

무우와 당근에 의한 Phorate의 吸收, 轉移 및 代謝

李海根* · 洪鍾旭**

(1983년 11월 15일 접수)

Absorption, Translocation and Metabolism of Phorate by Radishes and Carrots

Hae-Keun Lee* and Jong-Uck Hong**

Abstract

To get information on the behavior of phorate in vegetables under the subtropical conditions, phorate granule (10%) was applied to silt loam soil at the rate of 40 kg a.i./ha and incorporated to 10 cm soil depth just before sowing. Insecticide residues in vegetables were determined with GLC and confirmed qualitatively with TLC.

Phorate and its metabolites were absorbed by the radish and carrot roots and rapidly translocated into foliage. The compounds detected in vegetables were phorate, phorate sulfoxide, and phorate sulfone. Residue levels of compounds in radishes were higher in foliage than in roots and much more residues were present in leaf lamina than in midribs.

The concentration of the total residues in vegetable roots was rapidly decreased with the time, while the amount of total residues in radish roots was increased with the time. Therefore, the rapid decline of residue levels in vegetables was mainly attributed to the dilution of insecticide residues by the rapid growth of these vegetables.

緒 論

植物體에 의한 phorate의 吸收와 代謝에 관한 研究는 相當히 많이 이루어져 왔는데, 이를 綜合하면 土壤에 處理된 phorate는 植物의 뿌리를 通過 吸收되어 體內로 迅速히 轉移된 후 土壤에서와 비슷한 代謝經路를 거쳐 分解·消失되는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁻⁵⁾

Phorate를 使用한 作物의 收穫期 農産物中에서 檢出되는 化合物은 主로 phorate의 酸化物인 phorate sulfoxide와 phorate sulfone으로서, 이 두 代謝産物은

他 化合物에 비해 殘留性이 크며 또한 母化合物인 phorate보다 血漿 cholinesterase 阻害度가 더 높기 때문에 이들의 行方은 關心의 對象이 되어 왔다^(1,6).

植物體中 phorate의 行動에 관한 研究는 거의 大部分이 溫帶地方의 氣候條件下에서 遂行되어 왔으며, 熱帶나 亞熱帶地方에서 調査한 研究報文은 찾아보기 어렵다. 또한 phorate 粒劑를 使用한 무우의 害虫防除效果와 무우中 phorate의 行動에 관한 研究는 거의 없는 實情이다.

本 研究는 phorate 粒劑를 土壤混合處理하고 무우와 당근을 栽培하면서, 이들 菜蔬에 의한 phorate의 吸收

*農村振興廳 農藥研究所 農藥化學科 (Agricultural Chemicals Research Institute, O.R.D., Suweon)

**慶北大學校 農科大學 農化學科 (College of Agriculture, Kyungbook National University, Daegu)

와 代謝를 究明하여 phorate 殺虫劑의 合理的인 使用 方法을 模索코자 自由中國所在 亞洲菜蔬研究發展센터에서 遂行한 結果를 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 藥劑處理와 무우, 당근의 播種

Phorate 粒劑(10%, Thimet, Cyanamid, 自由中國)를 40 kg a.i./ha의 比率로 土深 10 cm까지 土壤混合處理한 土壤(pH 8.5, O.M. 1%인 silt loam)에 무우와 당근을 播種하였다. 播種方法과 栽培方法은 李等⁽⁷⁾의 報告에서 詳述하였다.

2. 試料採取 및 調製

試料採取는 播種後 30일부터 15日 간격으로 5回 採取하였다. 試料는 뿌리와 잎으로 兩分한 다음 뿌리는 증류수로 세척하여 뿌리에 붙은 흙을 除去하고, 이를 Hobart food chopper에서 部位別로 細切한후 비닐봉지에 密封하여 分析時까지 冷凍保管하였다. 무우 잎의 경우 部位別殘留農藥의 分布를 調查하기 爲하여 播種 45日 後와 收穫期인 90日後의 무우잎을 leaf lamina와 midrib로 區分·調製하였다. 또한 農藥殘留量과 무우 生長과의 關係를 보기 爲하여 뿌리는 무게와 塊根, 잎은 무게와 葉長을 各各 試料採取時期에 調査하였다.

3. 農藥分析

菜蔬中 殘留農藥의 分析은 洪等⁽⁸⁾의 方法에 準하였다. 즉, GLC로 試料中の 殘留量을 分析하고 이를 確認하기 爲하여 TLC를 利用하였다. TLC 分析時 展開 溶媒는 toluene-acetonitrile-nitromethane (40 : 30 : 30, v/v/v)⁽⁷⁾이였으며 展開後의 spot는 palladium 溶液과 5 N-NaOH 溶液⁽⁹⁾을 차례로 분무하여 發色시켰다.

結果 및 考察

1. 무우中 phorate의 行動

무우에 依한 phorate의 吸收와 代謝는 Fig.1에서 보는 바와 같이 phorate와 그 代謝產物들은 무우의 뿌리에 依해 吸收되어 잎으로 迅速히 轉移되었다. 뿌리와 잎에서 檢出된 農藥은 主로 母化合物인 phorate와 그의 主要代謝產物인 phorate sulfoxide(P=S, SO)와 phorate sulfone (P=S, SO₂)이였으며, phoratoxon, phoratoxon sulfoxide 및 phoratoxon sulfone은 어느 試料에서도 檢出되지 않았다.

一般的으로 잎中 殘留濃度가 뿌리에 비해 훨씬 더 높

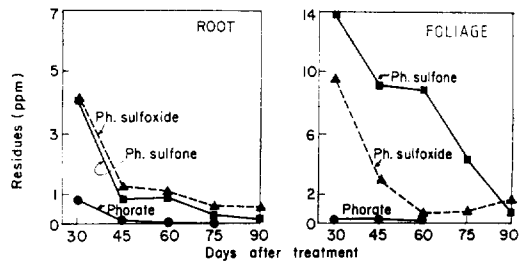


Fig. 1. Metabolism of phorate in radishes

Phorate granule (10%) was applied to silt loam soil at the rate of 40 kg a.i./ha and incorporated to 10 cm soil depth.

은 水準을 維持하였다. 뿌리의 경우 母化合物인 phorate는 매우 낮은 濃度를 維持하는 反面 그의 酸化物인 P=S, SO와 P=S, SO₂는 比較的 높은 水準을 維持하였다. 즉, 뿌리中 phorate는 迅速히 減少하여 30日의 0.8 ppm이 45日에는 0.04 ppm으로 急激히 減少하여 90日에는 檢出되지 않았다. 反面에 P=S, SO와 P=S, SO₂는 30日에 各各 4.23과 4.18 ppm이 檢出되어 母化合物의 濃度는 비슷하였으나, 15日後인 45日에는 母化合物 모두 急激히 減少하여 P=S, SO는 1.23 ppm, P=S, SO₂는 0.84 ppm이 檢出되어 P=S, SO가 P=S, SO₂보다 多少 높았다. 이러한 現象은 試驗이 完了될때까지 계속되어 收穫기인 90日에는 P=S, SO가 0.5 ppm, P=S, SO₂는 0.18 ppm이 檢出되었다.

한편 잎의 경우에도 母化合物인 phorate는 매우 낮은 水準을 유지하다가 60日에는 檢출되지 않았다. P=S, SO나 P=S, SO₂는 모두 뿌리에서 보다는 잎에서 더 높게 나타났으나 뿌리의 경우와는 달리 P=S, SO₂가 P=S, SO보다 全 試驗期間을 通해 더 높은 濃도를 유지하였다. 그러나 90日에는 오히려 P=S, SO가 P=S, SO₂보다 약간 더 높게 나타났다. 그러므로 phorate의 酸化的인 代謝는 뿌리보다는 잎에서 더욱 活潑히 進行된 것으로 思料되었다. P=S, SO나 P=S, SO₂는 무우의 뿌리나 잎에서 모두 母化合物인 phorate보다 越等히 더 높은 水準을 維持하였는데, 이는 이들 母化合物이 phorate보다 더욱 安定하다는 事實⁽⁴⁾과 또한 加水分解가 잘 일어나지 않는다는 點⁽¹⁰⁾等으로 說明이 可能한 것이다. 또한 P=S, SO나 P=S, SO₂는 phorate보다 물에 對한 溶解度가 더 높기 때문에 (phorate : 18 ppm, P=S, SO : >8,000 ppm, P=S, SO₂ : 860 ppm)⁽¹¹⁾ 뿌리에서의 吸收가 phorate보다 더욱 容易⁽¹²⁾하였기 때문에 나타난 結果로 推定된다.

以上の 結果를 部位別 總殘留濃度 (phorate + P=S, SO + P=S, SO₂)의 變化로 나타내면 Fig.2와 같은데,

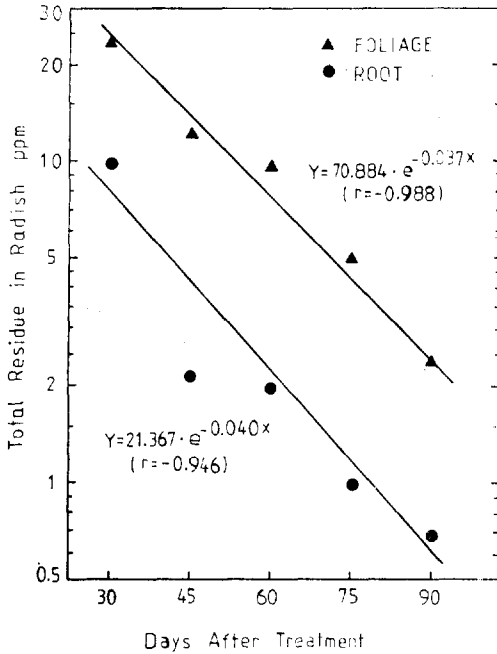


Fig. 2. Declines in the concentrations of the total residues of phorate and its metabolites in radishes

Table 1. Development of radish plants(var. Minong Chosaeng) with time^{a)}

| Plant parts | | Days after sowing | | | | |
|-------------|------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 |
| Root | Girth(cm) | 3.5 ^{b)} | 6.9 | 9.8 | 16.6 | 19.1 |
| | Weight(g) | 7.9 | 47.0 | 170.7 | 448.0 | 950.3 |
| Foliage | Length(cm) | 34.3 | 41.1 | 42.4 | 40.5 | 38.4 |
| | Weight(g) | 47.3 | 139.6 | 174.4 | 232.0 | 180.2 |

a) sowing date : Dec. 30, 1981
 b) each value is the mean of 20 plants

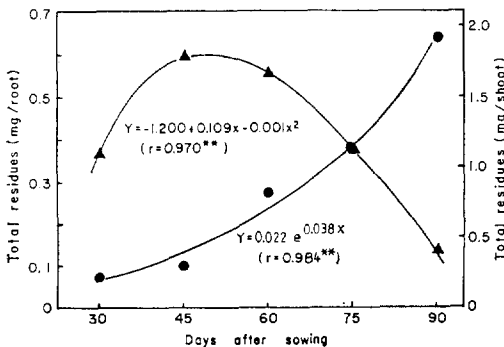


Fig. 3. Changes in the weights of total residues of phorate and its metabolites in radish roots (●) and foliage (▲)

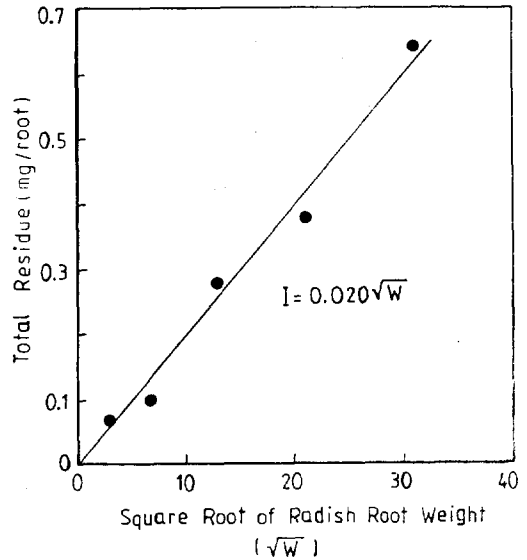


Fig. 4. Relationship between the weight of total residues in radish root(I) and the square root of the radish mean weight(W)

잎이나 뿌리에서 모두 時日의 經過와 더불어 總殘留濃度는 迅速히 減少하였다. 이러한 現象은 무우에 依한 이들 農藥의 迅速한 分解가 그 原因 이라기 보다는 오히려 Table 1에서 보는 바와 같은 무우의 旺盛한 肥大生長으로 因한 이들 農藥의 稀釋이 主要原因으로 思料되었다. 뿌리의 무게는 60日의 171g이 90日에는 거의 1kg에 이르렀다.

뿌리의 경우 30日에서 45日에 이르는 기간동안 總잔류농도의 급격한 감소는 주로 뿌리의 急速한 增體量과 關係가 깊은 것으로 推定된다.

Fig.3은 무우의 잎과 뿌리當 總殘留量의 經時的變化를 보여 주는데, 뿌리의 경우 總殘留量(mg/root)은 時日의 經過와 더불어 계속 增加하였다. 즉, 30日의 0.07mg이 60日에는 0.28mg으로 수확기인 90日에는 0.64mg으로 增加하였다. 反面에 잎의 경우는 뿌리와는 相異한 樣相을 보였다. 잎中 總殘留量(mg/foilage)은 30日의 1.1mg이 45日에는 1.8mg으로 增加하여 調查期間中 最高에 이르렀으며, 75日에는 30日의 수준으로 감소하였고, 90日에는 0.4mg에 이르러 그 當時 뿌리中 總잔류량보다 多少 낮은 수준이었다.

그런데 뿌리當 總잔류량(I, mg/root)과 뿌리무게의 平方根 (\sqrt{W})과는 $I = 0.020\sqrt{W}$, 일차함수관계가 成立되었다(Fig.4). 이는 무우의 뿌리當 總잔류량이 時日의 經過와 더불어 계속 增加하였던 Fig.3의 결과와 一致한다. 따라서 무우의 잎과 뿌리中 總殘留濃度의 急激한 減少는 주로 무우의 旺盛한 肥大生長으로 因한 이

Table 2. Distribution of phorate and its metabolites in radish foliage 45 and 90 days after treatment

| Days after treatment | Residues recovered (ppm) | | | | | | | | | |
|----------------------|--------------------------|--------|----------------------------|----------------------|----------------|-------------|--------|--------------|----------------------|---------------|
| | Leaf lamina | | | | | Midribs | | | | |
| | P=S, S | P=O, S | P=S, SO | P=S, SO ₂ | Total | P=S, S | P=O, S | P=S, SO | P=S, SO ₂ | Total |
| 45 | ND ^{a)} | ND | 6.01 (22) ^{b)} | 21.75 (78) | 27.76 (100) | 0.04 (3) | ND | 0.85 (54) | 0.68 (43) | 1.57 (100) |
| 90 | ND | ND | 3.63 (66) | 1.86 (34) | 5.49 (100) | ND | ND | 0.16 (67) | 0.08 (33) | 0.24 (100) |

a) not detected
b) % of total residue

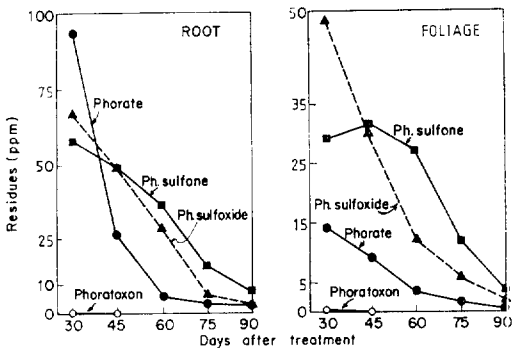


Fig. 5. Phorate metabolism in carrots

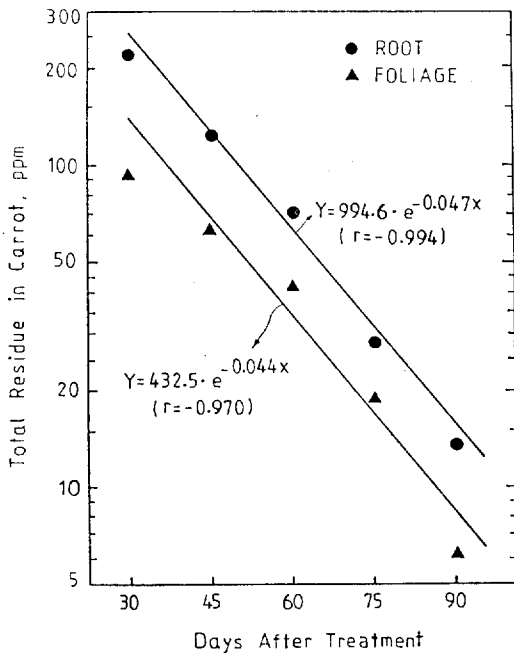


Fig. 6. Declines in the concentrations of the total residues of phorate and its metabolites in carrots

들 農藥의 회석이 主要原因으로 判斷되었다.⁽⁵⁾

무우잎中 phorate와 그 代謝產物들의 殘留分布를 播種後 45日과 90日에 調査한 結果는 Table 2에서 보는 바와 같이 調査時期와는 無關하게 midrib보다는 leaf lamina에서 훨씬 더 높은 水準으로 檢出되었다. 45日에 leaf lamina의 總殘留量은 27.8 ppm으로 이는 midrib의 1.6 ppm보다 거의 17배나 더 높았다. 90日에도 같은 傾向으로 leaf lamina가 midrib에 비해 무려 23배나 더 높았는데, 이러한 結果는 浸透性農藥은 뿌리를 通해 吸收되어 잎의 가장자리나 蒸散表面에 蓄積된다는 Crisp의 報告⁽¹³⁾와, phorate 處理後 5~6日에는 콩잎의 가장자리 부근에서 最高濃度를 보였다는 Galley 등의 報告⁽¹⁴⁾와 一致하였다.

Phoratoxon은 어느 시료에서도 檢출되지 않았으며, phorate는 45日의 midrib에서만 少量으로 檢出되었다. 따라서 總殘留量은 주로 P=S, SO와 P=S, SO₂로 구성되었다.

2. 당근中 phorate의 行動

당근에 依한 phorate의 吸收와 代謝도 무우의 경우와 비슷하였으나 農藥의 殘留水準은 무우에 비해 越等히 높았다(Fig.5). 당근에서 檢出된 農藥은 주로 phorate와 P=S, SO 및 P=S, SO₂이었으며, 少量의 phoratoxon이 試驗初期에만 檢出되었다.

무우와는 對照的으로 뿌리가 잎에 비해 全試驗期間 동안 2倍 程度 더 높은 殘留水準을 維持하였다. phorate 그 自體는 兩部位에서 모두 신속히 감소하였으나 그 감소율은 뿌리에서 더욱 높았다. 또한 兩部位에서 모두 P=S, SO는 試驗初期에만 P=S, SO₂ 보다 더 높은 水準을 유지하였으나 45日에는 두 化合物의 殘留水準이 모두 비슷하였으며 그 以後에는 兩部位에서 모두 P=S, SO₂가 더 높은 水準을 유지하였다. 두 代謝產物의 濃度減少는 잎과 뿌리에서 모두 비슷한 樣相인데, 60日의 잎에서 두 化合物의 잔류수준 차이의 幅이 가장

크게 나타났다. 90일에 두 化合物의 잔류수준이 잎에서는 2.0~3.6 ppm, 뿌리에서는 이 보다 약간 높은 2.7~8.1 ppm 범위이었다.

당근은 무우와는 對照의으로 뿌리가 잎보다 全試驗期間동안 2倍 程度 더 높은 殘留水準을 維持하였는데, 이러한 結果는 아마도 당근은 무우에 比해 肥大成長이 느린 탓으로 뿌리의 增體量에 따른 農藥들의 稀釋이 相對的으로 減少되었던 點과 당근 뿌리의 農藥 吸收能力, 그리고 吸收된 이들 농약의 잎으로의 轉移가 느리기 때문에 뿌리에서 蓄積되었을 可能性等 여러가지 要因이 單獨 또는 複合的으로 作用하여 나타난 結果로 思料되었다.

한편 당근의 部位別 總殘留量의 濃度變化는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 잎과 뿌리에서 모두 總殘留量은 時日의 徑過와 더불어 迅速히 減少하여 60日에는 뿌리가 68.4 ppm의 높은 수준을 보였으나 90日에는 13.4 ppm으로 크게 減少하였다. 또한 잎의 경우도 60日의 43.1 ppm이 90日에는 6.2 ppm으로 역시 크게 減少하였다. 90日의 뿌리中 總殘留濃度가 13.4 ppm인 本 試驗의 結果는 phorate 粒劑를 2.0 kg a.i./ha의 比率로 土壤混合處理 14週 經과時 당근中 總殘留濃度는 1.0 ppm 內外이었다는 Suett의 報告⁽⁶⁾와, 11.1 kg a.i./ha의 比率로 處理후 5個月 經과時 당근中에는 0.5 ppm의 P=S, SO₂가 檢出되었다는 Lichtenstein等의 報告⁽¹⁵⁾보다는 훨씬 높은데, 이는 處理藥量水準과 調査時期, 試驗場所等이 相異하기 때문에 나타난 結果로 推定되지만 直接比較는 되지 않았다.

菜蔬의 部位別 殘留農藥의 GLC 分析結果를 TLC로 確認하였으며 그 結果 TLC의 分析結果는 {GLC와 一致하였다. 무우 뿌리로부터 얻은 Thin layer chromatogram中 45日과 60日의 phorate는 試料中 濃度가 너무 낮아 TLC로서의 檢索은 어려웠다. 잎의 경우에도 뿌리와 마찬가지로 모든 試料에서 P=S, SO₂와 P=S, SO₂의 存在는 確認할 수 있었으나 phorate의 檢索에는 낮은 濃度 탓으로 어려움이 있었다. Grant等⁽¹⁶⁾은 palladium chloride 溶液을 發色劑로 使用時 phorate와 phoratoxon의 檢出限界는 各各 0.5 μg과 2.0 μg이라고 하였으나 本 試驗에서는 植物體中의 色素로 構成되는 分析干涉物質의 存在로 微量인 phorate의 TLC 檢索에는 어려움이 있었으며, 極微量인 phoratoxon의 檢索은 거의 不可能하였다.

要 約

亞熱帶氣候條件下에서 菜蔬中 phorate의 行動을 究明하기 爲하여 phorate 粒劑(10%)를 40 kg a.i./ha의

比率로 土壤混合處理한 후 무우와 당근을 栽培하면서 이들 菜蔬에 依한 phorate의 吸收와 代謝를 GLC와 TLC로 調査하였다.

土壤에 處理된 phorate는 무우와 당근의 뿌리를 통해 吸收되어 잎으로 迅速히 轉移되었다. 菜蔬의 뿌리와 잎에서 檢出된 化合物은 主로 phorate와 phorate sulfoxide 및 phorate sulfone이었다.

무우잎中 總殘留濃度는 뿌리에 比해 훨씬 더 높았으나, 당근은 이와는 反對로 뿌리가 잎보다 더 높은 水準을 維持하였다.

무우잎中 殘留農藥의 分布를 본 結果, midrib보다는 leaf lamina가 훨씬 더 높은 殘留量을 含有하였다. 菜蔬뿌리中 總殘留濃度는 時日의 徑過와 더불어 急激히 減少하였으나 무우 뿌리當 總殘留量은 이와는 달리 時日의 徑過와 더불어 오히려 增加하였다. 따라서 뿌리中 殘留農藥의 急激한 濃度減少는 이들 農藥들의 分解에 依한 結果라기 보다는 오히려 뿌리의 旺盛한 肥大生長으로 因한 이들 農藥의 稀釋이 主要原因으로 思料되었다.

한편 무우뿌리當 總殘留量(I, mg/root)과 뿌리 무게의 平方根(\sqrt{W})과의 關係를 본 結果 $I=0.020\sqrt{W}$ 라는 式이 成立되었다.

參 考 文 獻

1. Bowman, J. S. and Casida, J. E. (1957) : Metabolism of the systemic insecticide 0,0-diethyl S-ethylthiomethyl phosphorodithioate (Thimet) in plants, *J. Agric. Food Chem.*, **5**, 192.
2. Getzin, L. W. and Chapman, R. K. (1959) : Effect of soils upon the uptake of systemic insecticides by plants, *J. Econ. Entomol.*, **52**, 1160.
3. Middlelem, C. H. V. and Baranowski, R. M. (1962) : Phorate residues in tomato fruit and foliage, *J. Econ. Entomol.*, **55**, 600.
4. Leuck, D. B. and Bowman, M. C. (1970) : Residues of phorate and five of its metabolites and their persistence in forage corn and grass, *J. Econ. Entomol.*, **63**, 1838.
5. Suett, D. L. (1971) : Persistence and degradation of chlorfenvinphos, diazinon, fonofos, and phorate in soils and their uptake by carrot, *Pestic. Sci.*, **2**, 105.
6. Boshoff, P. R. and Pretorius, V. (1979) : Determination of phorate and its metabolites by mixed-phase gas chromatography, *J. Agric. Food*

- Chem.*, **27**, 626.
7. 李海根, 洪鍾旭 (1983) : 土壤中 phorate의 分解와 代謝, 韓國農化學會誌, **26**, 97.
 8. 洪鍾旭, 李海根 (1983) : 土壤과 菜蔬中 phorate와 그 代謝產物들의 GLC 分析, 韓國農化學會誌, **26**, 104.
 9. Blinn, R. C. (1963) : Thin-layer chromatographic isolation and infrared on colorimetric identification of thimet residues, *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, **46**, 952.
 10. Eto, M. (1974) : *Reactions resulting in Detoxication in Organophosphorus Pesticides: Organic and Biological Chemistry*, CRC Press, Inc., 173.
 11. Sutherland, G. L., Giang, P. A., and Archer, T. E. (1964) : Thimet, in *Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators, and Food Additives*, Zweig, G., Vol. II, Academic Press, New York, 487.
 12. Anderegg, B. M. and Lichtenstein, E. P. (1981) : A comparative study of water transpiration and the uptake and metabolism of ¹⁴C-phorate by C₃ and C₄ plants, *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 733.
 13. Crisp, C. E. (1972) : Pestic. Chem., Proc. Int. IUPAC Congr. *Pestic. Chem.*, 2nd, **1**, 211.
 14. Galley, D. J. and Foerster, L. A. (1976) : Distribution and loss of phorate residues in the foliage of broad bean plants following root uptake of ¹⁴C-labelled phorate, *Pestic. Sci.*, **7**, 301.
 15. Lichtenstein, E. P., Fuhremann, T. W., and Schulz, K. R. (1973) : Effects of field application methods on the persistence and metabolism of phorate in soils and its translocation into crops, *J. Econ. Entomol.*, **66**, 863.
 16. Grant, D. L., Sherwood, C. R., and McCully, K. A. (1969) : Gas-liquid and thin-layer chromatography of phorate, disulfoton and five of their oxidation products, *J. Chromatogr.*, **44**, 67.