

뽕잎中 有機燐系農藥의 殘留性과 蠶毒性에 關한 研究

吳秉烈* · 金永九* · 朴英善* · 李秉武* · 白鉉俊**

(1984년 4월 14일 접수)

Persistence of Organophosphorus Insecticides in/on Mulberry Leaves with Reference to Silkworm Mortality

B.Y. Oh*, Y.K. Kim*, Y.S. Park*, B.M. Lee* and H.J. Paik**

Abstract

The present study was aimed to investigate persistence of dichlorvos EC, fenitrothion EC, fenthion EC, and phenthoate EC in and on mulberry leaves with special reference to silkworm mortality and cocoon production under greenhouse condition. The half-lives of fenitrothion, fenthion, and phenthoate in and on mulberry leaves were ranged from two to three days, while that of dichlorvos was less than 9 hours. The insecticide residues in and on mulberry leaves persisted longer in spring cropping season than in autumn cropping season. Elapsed periods from last application of each insecticide to leaf harvest for silkworm feed and maximum residue limits for safe cocoon production as well as relations between insecticide residues in and on mulberry leaves and silkworm mortality were produced.

1. 緒 言

小規模 集約的인 營農體系下에서 作物保護를 위하여 撒布되는 農藥의 漂流飛散은 隣近作物에 대한 藥害發生과 環境汚染의 觀點에서 重要視되고 있는 課題이다⁽¹⁾. 稀釋劑나 粉劑와 같이 撒布粒子가 微細한 劑型은 撒布方法 및 氣候條件에 따라서 浮遊性 噴霧粒子의 飛散量과 飛散距離가 相異하므로 藥効는 물론 藥劑에 敏感한 周邊作物에 대한 藥害等을 고려하여야 한다. 특히 桑田에 있어서는 蠶나뭇잎을 保護하기 위하여 撒布하는 農藥은 물론 隣近農耕地에서 사용된 農藥에 依하여 汚染된 뽕잎을 給與하므로써 蠶의 被害가 憂慮되고 있는 實情이다.

따라서 뽕잎에 殘留되어 있는 農藥의 누에에 대한 殘留毒性을 研究하여 農藥의 殘毒日數를 設定하는 것은 安全한 蠶蠶을 위하여 必須的인 研究課題로 浮上하게 되었다.

本 試驗에서는 桑田用 藥劑와 周邊農耕地에 撒布하는 農藥의 飛散으로부터 汚染可能性이 있는 水稻用 藥劑에 對하여 뽕잎採葉前 農藥撒布時期를 달리하였을때 뽕잎中の 農藥殘留量의 經時的 變化와 蠶毒性을 究明하기 위하여 無降雨條件下에서 試驗을 實施하였다.

材料 및 方法

1. 供試材料

農藥은 桑田用 藥劑인 dichlorvos 乳劑 (50%), phen-

*農村振興廳 農藥研究所 (Agricultural Chemicals Research Institute, ORD, Suweon 170, Korea)

**農村振興廳 蠶業試驗場 (Sericultural Experiment Station, ORD, Suweon 170, Korea)

thoate 乳劑 (47.5%)와 水稻用 藥劑인 fenthion 乳劑 (50%) 및 fenitrothion 乳劑 (50%)를 使用하였고 뽕 品種은 改良뽕을, 누에品種은 칠보蠶를 供試하였다.

2. 農藥撒布 및 給桑試驗

各 農藥을 1,000倍液으로 稀釋하여 DDUP 乳劑는 뽕 잎採葉前 7, 24, 30, 48, 72 時間前에, fenitrothion乳劑는 1, 3, 8, 15, 18日前에, fenthion乳劑와 phenthoate 乳劑는 1, 3, 7, 15, 18日前에 無降雨條件의 뽕나무에 100 l/10 a水準으로 背負式噴霧機를 使用하여 各各 均一撒布하였다. 3令과 5令의 누에에 이들 各處理의 뽕잎을 4回 給與하여 蠶毒性和 收繭量을 調査하였다.

3. 뽕잎中 農藥殘留量 分析

누에에 給桑과 同一한 時期에 各 處理當 500 g의 뽕잎을 採取하여 0.5 cm 內外로 細切한 후 20 g의 調製試料를 150 ml의 acetone으로 Waring blender에서 1分間 磨碎하였다. 磨碎試料를 Buchner濾斗로 濾過하고 殘渣를 50 ml의 acetone으로 洗滌하여 濾液을 50 ml로 定容하였다. 이中 100 ml를 500 ml의 分液濾斗에 옮겨 25 ml의 飽和 NaCl과 200 ml의 蒸留水를 加하여 50 ml의

Table 1. Gas liquid chromatographic conditions for analysis of residual insecticide

Specification	Condition
Instrument	TRACOR 550 equipped with FPD (P-mode)
Column	Borosilicate (I.D. 4 mm, length 60 cm)
Packing	3% OV-17 on Chromosorb W HP 80/100mesh
Detector temp.	190°C
Injector Temp.	220°C
Oven Temp.	180°C for fenitrothion, fenthion, and phenthoate. 135°C for dichlorvos
Carrier (N ₂)	70 ml/min

n-hexane으로 2회 抽出하였다. n-hexane層은 無水 Na₂SO₄로 脫水시킨 후 40°C에서 減壓濃縮機(Büdi Rotavapor)로 濃縮하고 濃縮液을 GLC에 分析이 容易하도록 稀釋하여 5.0 μl씩 注入分析하였다. GLC의 分析

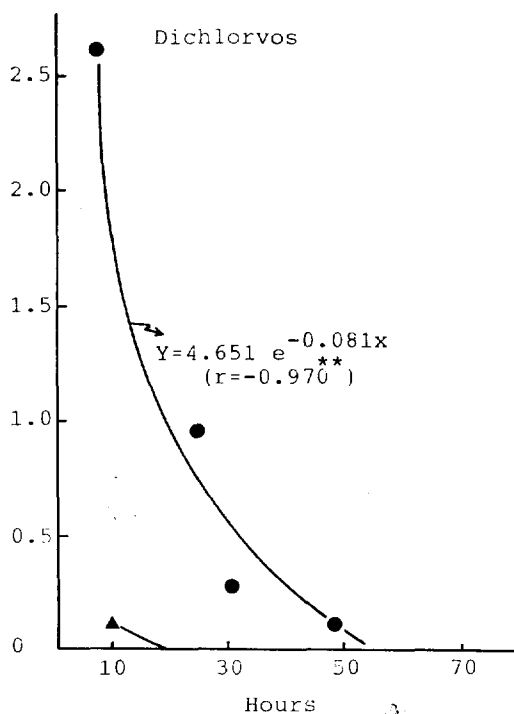
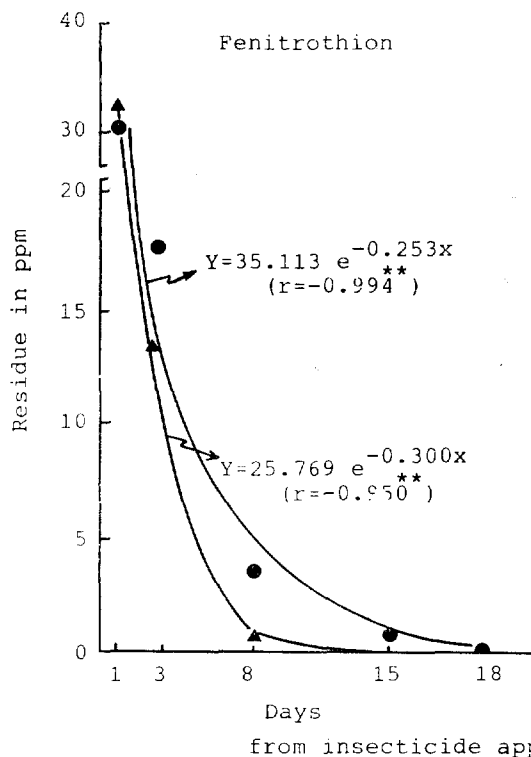


Fig. 1. Persistence of fenitrothion and dichlorvos residues in and on mulberry leaves sprayed with EC formulations during spring (●—●) and autumn(▲—▲) cropping

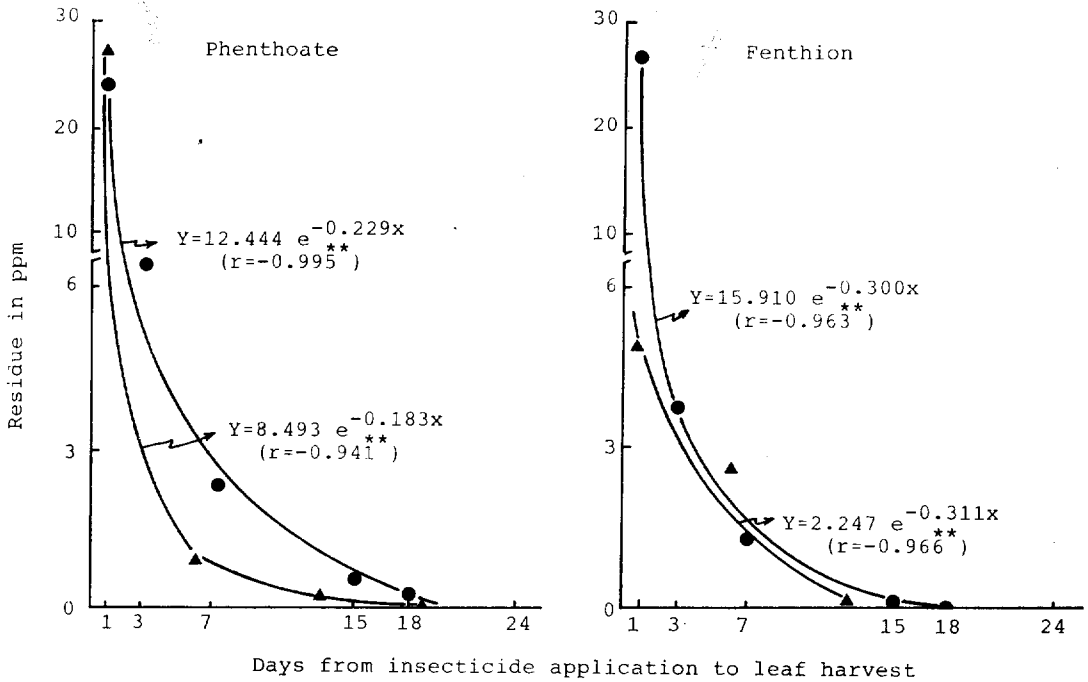


Fig. 2. Persistence of phenthoate and fenthion residues in and on mulberry leaves sprayed with EC formulations during spring (●—●) and autumn (▲—▲) cropping

條件은 Table 1과 같으며 上記의 分析方法에 의한 各 農藥의 回收率은 0.5 ppm 水準에서 dichlorvos 94.5%, fenitrothion 96.4%, fenthion 95.4% 및 phenthoate 94.7%이었다.

結果 및 考察

1. 農藥撒布 時期別 噴霧中 殘留量 變化

無降雨條件下에서 採葉前 藥劑撒布日을 달리하였을 때 各 藥劑의 噴霧中 殘留樣相을 調査한 結果는 Fig. 1, 2와 같다.

Fenitrothion은 봄재배에 있어 摘葉 1, 3, 8, 15, 18日 前에 撒布한 境遇 噴霧中 그 殘留量이 各各 30.31 ppm, 17.33 ppm, 3.32 ppm, 1.03 ppm, 0.21 ppm으로서 半減期는 約 28日이었으며 가을재배에서는 摘葉 1, 3, 8, 17日 前撒布에서 各各 67.12 ppm, 13.41 ppm, 0.60 ppm, 0.21 ppm이 檢出되어 半減期가 2.1日이었다. Fenitrothion의 作物別殘留期間을 보면(2) 사과에서 45日이었다. 딸기에서의 半減期는 約 7日이었으며 綠茶에서의 半減期는 4日로서 作物에 따라 殘留期間이 相異한 것으로 미루어 噴霧中 fenitrothion의 半減期가 2~3日로서 他作物에서 보다 分解가 迅速하였던 것은 葉表面積이 큰 噴霧에서 農藥의 揮散이나 光分解가 有利하게 作

用하였던 것으로 推測된다.

봄재배의 噴霧中 dichlorvos의 殘留量은 摘葉 7, 24, 30, 48 時間前, 撒布에서 各各 2.67 ppm, 0.94 ppm, 0.26 ppm, 0.11 ppm이 檢出되어 半減期가 約 8.6 時間이었으나 가을재배에 있어서는 摘葉 10 時間前 撒布에서 0.09 ppm이 檢出되었고 그 以後에는 0.001 ppm 以下이었다. 施設栽培條件下에서 葉菜類(상치)나 果菜類(토마토, 오이)中 dichlorvos의 殘留期間이 2~3日로 報告(3)된 바 있는데 本試驗에서도 봄재배의 境遇에는 이들 作物에서의 殘留期間과 類似한 結果를 보였다.

藥劑間에 噴霧中 殘留性이 크게 相異하였던 것은 dichlorvos의 蒸氣壓과 揮發性이 20°C에서 各各 1.2×10^{-2} mmHg, 145 mg/m³이고, fenitrothion은 同一溫度에서 各各 6.0×10^{-6} mmHg, 0.09 mg/m³로서 이들 物性の 相異로 因하여 撒布後 揮散에 큰 差異가 있을 뿐 아니라 加水分解速度를 보면 pH 6.0, 70°C의 ethanol 溶液에서의 半減期가 dichlorvos는 1.35 時間이나 fenitrothion은 11.2 時間(5)으로서 化學的인 分解面에서도 顯著한 差異가 있어 噴霧中 dichlorvos의 殘留期間이 fenitrothion보다 짧았던 것으로 보인다.

한편 phenthoate는 봄재배의 境遇 摘葉 1, 3, 7, 15, 18日 前에 撒布하였을 때 噴霧中 殘留量이 各各 24.62 ppm, 6.28 ppm, 2.45 ppm, 1.16 ppm, 0.26 ppm으로서 半減期가 2.4日이었고 가을 재배의 境遇에는 摘葉

Table 2. Silkworm toxicity and cocoon yield fed with mulberry leaves sprayed with dichlorvos EC and fenitrothion EC at different intervals before harvest in spring crop

Hours from pesticide spray to leaf harvest	Dichlorvos EC				Days from pesticide spray to leaf harvest	Fenitrothion EC			
	3rd Instar		5th Instar			3rd Instar		5th Instar	
	Mortality	Cocoon wt*	Mortality	Cocoon wt*		Mortality	Cocoon wt*	Mortality	Cocoon wt*
7	100.0%	0 kg	100.0%	0 kg	1	100.0%	0 kg	100.0%	0 kg
24	100.0	0	100.0	0	3	100.0	0	100.0	0
30	34.7	16.1	6.6	22.1	8	100.0	0	80.6	4.3
48	5.2	22.7	3.2	24.1	15	41.6	14.0	21.8	17.4
72	4.4	22.5	4.8	23.6	20	3.9	23.3	4.3	23.1
Control	3.8	22.7	4.9	24.3	Control	3.8	23.9	4.9	24.3

*Cocoon weight produced from 10,000 larvae

Table 3. Silkworm toxicity and cocoon yield fed with mulberry leaves sprayed with fenthion EC and phenthoate EC at different days before harvest in spring crop

Days from pesticide spray to leaf harvest	Fenthion EC				Phenthoate EC			
	3rd Instar		5th Instar		3rd Instar		5th Instar	
	Mortality	Cocoon wt*	Mortality	Cocoon wt*	Mortality	Cocoon wt*	Mortality	Cocoon wt*
1	73.7%	6.0 kg	39.1%	10.9 kg	100.0%	0 kg	100.0%	0 kg
3	39.0	14.0	7.6	18.0	100.0	0	17.8	17.5
7	10.5	18.9	3.0	21.1	39.0	13.6	9.2	20.8
15	6.4	20.4	5.5	20.9	9.0	19.6	5.6	22.6
18	6.2	20.3	8.1	20.9	9.7	19.6	9.7	22.0
Control	8.4	21.2	7.0	21.4	8.4	21.2	7.0	21.4

*Cocoon weight produced from 10,000 larvae

Table 4. Standards of insecticide application on mulberry tree for safe cocoon production

Insecticide	Application frequency	Elapsed days from insecticide application to harvest
Dichlorvos EC	1	3
Fenitrothion EC	1	20
Fenthion EC	1	15
Phenthoate EC	1	15

1, 6, 13, 19 日前에 撒布하였을때 그 殘留量은 各各 27.82 ppm, 1.38 ppm, 0.24 ppm, 0.06 ppm으로 半減期가 1.6日로서 dichlorvos나 fenitrothion의 境遇와 같이 봄栽培가 가을栽培에서 보다 蠶繭中 殘留性이 甚었다. 그러나 fenthion은 半減期가 봄栽培에서 3.6日, 가을栽培에서는 3.8日로 栽培時期에 따라 큰 差異가 없었다.

Phenthoate의 作物中 殘留期間⁽³⁾을 보면 사과에서 25~60日, 배에서 26~45日, 綠茶에서 21日이었고 fen-

thion도 사과에서 半減期가 約 5日일이 報告⁽⁶⁾된바 있으나 蠶繭에서의 殘留期間과 半減期가 無降雨條件임에도 他作物에서 보다 짧았던 것은 蠶繭의 形態의인 特性과 成長速度가 迅速하므로 生體重의 增大에 따른 藥劑의 稀釋效果가 加重되므로서 殘留量의 減少가 顯著하였던 것으로 推定된다.

Fenthion의 殘留樣相이 季節에 따라 큰 變化가 없었던 것은 藥劑의 蒸氣壓이 낮고(20°C에서 3×10^{-6} mmHg) 揮發性도 낮아⁽⁴⁾ 溫度變化가 蠶繭中 藥劑의 消失에 크게 影響을 미치지 못했던 것으로 보인다.

2. 給桑前 農藥撒布 時期別 蠶毒性和 收絹量

봄栽培의 改良蠶에 摘葉前 農藥撒布時期를 달리하여 3齡과 5齡의 누에에 4回 給桑試驗을 實施하고 各 處理別 蠶毒性和 收絹量을 調査한 結果는 Table 2와 3에서 보는 바와 같다.

Dichlorvos乳劑는 藥劑撒布 24時間後에 給桑하므로서 齡에 關係없이 100%의 致死率을 나타내었으나 30時間後의 給桑은 3齡에서 死虫率이 34.7%이었고 收絹

Table 5. Relations between insecticide residues (ppm) in/on mulberry leaves and silkworm mortality(%), and maximum residue limits of insecticides

Instar	Insecticide	Equation	r	MRL ^{a)} (ppm)
3rd	Dichlorvos	$y=100.521+44.705 \ln x$	0.995	0.11
	Fenitrothion	$y=52.347+34.228 \ln x$	0.977	0.24
	Fenthion	$y=25.684+11.780 \ln x$	0.928	0.23
	Phenthoate	$y=37.848+24.269 \ln x$	0.906	0.30
5th	Dichlorvos	$y=93.581+47.272 \ln x$	0.929	0.15
	Fenitrothion	$y=36.865+23.571 \ln x$	0.957	0.25
	Fenthion	$y=12.061+4.784 \ln x$	0.743	0.35
	Phenthoate	$y=17.655+15.585 \ln x$	0.763	0.50

a) MRL: Maximum residue limits in and on mulberry leaves for safe cocoon production

량은 無處理區의 71%이었으며 5齡에서는 無處理와 큰 差異를 認定할 수 없었다.

藥劑撒布 72時間後의 給桑은 死虫率과 收絹量面에서 齡에 關係없이 藥劑無處理區와 差異가 없었다.

Fenitrothion 乳劑는 3齡의 境遇 摘葉 8日前에 撒布 完了한 蠶의 給與로 供試한 누에가 모두 死滅하여 收絹量을 얻을 수 없었으나 5齡의 境遇는 採葉 3日前에 藥劑撒布를 完了한 蠶의 給與時에 100%의 致死率을 보여 5齡이 3齡보다 農藥에 對한 抵抗性이 약간 높았다. 農藥無撒布區의 死虫率(自然致死率)과 收絹量에 類似한 農藥撒布完了日은 蠶齡에 關係없이 給桑前 20日이었다.

Fenthion 乳劑는 藥劑撒布 1日後에 採取하여 누에에 給桑하여도 3齡에서 73.7%, 5齡에서 39.1%의 死虫率을 나타내었고 撒布 3日後의 給桑은 3齡에서 39%의 死虫率을 보였으나 5齡에서는 死虫率과 收絹量이 無處理와 비슷한 傾向이었다. 3齡에서 死虫率과 收絹量에 影響이 없었던 蠶에 對한 藥劑撒布完了日은 採葉前 15日이었다.

Phenthoate 乳劑는 藥劑撒布 3日後 3齡에 給桑시킨 結果 100%의 致死率을 보였으며 7日後에도 致死率은 39%이었고 收絹量도 無處理의 64%이었으나 15日後에 給桑하였을 때에는 無處理와 同一한 死虫率과 收絹量을 나타내었다. 5齡의 境遇에는 藥劑撒布 1日後 給與는 死虫率이 100%이었으며 3日後에 給與하여도 死虫率이 17.8%이었고 收絹量은 無處理의 82%이었으나 7日後의 給與는 無處理와 類似한 結果이었다.

以上の 結果를 綜合하여 볼 때 누에에 對하여 安全하고 收絹量에 影響이 없는 桑田에서의 農藥撒布完了 3日은 Table 4에서와 같이 dichlorvos 乳劑(50%)는 採葉 3日前, fenitrothion 乳劑(50%)는 摘葉 20日前, fenthion 乳劑(50%)와 phenthoate 乳劑(47.5%)는 摘葉 15

日以前으로 設定할 수 있었다. 日本에 있어서도 農藥撒布後 누에에의 蠶의 給與禁止期間이 設定¹⁷⁾되어 있는 바 dichlorvos 乳劑와 fenitrothion 乳劑는 各各 摘葉 3日과 20日로서 本試驗의 結果와 同一하였고 phenthoate 乳劑도 17日로서 비슷하였으나 fenthion 乳劑에서는 20日로서 本試驗에서 보다 5日이 더 길었다. 이와 같이 藥劑에 따라서 누에에 對한 殘毒期間이 日本의 境遇와 相異한 것은 氣候條件, 蠶品種 및 蠶品種等의 差異가 複合적으로 作用한데 基因하는 것으로 思料된다.

蠶中 農藥殘留量(ppm)과 누에의 死虫率(%)과의 關係에서 얻어진 누에에 安全한 蠶中 最大農藥殘留許容量(ppm)은 Table 5와 같다. 이들 關係式은 蠶에 撒布한 農藥의 殘留에 依한 누에의 死虫率은 물론 最近 桑田의 隣近周邊 農耕地에 撒布되는 農藥의 標流飛散에 依하여 蠶이 汚染될 憂慮가 있으므로 蠶中 農藥殘留量을 調査하므로써 누에의 死虫率을 豫見할 수 있는 指標로 活用할 수 있을 것이다.

要 約

有機磷系 殺虫劑인 dichlorvos 乳劑(50%), fenthion 乳劑(50%), fenitrothion 乳劑(50%) 및 phenthoate 乳劑(47.5%)의 蠶中 殘留性과 이들 殘留水準이 누에에 대한 死虫率 및 收絹量에 미치는 影響을 調査하기 위하여 無降雨條件下에서 圃場試驗을 實施하였다.

Fenitrothion, fenthion, phenthoate의 蠶中 半減期는 2~3日의 範圍이었고 dichlorvos는 8時間 内外이었다. 蠶나무의 栽培時期別 蠶中 農藥殘留期間은 봄栽培의 境遇가 가을栽培보다 길었다. 누에에 安全한 摘葉前 農藥撒布完了日은 dichlorvos 乳劑는 3日, fenitrothion 乳劑는 20日, fenthion 乳劑와 phenthoate 乳劑는 15日이었다. 蠶中 農藥殘留水準으로부터 누에의 死虫率을

豫測할 수 있는 各藥劑의 關係式과 누에에 安全한 噴霧中 農藥의 最大 殘留許容量을 設定하였다.

參 考 文 獻

1. 上島俊治 (1980) : 農藥의 効率的施用法에 關する 技術と 普及, 日本農藥學會誌, 5(2), 295.
2. 農林水産技術會議 事務局 (1973) : 農藥殘留의 緊急對策에 關する 調査研究, 134.
3. Ciba, A. G. Basle (1970) : Dichlorvos-residues resulting from supervised trials-, *FAO Meeting Report No. AGP: 1970/M/12/1*, 123.
4. Melinkov, N. N. (1970) : Chemistry of pesticides, *Residue Review*, 36, 330.
5. Eto, M. (1974) : Hydrolysis, Organophosphorus Pesticides: *Organic and Biological Chemistry*, 57~82, CRC Press, Inc.
6. Glogowski, M., Welter, M., Czaplicki, E. and Witkowski, W. (1974) : Studies of the degradation rate of fenthion residues in apple, plums and sweet cherries sprayed with Lebaycid, *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer*, 27, 156.
27. 栗林茂治 (1981) : 農藥から カイコを 護る, 蠶糸科學と 技術, 20(7), 22.