

湛水土壤중 BPMC 및 Carbofuran의 分解特性

朴 昌 奎* · 諸 年 太*

(1983년 11월 18일 접수)

Degradation Patterns of BPMC and Carbofuran in Flooded Soils

Chang Kyu Park* and Yeon Tae Je*

Abstract

The effects of soil factors, pesticide application levels and environmental factors on the degradation of two carbamate insecticides, BPMC and carbofuran, in soil were studied under flooded and non-flooded conditions. The degradation patterns of BPMC or carbofuran were similar in flooded and non-flooded soils. It was also found that carbofuran was more persistent than BPMC in the test soil. Regards to organic contents of soils, high contents of organic matter reduced degradation of either BPMC or carbofuran and high soil pH accelerated degradation of both insecticides. Soil microorganisms seem to play an important role in the degradation of BPMC and carbofuran. Both chemical and biological degradations appear to contribute transformation of BPMC and carbofuran in the flooded soil.

I. 緒 論

BPMC(2-s-butylphenyl-N-methyl carbamate)는 1962年 Metcalf 등⁽¹⁾에 의하여 殺虫力이 처음 보고된 뒤 1969年 日本에서 Osbac, Bassa 라는 商品名으로 市販한 接觸毒性的 carbamate 系 殺虫劑로서⁽²⁾ 國內에서는 1974년부터 生産, 벼의 螟子類 및 매미虫類 防除에 主로 使用해왔다. Carbofuran (2,2-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl N-methylcarbamate)은 1967年 美國 FMC社에서 開發, Furadan, Curaterr 등의 商品名으로 알려진 浸透性·接觸毒性的 carbamate 系 殺虫劑로서⁽²⁾ 殺蟬劑·殺線虫劑로도 使用되며, 國內에서는 1975년부터 生産, 벼의 螟子類·매미虫類·線虫類, 당근의 뿌리혹線虫 및 담배의 거세미나방 防除등 광범위하게 使用해왔다.

BPMC 및 carbofuran은 carbamic 酸의 誘導體로 ester 結合을 가지고 있으며, BPMC는 融點 32°C, 沸點 112~113°C(0.2 mmHg), 比重 1.050의 無色結晶으로 물에 對한 溶解度는 660 ppm(30°C)이며, acetone, benzene 등에 잘 녹고, 알칼리와 強酸에 不安定하다. 쥐에 對한 急性經口毒性 LD₅₀는 410 mg/kg, 잉어에 對한 LC₅₀(48h)는 12.6 ppm이며, 製劑로는 乳劑·水和劑·粒劑·粉劑등이 있다⁽²⁾. Carbofuran은 融點 150~152°C, 蒸氣壓 2×10⁻⁵ mmHg(33°C), 比重 1.180의 白色結晶으로 물에 對한 溶解度는 700 ppm(25°C)이며, acetone, acetonitrile 등에 잘 녹고, 알칼리에 不安定하다. 쥐에 對한 急性經口毒性 LD₅₀는 8~14 mg/kg, 송어에 對한 LC₅₀(96h)는 0.28 ppm이며, 製劑로는 水和劑·粒劑등이 있다⁽²⁾.

作物保護를 위하여 環境중 撒布한 農藥은 病·害虫 防除, 除草등 原 使用目的 외에 대부분 大氣·土壤·水

*서울대학교 農科大學 (College of Agriculture, Seoul National University, Suwon 170, Korea)

質 등에 殘留하게 되며, 그들 自然環境으로부터 直接 또는 動·植物體나 食品 등을 경유하여 人畜에 蓄積되는 것으로 알려져 많은 注目を 받아왔다^(8~5). 특히 1930年代末에 등장한 有機鹽素系 農藥은 오랜 使用期間, 많은 使用量, 높은 殘留性 등으로하여 慢性毒性이 問題되어, DDT, BHC, Drin 劑 등 대부분 使用禁止 또는 制限措處를 받고 있다. 비슷한 시기에 등장한 有機磷系 農藥은 環境 중 대체로 分解되기 쉽고 動植物體內에서도 酵素의 作用으로 쉽게 分解되어 慢性毒性의 問題는 적으나, 人畜에 대한 急性毒性이 강한 것들이 많아 큰 短點이 되고 있으며, 최근에는 原劑內의 不純物 또는 分解產物들 중 毒性이 더 강한 成分이 알려지기도 하였다⁽⁶⁾. 한편 1960年代에 등장한 carbamate系 農藥은 대부분 人畜에 대한 急性毒性이 낮고 動·植物體나 環境中 分解도 빨라 環境效果가 적으며, 또 使用期間도 길지 않아 抵抗性 害虫의 發見이 드문 點 등으로하여 각광을 받아⁽⁷⁾ 國內에서도 최근 使用量이 현저히 증가하고 있는 추세에 있다.

土壤中 carbamate系 農藥의 分解에 영향을 미칠 것으로 생각되는 因子들로는 化合物의 化學構造·揮發性·溶解度·處理濃度·製劑형태 등 農藥의 特性과 土壤의 構造·土性·水分含量·有機物含量·pH·陽이온置換容量 등 土壤의 性質과 光·微生物活動·溫度 등 環境因子들을 들 수 있다⁽⁷⁾. 土壤中 carbamate系 殺虫劑의 分解 또는 殘留性에 관한 報文은 많으나^(8~14), 湛水與否 pH와 有機物含量 등 土壤條件, 農藥의 處理水準, 그리고 微生物과 溫度 등 環境要因의 效果를 評價하기에는 充分하지 않다.

Carbamate系 農藥의 殘留分析으로는 carbamate 化合物을 電子親和力이 큰 電子捕獲檢出器에 민감한 誘導體로 轉換시켜 分析하는 GLC-ECD法이 使用되고 있으며⁽⁷⁾ 誘導體轉換은 phenol을 ether化하는 方法이 보편적으로 利用되고 있다. 즉 carbamate分子를 알칼리加水分解後, 2,4-dinitrophenyl ether 誘導體로 轉換시키는 方法이^(15~16) 回收率과 感度면에서 優秀한 것으로 報告되어 있다⁽¹⁷⁾.

近來 國內의 carbamate系 殺虫劑의 消費가 增加하고 있다⁽¹⁸⁾. 따라서 處理한 이들 殺虫劑의 環境化學 및 環境效果에 관한 研究가 切實히 要望되고 있다. 本 研究에서는 carbamate 殺虫劑의 主種을 이루고 있는 BPMC 및 carbofuran을 對象으로, 湛水土壤에서 化學的 轉換에 미치는 要因을 檢討하여 安全한 農藥使用의 資料를 마련코저 하였다.

II. 材料 및 方法

1. 試 藥

Hexanes: Fischer Co. (U.S.A.), pesticide grade, isomeric mixture

Acetone: Kanto Co. (Japan), EP, 再蒸溜 沸點 56~57°C 分割使用

Methylene chloride: Kanto Co. (Japan), EP, 再蒸溜 沸點 39~40°C 分割使用

2,4-Dinitrofluorobenzene: Wako Co. (Japan), 化學用, 再蒸溜 沸點 127~128°C 分割使用

Potassium hydroxide: Fischer Co. (U.S.A.), 5% (w/v) 水溶液을 調製하여 使用

Borax(sodium tetraborate): Kanto Co. (Japan), GR, 10% (w/v) 水溶液을 調製하여 使用

Sodium azide: Junsei Co. (Japan), 97%, 2% (w/v) 水溶液을 調製하여 使用

Sodium carbonate: Wako Co. (Japan), 98%

Pesticides: BPMC 標準品(Wako Co., Japan)

Carbofuran 標準品(FMC Corp., U.S.A)

BPMC 原劑(95%), carbofuran 原劑(75%)

標準農藥 混合液: BPMC 및 carbofuran 標準品을 acetone에 溶解시켜 각각 2,000 ppm 이 되도록 母液을 만든 다음 이를 다시 희석하여 200 ppm 과 20 ppm 의 標準溶液을 調製

農藥原劑 混合液: BPMC 및 carbofuran 原劑를 acetone에 溶解시켜 각각 2,000 ppm 이 되도록 母液을 만든 다음 이를 희석하여 200 ppm, 20 ppm 의 溶液을 調製

2. 土壤試料

1982年 7月 中旬 京畿道 水原 서울 農大부근의 논 土壤 및 灌溉水를 採取하였다. 土壤은 10 cm 깊이의 表土를 取하여 風乾後 2 mm 눈금체를 통과시켰으며, 分析한 몇가지 理化學的 性質을 Table 1에 실었다.

Table 1. Physical and chemical properties of test soil

Moisture (%)	pH (1:2.5H ₂ O)	Particle size distribution (%)			O.M. (%)	C.E.C. (me/100g)
		sand (%)	silt (%)	clay (%)		
8.7	5.3	48.0	21.6	30.4	2.4	11.2

3. 土壤試料 調製 및 農藥處理

(1) 土壤水分 含量에 따른 分解特性

試料土壤 20 g 을 試驗管(25×200 mm)에 取하고, 圃場處理濃度(有效成分으로 BPMC 는 0.6~0.8 ppm, ca-

rbofuran 은 0.9~1.2 ppm)에 가까운 土壤무게기준 각각 1.0 ppm 이 되도록 農藥原劑 混合液(200 ppm)을 0.1 ml 加하고(有效成分으로 BPMC 는 19 μg, carbofuran 은 15 μg 加한 것임), 균일하게 섞은 後, 灌溉水を 각각 0, 20, 40 ml 加하여 水分含量을 각각 8.7, 117.4 및 226.1%로 만든 다음 水分의 蒸發을 막기 위해 parafilm 으로 封한 後, 圃場條件에 가깝도록 日光이 잘 드는 屋外에 두었다.

(2) 土壤 pH 水準에 따른 分解特性

pH 5.3인 試料土壤에 CaCO₃ 를 土壤 g 당 10, 50 mg 加하여 調整한 1個月後의 pH 는 각각 7.4와 7.7이었다 이들 세가지 土壤을 각각 20 g 시험관에 取하고 農藥原劑 混合液(200 ppm)을 0.1 ml 加하고, 균일하게 섞은 後 灌溉水 20 ml 를 加하여 湛水狀態로 한 다음 封한 後, 屋外에 두었다.

(3) 土壤有機物 含量에 따른 分解特性

有機物含量 2.4%인 試料土壤의 比較土壤으로 有機物含量이 높은 두가지 土壤(17.7% 및 30.1%)을 택하여 pH와 水分含量은 同一하게 調整하였다. 이들 有機物含量 차이가 현저한 세가지 土壤 20 g 을 각각 시험관에 取한 다음 (2)번과 同一하게 處理하였다.

(4) 農藥 處理濃도와 分解率

試料土壤 20 g 을 시험관에 取하고 土壤무게기준 0.1, 1.0, 10.0 ppm 이 되도록 農藥原劑 混合液 20, 200, 2000 ppm 을 각각 0.1 ml 加하여 균일하게 섞은 後, (2)번과 同一하게 處理하였다.

(5) 分解에 미치는 土壤微生物의 影響

試料土壤을 aluminum 箔위에 얇게 펼쳐 加壓殺菌器에 넣어 1日 간격으로 121°C 에서 1時間동안 3回 加壓殺菌시켰다. 또한 試料土壤 g 당 2% sodium azide 水溶液을 0.1 ml 加하여 균일하게 섞은 後 1週日間 靜置하여 殺菌시켰다. 上記 加壓殺菌土壤 sodium azide 處理殺菌土壤 및 無殺菌土壤을 각각 20 g 시험관에 取하고 以後 (2)번과 同一하게 處理하였다.

(6) 分解에 미치는 溫度的 影響

試料土壤 20 g 을 시험관에 取하고, 農藥原劑 混合液(200 ppm)을 0.1 ml 加한 다음, 균일하게 섞은 後 灌溉水를 20 ml 加하고, 封한 後 각각 8, 25, 30°C 에서 恒溫 處理하였다.

上記 農藥處理가 끝난 土壤試料들은 處理日(1982年 8月 22日)로부터 각각 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60日後 殘留量을 分析하였다.

4. 抽出 및 精製

土壤으로부터 BPMC 및 carbofuran의 同時抽出은 Ueji 등.⁽¹³⁾이 BPMC의 抽出에 使用했던 acetone/met-

hylene chloride가 carbofuran의 抽出에도 좋은 回收率을 보여 두가지 農藥의 同時抽出에 使用하였다. 각각의 試料를 分析예정일에 回收하여 土壤과 물層을 分離하였다. 土壤은 200 ml의 삼각 flask에 옮기고, 100 ml의 acetone을 加하고, 封한 後 往復震盪器(220~230 回/分)상에서 1時間동안 진탕抽出하였다. 진탕液을 濾過하여 濾過液을 55°C의 減壓濃縮機에서 5 ml 정도로 농축하였다. 濃縮液을 分液漏斗에 옮겨 20 ml의 methylene chloride로 두번 抽出하여 非極性 不純物을 제거하였다. Methylene chloride層을 分離하여 35°C의 減壓濃縮機에서 濃縮하였다. 이 濃縮液을 5 ml의 hexanes/acetone(90 : 10, v/v)混合液에 溶解시켰다. 物層은 20 ml의 methylene chloride로 두번 抽出하였다. 抽出液을 分離하여 35°C의 減壓濃縮機에서 농축하였다. 이 濃縮液을 5 ml의 hexanes/acetone(90 : 10, v/v)混合液에 溶解시켰다.

5. 2,4-Dinitrophenyl ether 誘導體 轉換

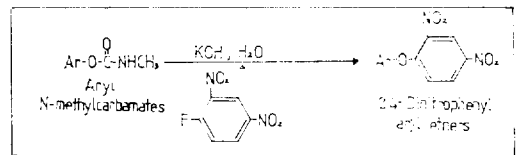


Fig. 1. Derivatization of aryl N-methyl carbamates to 2,4-dinitrophenyl aryl ethers

Holden^(15~19)이 行한 2,4-dinitrophenyl ether 誘導體 轉換法을 약간 변경하여 使用했으며 轉換反應式을 Fig. 1에 보였다.

上記 (5)의 hexanes/acetone 溶液을 250 ml의 삼각 flask에 옮기고, 100 ml의 蒸溜水, 2 ml의 5% KOH 水溶液 및 1 ml의 2,4-dinitrofluorobenzene/acetone(3 : 50, v/v)混合液을 加하여 20分間 진탕하였다. 여기에 10 ml의 10% borax 水溶液을 加한 後 80~100°C의 沸騰水槽상에서 30分間 ether 化하였다. 室溫으로 冷却 後 10 ml의 hexanes을 加하여 진탕한 後 hexanes層을 分離하여 gas chromatograph用으로 하였다. 土壤과 物層中的 BPMC 및 carbofuran 잔류량은 합하여 표시하였다.

6. GLC-ECD 分析

Tracor 222 (U.S.A.)를 使用하였으며 分析條件은 Table 2에 실었다.

Table 2. GLC-ECD operating parameters for analysis of carbamate insecticides BPM C and carbofuran

Detector: ECD (Ni-63)
 Column: 6 ft.×1/4 in. o.d., U-tube glass column
 Packing material: 3% OV-1
 on Chromosorb W, HP (80/100 mesh)
 Temperature: Injection port 245°C
 Column oven 230°C
 Detector block 270°C
 N₂ flow rate: Carrier gas flow, 80 ml/min.
 Scavenger gas flow, 20 ml/min.
 Injection volume: 2~5 μl
 Electrometer sensitivity: 32×10⁻⁹ a.f.s.
 Chart speed: 6.4 mm/min.

7. 檢量曲線 作成

標準農藥 混合液(200 ppm)을 0.1 ml 取하여 2,4-D NP ether 誘導體 轉換後 10 ml 的 hexanes 으로 抽出한 溶液을 각각 100×(1/2, 1/4, 1/8, 1/12, 1/16, 1/20)倍 稀釋하여 각각 0.04, 0.08, 0.16, 0.24, 0.32, 0.40 ppm 的 BPMC 및 carbofuran 的 2,4-DNP ether 誘導體 溶液을 만든後 5 μl 씩 GLC 에 注入하여 recorder response (peak 높이 : mm)로 作成하였다.

8. 回收率 調査

試料土壤 20 g, 灌溉水 20 ml 에 農藥原劑 混合液 200 ppm 및 20 ppm 을 각각 0.1 ml 加한 것과 加하지 않은 control 을 각각 抽出, 2,4-DNP ether 誘導體 轉換後, 10 ml 的 hexanes 으로 抽出한 溶液과 農藥原劑 混合液 200 ppm 및 20 ppm 을 直接 2,4-DNP ether 誘導體 轉換後 10 ml 的 hexanes 으로 抽出한 溶液의 GLC chromatogram 上의 peak 높이를 比較하여 求하였다.

Ⅲ. 結果 및 考察

1. 標準 chromatograms 및 檢量曲線

標準農藥 混合液 200 ppm 및 20 ppm 을 각각 0.1 ml 取하여 2,4-DNP ether 誘導體 轉換後 10 ml 的 hexanes 으로 抽出한 溶液을 5 μl GLC 에 注入하여 얻은 標準 chromatograms 을 Fig. 2에 보였다. 最少檢出限界는 BPMC 및 carbofuran 모두 0.2 ng 이었다. 檢量曲線 作成方法에 따라 作成한 檢量曲線을 Fig. 3에 보였다.

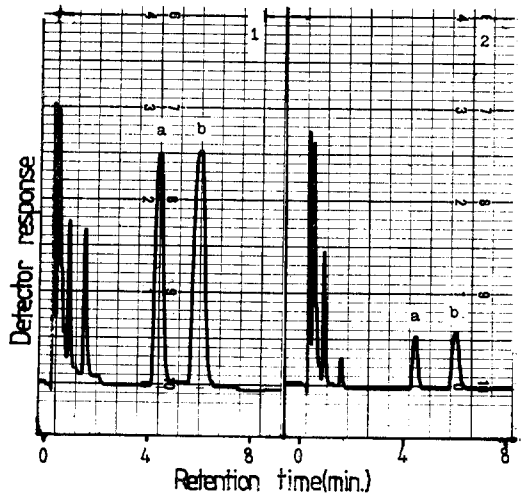


Fig. 2. GLC chromatograms of 2,4-dinitrophenyl ether derivatives of standard BPMC(a) and carbofuran(b)
 (1) at 10 ng and
 (2) at 1.0 ng of both carbamates

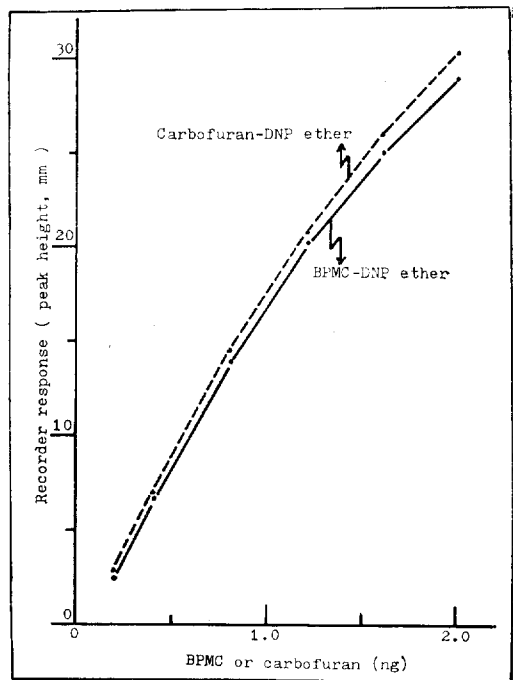


Fig. 3. Calibration curves of standard BPMC and carbofuran

2. 回收率

試料土壤 20 g, 灌溉水 20 ml 에 農藥原劑 混合液 200 ppm 을 0.1 ml 加한 것과 加하지 않은 control 을 각각 抽出, 2,4-DNP ether 誘導體 轉換後 10 ml 的 hexanes

으로 抽出한 溶液을 5 μ l 注入하여 얻은 GLC chromatograms 을 Fig. 4에 보였다. 回收率 調査方法에 따라 求한 回收率을 Table 3에 실었다.

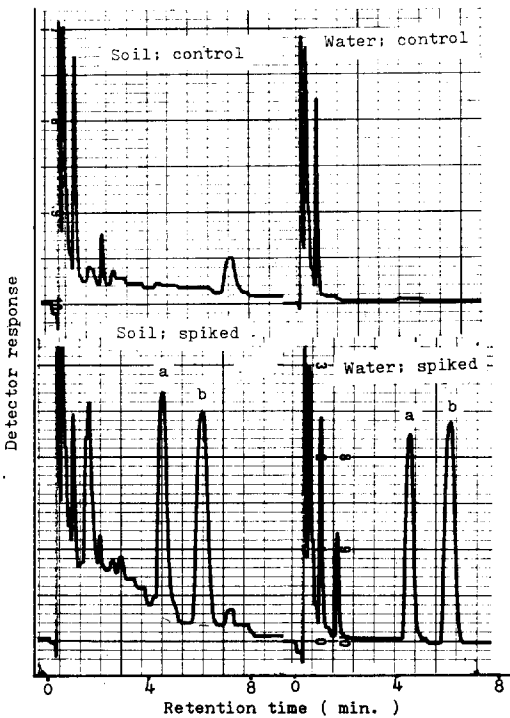


Fig. 4. GLC chromatograms of 2,4-dinitrophenyl ether derivatives of BPMC(a) and carbofuran(b) from soils and irrigation water

Table 3. Recovery of BPMC and carbofuran from soil and water

Sample	Spiking level (ppm)	Recovery(%)	
		BPMC	Carbofuran
soil	1.0	89	90
	0.1	86	91
water	1.0	85	91
	0.1	82	92

3. 土壤水分 含量에 따른 分解特性

試料土壤 20g에 BPMC 및 carbofuran 을 同時處理, 澆水를 각각 0, 20, 40 ml 加하여 水分含量을 각각 8.7, 117.4, 226.1%로 調整後, 一定期間 경과後 分析한 殘留 % 및 分解 pattern 을 Fig. 5에 보였다.

BPMC 의 平均分解 半減期는 水分含量 8.7%(非澆水狀態)에서 21.5日로 117.4 및 226.1%(澆水狀態)에서의 25日 및 25.5日보다 약간 짧았다. 한편 carbofuran

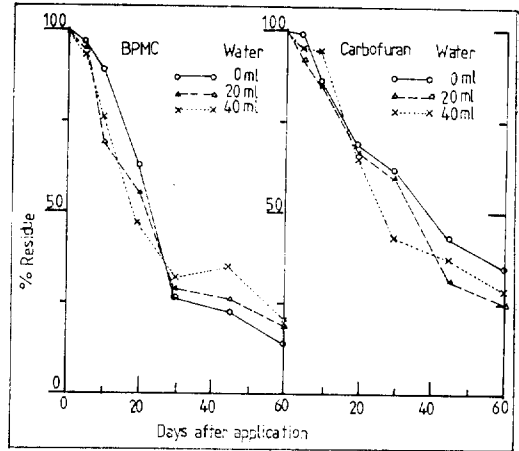


Fig. 5. Degradation curves of BPMC and carbofuran in test soils(20g) with different water content

의 경우 非澆水狀態에서의 半減期인 39日은 澆水狀態에서의 28日 및 31日보다 10日정도 길었다. BPMC 의 分解 pattern 은 處理後 20日까지는 澆水狀態에서 分解가 빨랐으나 그 以後 非澆水狀態에서 分解가 빨라 전반적으로 澆水狀態에서 分解가 느렸으며 carbofuran 의 경우 處理後 20日까지는 모두 비슷하였으나 그 以後 澆水狀態에서 分解가 빨랐다.

BPMC 는 澆水狀態에서 分解가 느려 Igarashi 등⁽¹⁴⁾, Ueji 등⁽¹³⁾의 研究結果와도 일치하고 있으나 carbofuran 의 경우⁽⁹⁾⁽¹²⁾처럼 많은 農藥들이 澆水土壤중에서 分解가 빨리 일어난다는 報文들⁽¹⁸⁾에 미루어 農藥의 加水分解는 澆水狀態에서 더 빨리 진행될 것이지만 非澆水狀態에서의 BPMC 의 分解가 빨랐던 理由로 Igarashi 등⁽¹⁴⁾은 化學的 加水分解만이 아닌 土壤微生物에 의한 分解參與 가능성을 들기도 하였다. 따라서 水分含量에 따른 土壤중 carbamate 系農藥의 分解속도는 化合物 자체의 理化學的 性質에 따라 다를 것이며 分解機作도 化學的 加水分解나 微生物에 의한 分解등 어느 것의 영향이 더 클 것인지는 더 많은 연구의 여지가 남아 있는 것으로 생각된다.

4. 土壤 pH 水準에 따른 分解特性

土壤 pH 를 각각 다르게 調整한 澆水土壤중 BPMC 및 carbofuran 의 一定期間 경과후 分析한 殘留 % 및 分解 pattern 을 Fig. 6에 보였다.

BPMC 의 平均分解 半減期는 pH 5.3에서 25日로 pH 7.4 및 7.7에서의 20日 및 17日보다 6日정도 길었다. Carbofuran 의 경우도 pH 5.3에서 29日로, pH 7.4 및 7.7에서의 21日 및 15日보다 10~15日정도 길었다. BPMC 의 分解 pattern 은 세가지 pH 수준 모두 큰 차

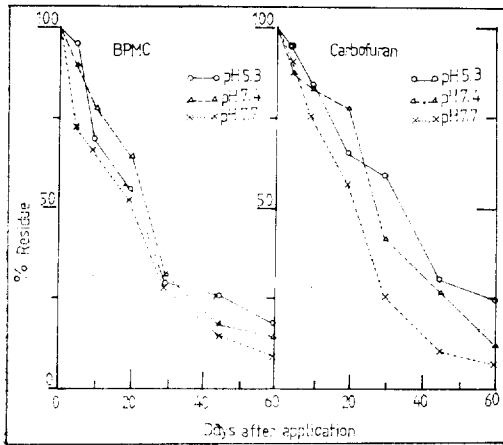


Fig. 6. Effects of pH on the degradation of BPMC and carbofuran in test soils

이를 보이지 않았으나 pH 7.4 및 7.7의 알칼리土壤에서 다소 분해가 빨랐으며, carbofuran의 경우 全期間을 통하여 세 수준 모두 차이를 보여 pH 7.7에서 가장 분해가 빨랐다.

BPMC의 土壤중 分解에 미치는 pH의 영향에 관한 報文은 찾아볼 수 없었다. 그러나 Venkateswarlu 등(9)은 灌水土壤중 carbofuran의 分解연구에서 pH 6.2, 5.0, 4.2, 3.0인 土壤에서 農藥處理 40日 後의 殘留量이 각각 20, 31, 35, 70%로서 pH의 영향을 인정하였으며, 그 理由로 pH 4.2~6.2인 土壤은 灌水後 14日 이내 거의 中性으로 pH가 상승하지만 pH 3.0인 强酸性土壤은 pH 4.2 정도로 밖에 상승하지 않아 여전히 酸性狀態에 머물렀다는데 기인한다고 보고하였다. Caro 등(12)도 carbofuran의 殘留性은 보다 酸性인 土壤에서 증가하였다고 보고하였으며, Getzin(11)도 pH 7.8인 알칼리土壤에서 pH 4.3~6.8인 酸性~中性土壤에서 보다 7~10배 分解가 빨랐다고 하였다. 따라서 灌水土壤중 carbamate系農藥의 分解는 土壤 pH에 의하여 영향을 받으며 理由로는 carbamate化合物의 ester結合에서 오는 순수 알칼리溶液에서의 不安定性에 비추어 알칼리土壤중에서도 不安定할 것이라는 化學的인 側面과 大部分의 土壤微生物의 최적 pH가 6.0~7.5의 中性~알칼리性이라는 點에서 알칼리土壤중에서 土壤微生物의 活動이 보다 活發하게 일어날 것으로 생각되는 生物學的인 側面 등을 고려할 수 있겠다.

5. 土壤有機物 含量에 따른 分解特性

有機物의 含量차이가 현저한 세가지 土壤중 BPMC 및 carbofuran의 一定期間경과後 分析한 殘留 % 및 分解 pattern을 Fig. 7에 보였다.

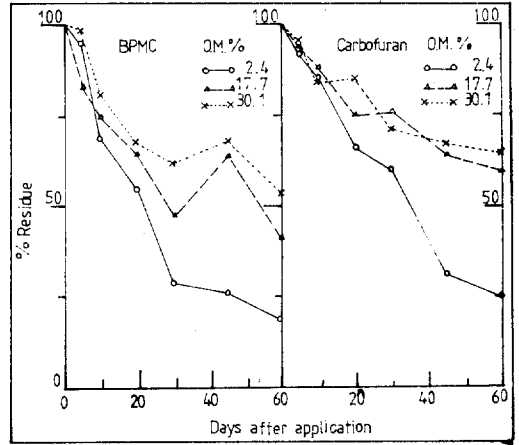


Fig. 7. Effects of organic matter contents on the degradation of BPMC and carbofuran in test soils

BPMC의 平均分解 半減期는 有機物含量 2.4%에서 25日, 17.7%에서 47日, 30.1%에서 60日 이상으로 현저한 차이를 보였다. Carbofuran의 경우도 2.4%에서 30日에 비하여 17.7% 및 30.1%에서 모두 60日以上으로 뚜렷한 차이를 보였다. 分解 pattern은 BPMC 및 carbofuran 모두 有機物含量이 낮은 土壤에서 全期間을 통하여 分解가 상당히 빨랐으며 높은 유기물含量的 土壤들에서는 初期에 조금 빨랐을 뿐 以後 매우 완만하였다.

Ueji 등(13), Venkateswarlu 등(9), Getzin(11)의 研究들에서 有機物含量과 分解정도에 관하여 다소 언급하였으나 有機物含量만의 關係에서 行한 실험이 아니었다. 本 실험에서는 pH와 水分含量은 同一하게 調整하여 有機物含量만의 關係에서의 分解해석에 접근하려 했으나 실험실內에서의 다른 土壤성질들의 同一한 調整이 용이하지 않아 해석상 다소 무리가 있지만, 실험결과 分解가 매우 지연되었던 높은 有機物含量 土壤의 分解지연要因으로는 處理後 初期에는 다소 土壤吸着이 일어났으나 시일이 경과할수록 서서히 脫着이 일어나(13) 有機溶媒로 抽出 가능한 量이 증가했으리라는 點, 含水率이 높아 灌水處理後 서서히 非灌水상태로 되어 土壤嫌氣性세균의 活動이 저하되었으리라는 點(9), 土壤微生物의 에너지源, 炭素源으로서, 農藥外 다른 有機物 給源이 많았으리라는 點등이 생각되어진다.

6. 農藥處理 濃度와 分解率

BPMC 및 carbofuran의 處理濃度를 0.1, 1.0, 10.0 ppm 세가지로 하여 一定期間 경과後 分析한 殘留 % 및 分解 pattern을 Fig. 8에 보였다.

BPMC의 平均分解 半減期는 0.1 ppm에서 52日, 1.0

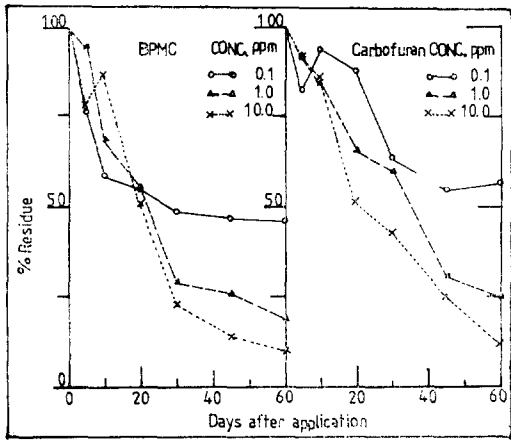


Fig. 8. Effects of pesticide concentrations on the degradation of BPMC and carbofuran in test soils

ppm에서 25日, 10.0 ppm에서 19日로 處理濃度가 높을수록 分解率이 높은 것으로 나타났다. Carbofuran의 경우 역시 0.1 ppm에서 60日以上, 1.0 ppm에서 30日, 10.0 ppm에서 20日로서 高濃度處理로 分解가 빨리 진행되었다. BPMC의 分解 pattern은 處理 10日以後 0.1 ppm의 低濃度에서 分解가 현저히 지연되었으며, carbofuran의 경우 역시 全期間을 통하여 處理濃度에 따른 뚜렷한 分解率 차이를 보였다.

Ueji 등⁽¹³⁾은 土壤중 BPMC의 分解연구에서 Greenhalgh 등⁽⁸⁾도 carbofuran의 圃場실험에서 高濃度에서 分解가 빠른 것으로 보고하고 있어, 처리수준별 分解率차이를 인정하였다.

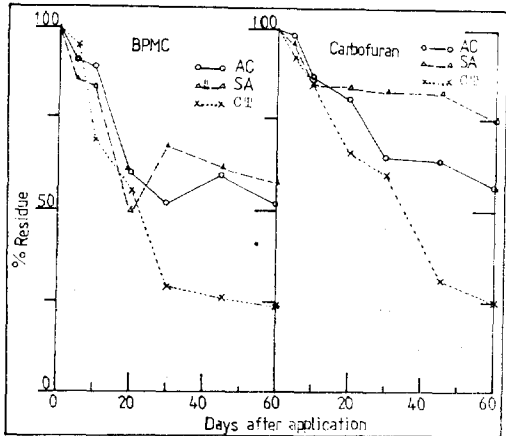


Fig. 9. Effects of sterilization on the degradation of BPMC and carbofuran in test soils

AC; autoclaved, SA; sodium azide, CT; control

7. 分解에 미치는 土壤微生物의 影響

試料土壤을 加壓殺菌, sodium azide(SA)處理殺菌 및 無殺菌으로 나누어 BPMC 및 carbofuran의 分解에 미치는 土壤微生物의 影響을 分析한 結果는 Fig. 9와 같다.

BPMC의 平均分解 半減期는 SA 處理殺菌土壤에서 60日以上, 加壓殺菌土壤에서 50日로서 無殺菌土壤에서의 25日보다 2배以上 길었다. carbofuran 역시 殺菌土壤에서 半減期는 60日以上으로 無殺菌土壤에서의 30日보다 2배以上 길었다. 分解 pattern은 BPMC 및 carbofuran 모두 殺菌有無에 관계없이 分解初期에 分解가 빨리 일어났으나 그以後 殺菌土壤들에서는 分解가 거의 일어나지 않았다.

Ueji 등⁽¹³⁾은 土壤微生物이 BPMC를 分解한다고 하였으며, Greenhalgh 등⁽⁸⁾, Venkateswarlu 등⁽⁹⁾, Williams 등⁽¹⁰⁾도 carbofuran의 分解에 土壤微生物의 活潑한 參與를 보고한 바 있다.

8. 分解에 미치는 溫度의 影響

BPMC 및 carbofuran을 處理한 試料土壤을 각각 8, 25, 38°C에서 恒溫시켜 調査한 두 農藥의 殘留 % 및 分解 pattern은 Fig. 10과 같다.

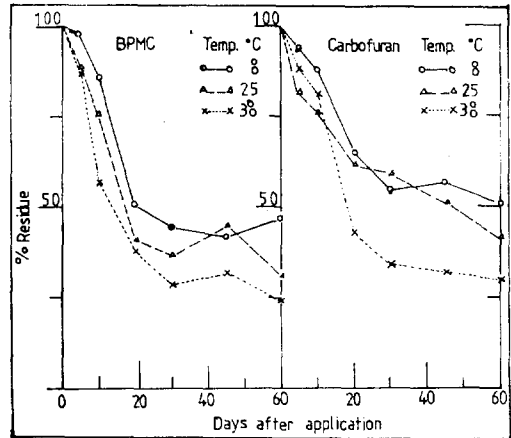


Fig. 10. Degradation curves of BPMC and carbofuran in test soils under different temperature

BPMC의 平均分解 半減期는 8°C에서 60日以上 25°C에서 40日, 38°C에서 29日로 溫度의 影響이 顯著하였다. Carbofuran의 경우에도 8°C에서 60日以上, 25°C에서는 40日, 38°C에서 34日로 低溫에서는 分解가 상당히 지연되었다. BPMC의 分解 pattern은 處理後 20日까지는 세가지 溫度 모두 分解가 빨랐으나 그以後는 모두 완만하게 분해가 진행되었다. Carbofuran의 경우는 8°C, 25°C에서는 全期間을 통하여 분해속도가

비슷하였으나 38°C에서는 處理後 20일까지는 分解가 현저히 빨랐으나 그以後는 완만하였다.

Williams 등⁽¹⁰⁾, Greenhalgh 등⁽⁸⁾, Caro 등⁽¹²⁾의 실험에서도 土壤중 carbofuran의 分解가 溫度에 依存함을 報告하고 있다. 土壤중 carbamate系農藥의 分解에 미치는 溫度의 영향은 反應速度에 미치는 溫度效果가 土壤中 두 農藥의 分解에도 同一하게 適用될 것으로 보이며 또 土壤溫度의 上昇은 土壤微生物에 活性을 가져와 微生物에 依한 分解活動을 더욱 促進시킬 것으로 보인다.

IV. 要 約

湛水土壤에서 carbamate系殺虫劑 BPMC 및 carbofuran의 分解에 미치는 몇가지 土壤, 農藥 및 環境因子들의 影響을 調査하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1) BPMC와 carbofuran은 湛水 또는 非湛水處理로 分解에 큰 影響이 없었다. 다만 試驗土壤에서 carbofuran에 비해 BPMC는 顯著하게 分解가 빨랐다.

2) 試驗土壤에서 BPMC와 carbofuran의 分解는 pH에 依存하며 pH가 클수록 分解가 促進되었으며, pH效果는 BPMC보다 carbofuran에서 明白히 나타났다.

3) BPMC와 carbofuran은 모두 土壤의 有機物含量이 높을수록 分解가 지연되었다.

4) BPMC와 carbofuran은 高溫, 高處理濃度에서 分解가 빨랐다.

5) 土壤殺菌은 兩 carbamate殺虫劑의 分解를 현저하게 감소시켰다.

6) 湛水土壤에서 BPMC 및 carbofuran은 化學的 分解와 土壤微生物에 依한 生物學的 分解가 併行되는 것으로 해석되었다.

參 考 文 獻

1. Metcalf, R. L., Fukuto, T. R. and Winton, M. Y. (1962): Insecticidal carbamates: Position isomerism in relation to activity of substituted-phenyl N-methylcarbamates, *J. Econ. Entomol.*, **55**(6), 889.
2. Worthing, C. R. (1979): *Pesticide Manual* (6), British Crop Protection Council, p. 72, p. 82.
3. Edwards, C. A. (1966): Insecticide residues in soils, *Residue Reviews*, **13**, 83.
4. Edwards, C. A. (1970): *persistent pesticides in the Environment*, Butterworth, London.
5. Stevens, R. W. (1971): *pesticides in the Environment*, Marcel Dekker, New York.
6. Baker, E. L., Warren, M., Zack, M., Dobbin, R. D., Miles, J. W., Miller, S., Aldeman, L. and Teeters, W. R. (1978): Epidemic malathion poisoning in Pakistan malaria workers, *Lancet*, **31**.
7. Kuhr, R. J. and Dorough, H. W. (1976): *Carbamate Insecticides: Chemistry, Biochemistry, and Toxicology*, CRC press, Cleveland.
8. Greenhalgh, R. and Belanger, A. (1981): Persistence and uptake of carbofuran in a humic mesisol and effects of drying and storing soil samples on residue levels, *J. Agric. Food Chem.*, **29**(2), 231.
9. Venkateswarlu, K., Gowda, T. K. S. and Sethunathan, N. (1977): Persistence and biodegradation of carbofuran in flooded soils, *J. Agric. Food Chem.*, **25**(3), 533.
10. Williams, I. H., Pepin, H. S. and Brown, M. J. (1976): Degradation of carbofuran by soil microorganisms, *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **15**(2), 244.
11. Getzin, L. W. (1973): Persistence and degradation of carbofuran in soil, *Environmental Entomol.*, **2**(3), 461.
12. Caro, J. H., Freeman, H., Glotfelty, D. E., Turner, B. C. and Edwards, W. M. (1973): Dissipation of soil-incorporated carbofuran in the field, *J. Agric. Food Chem.*, **21**(6), 1010.
13. Ueji, M. and Kanazawa, J. (1979): Degradation of o-sec-butylphenyl N-methylcarbamate(BPMC) in soil, *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **21**(11), 29.
14. Igarashi, M., Kawahara, T. and Nakamura, H. (1975): Degradation of carbamate insecticides in soil, *Noyaku Kensasho Hokoku*, **15**, 41.
15. Holden, E. R. (1973): Gas chromatographic determination of residues of methylcarbamate insecticides in crops as their 2,4-dinitrophenyl ether derivatives, *J. AOAC*, **56**(3), 713.
16. Holden, E. R. (1975): Collaborative study of the 2,4-dinitrophenyl ether multiresidue method for use in determining four carbamate pesticides in crops, *JAOAC*, **58**(3), 562.
17. 吳秉烈, 鄭永浩, 朴英善 (1982): 作物體中 N-methylcarbamate系農藥의 殘留分析法에 關한 研究, *한국환경농학회지*, **1**(1), 14.
18. 農藥工業協會: 農藥年報 (1971~1981).
19. 鐵塚昭三 (1973): 除草劑の土壤中における吸着・移行・分解と除草作用, 植物の化學調節, **18**(2), 72.