	6/3, 6/10, 9/17, 9/25	7	0.13	4.38
5	6/3, 6/10, 9/2, 9/17, 9/25	7	0.14	4.76

*mean values for triplicate samples

水原土壤에서는 半減期가 12.6日, 裡里土壤에서는 11.6日로 나타났으며 圃場試驗結果와 큰 차이가 없었다. 그러나 藥劑의 消失樣相은 圃場試驗과 다소 差異를 보여 初期遲延現象이 나타나지 않았는데 이는 實驗室試驗 處理藥劑가 粒劑가 아닌 標準品이었던 때문이라 생각된다.

3. 玄米 및 收穫期 變질중 diazinon 殘留水準

撒布回數와 收穫前 撒布時期를 달리하여 diazinon 粒劑를 撒布한 후 圃場에서 收穫한 玄米 및 變질중의 diazinon 殘留量을 分析한 結果는 Table 3와 같다.

收穫前 120, 113日에 各各 1回 및 2回 藥劑撒布한 玄米試料를 除外하고는 全試料에서 diazinon 이 檢出되었는데 이는 Sethunathan等(2) 및 Laanio等(3)이 報告한 바와 같이 水面撒布한 diazinon 이 뿌리를 거쳐 植物體內로 吸收移行된 때문으로 생각된다. 玄米의 경우 撒布回數가 증가할 수록 또한 撒布時期가 收穫日에 가까울수록 그 殘留量이 증가하였는데 FAO/WHO 및 환경청 고시 殘留許容基準(0.1 ppm)을 감안할 때 本藥劑의 安全使用基準은 收穫前 15日限, 撒布回數 4回以內로 設定하는 것이 바람직하다고 생각된다. 變질의 경우 撒布回數 3回以上에서 그 殘留量이 크게 增加하는 경향이였으며 그 범위는 0.08~4.76 ppm 이었다.

要 約

水原 및 裡里 2個圃場에서 diazinon 粒劑의 土壤中 殘留消長을 究明하고 藥劑 撒布回數 및 時期別로 收穫한 玄米 및 變질중 diazinon 의 殘留量을 調査한 結果는 다음과 같다.

1) 水原 및 裡里 圃場條件下에서 土壤中 diazinon 의 半減期는 9~12日로 撒布回數와 圃場間에 큰 差異가

없었다.

2) 實驗室試驗에서 diazinon 의 土壤中 半減期는 水原土壤에서 12.6日, 裡里土壤에서 11.6日이었다.

3) 藥劑處理別 玄米中 diazinon 의 殘留量은 不檢出 ~0.14 ppm으로 이에 따른 安全使用基準은 收穫前 15日限, 撒布回數 4回以內였다.

4) 變질중 diazinon 의 殘留量은 0.08~4.76 ppm 의 範圍였다.

參考文獻

1. 農藥工業協會 : 農藥年報 (1982).
2. Sethunathan, N., Caballa, S., and Pathak, M.D. (1971) : Absorption and translocation of diazinon by rice plants from submerged soils and paddy water and the persistence of residues in plant tissues, *J. Econ. Entomol.*, **64**, 571.
3. Laanio, T. L., Dupuis, G., and Esser, H. O. (1972) : Fate of ¹⁴C-labeled diazinon in rice, paddy soil and pea plants, *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 1213.
4. Konrad, J. G., Armstrong, D. E., and Chesters, G. (1967) : Soil degradation of diazinon, a phosphorothioate insecticide, *Agronomy J.*, **59**, 591.
5. Getzin, L. W. and Rosefield, I. (1966) : Persistence of diazinon and zinophos in soils, *J. Econ. Entomol.*, **59**, 512.
6. Sethunathan, N., and Pathak, M. D. (1972) : Increased biological hydrolysis of diazinon after repeated application in rice paddies, *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 586.
7. Sethunathan, N. and Pathak, M. D. (1971) :

- Development of diazinon-degrading bacterium in paddy water after repeated applications of diazinon, *Can. J. Microbiol.*, **17**, 699.
8. Sethunathan, N. and MacRae, I. C. (1969) : Persistence and biodegradation of diazinon in submerged soils, *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 221.
 9. Bartsch, E. (1974) : Diazinon II. residues in plants, soil, and water, *Residue Reviews*, **51**, 37.
 10. 宋炳薰, 鄭永浩, 朴英善 (1982) : IBP의 反覆處理가 湛水土壤中 農藥의 分解에 미치는 影響, 한국 환경농학회지, **1**, 65.
 11. 李海根 (1981) : 生藥施用과 diazinon의 連用이 土壤中 diazinon의 分解에 미치는 影響, 한국농화학회지, **24**, 1.