

水蒸氣 蒸溜法에 의한 土壤中 有機鹽素系 殺虫劑의 殘留分 評價

徐 鎔 澤* · 沈 在 漢* · 朴 魯 東*

(1984년 11월 7일 접수)

Evaluation of Organochlorine Pesticide Residues in Soil by Steam Distillation

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

Abstract

Agricultural soil samples collected from 121 sites (plastic film house 59, up-land 30 and orchard 32 sites) were evaluated by steam distillation and GLC-ECD analysis for organochlorine pesticides (γ -BHC, heptachlor, p, p'-DDE, dieldrin, p, p'-DDD, and p, p'-DDT) in Jeollanam-Do area.

Total residues of organochlorine pesticide in orchard, plastic film house and up-land were 0.415, 0.234 and 0.156 ppm, respectively. Ninety-four percent of total residue was p, p'-DDT and its homologues (p, p'-DDE and p, p'-DDD). γ -BHC was detected in all soil samples at trace~0.050 ppm range. Residue levels of organochlorine pesticide increased in the order of p, p'-DDE, γ -BHC, heptachlor, dieldrin, p, p'-DDT and p, p'-DDD.

序 論

병해충의 防除 目的으로 살포된 農藥은 約 50%가 토양 表土에 到達하는데⁽¹⁾ 土壤에 직접 도달하거나 일단 植物體에 附着된 다음에 降雨, 바람에 의해 토양으로 移動되며 動植物의 殘渣와 排泄物, 그리고 降下物 등에 의하여도 토양으로 移行한다.⁽²⁾

특히 有機鹽素系 殺虫劑農藥은 化學的 安定성이 커서 光線이나 溫度, 土壤微生物 등에依해서 신속하게 分解되지도 않고 無毒性物質로의 化學的 轉換이 어려워 水流, 氣流活動에 의하여 自然界로 擴散되어 環境을 오염시키는 바^(3,4), 이의 잔류수준과 행동양식을 파악하는 일은 중요한 과제가 아닐 수 없다.

本報에서는 변개한 Kjeldahl 증류장치를 이용한 유기

염소계 농약의 수증기증류추출법이 통상 사용되는 溶媒抽出法과 대등한 결과를 주었다는 前報⁽⁵⁾의 方法에 準하여 토양시료중의 유기염소계 농약을 분석정량하여 얻은 결과를 보고하는 바이다.

材料 및 方法

1. 試料採取 및 調製

1982년 5月初부터 6月末까지 전남지방에서 plastic film house 토양 59점, 밭토양 30점, 과수원 토양 32점의 試料를 採取하였다. 土壤試料의 採取場所와 試料數, 採取當時의 재배식물을 Table 1에 나타냈다.

2. 分析方法

토양시료중 殘留農藥의 수증기증류추출과 GLC分析

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



Table 1. Details of soil sampling sites

Sampling district	Cultivation	Area(ha)	No. of samples	Cultivating plant
Sungchon(광산군 대촌면 송촌리)	Plastic film house	10	20	Pepper
Sungju(송주군 서면 지분리)	Plastic film house	5	15	Cucumber
	Up-land	3	5	Eggplant
Nampyung(나주군 남평면 남평리)	Plastic film house	10	24	Lettuce, carrot
Kumchon(나주군 금천면 금천리)	Orchard	30	32	Pear, grape, peach
Mooan(무안군 무안읍 상남리)	Up-land	5	20	Onion, tobacco
Total		63	121	

은 前報의 方法에 準하였다.

農藥標準品은 和光純藥(日本) 製品을 使用하였고, 各 농약의 檢量曲線을 作成하여 定量하였다.

結果 및 考察

1. 표준농약 혼합물의 GLC分離

본 실험에서 대상으로 삼은 6種의 표준성분 가운데 p,p'-DDE와 dieldrin은 1.5% OV-17 column에서 서로 分離되지 아니하고 하나의 peak로 나타났다. 이때 이 混合物의 retention time은 15분이었다. 이 두 化合物의 分離 및 定量을 위해 5% QF-1 column을 사용하여 완전히 分離·定量할 수 있었으며 이때 p,p'-DDE의 retention time은 8분이었고 dieldrin의 그것은 11분이었다.

2. 土壤中の 殘留農藥

1) Plastic film house 土壤

Plastic film house 土壤의 有機鹽素系 農藥殘留分 折結果를 要約하면 Table 2와 같다. 7-BHC는 모든 試料에서 trace~0.050 ppm 범위에서 檢出되었으나 p,p'-DDE는 약 절반의 試料에서만 陽性을 나타내었다. 總 平均殘留量은 0.234 ppm으로 果樹園 土壤(0.415 ppm)

에 비해 낮으나 粗栽栽培한 밭 土壤(0.158 ppm)보다 높았다. 밭 土壤에 비해 p,p'-DDT, dieldrin의 殘留量이 높았으며 平均殘留水準이 p,p'-DDD>p,p'-DDT>dieldrin>heptachlor>p,p'-DDE>7-BHC의 順이었다. Plastic film house 土壤中에도 고추를 주로 栽培한 昇村, 오이를 주로 栽培한 昇州, 상치와 당근을 栽培한 南平土壤間에는 殘留量에 差異를 볼 수 있었다(Appendix I). 이는 各 地域의 다른 土壤條件, 作付體系 및 栽培年數에 따른 結果인 것으로 보인다.

2) 밭 土壤

밭 土壤의 農藥殘留 分析結果는 Table 3과 같다. 總 平均殘留量은 0.158 ppm이며 그 中 特히 p,p'-DDD가 0.134 ppm으로 全體殘留量의 85%를 차지했다. 이는 試料採取地인 務安地域이 양파 및 담배 栽培地域으로서 DDT가 많이 사용되었다는 것을 시사하는 것이다. 또한 heptachlor가 他耕作 土壤에서보다 비교적 높은 수준으로 檢出되었다. 平均殘留水準은 p,p'-DDD>heptachlor>p,p'-DDT>7-BHC>dieldrin≈p,p'-DDE 順이었다.

3) 果樹園 土壤

果樹園 土壤의 總 平均殘留量은 0.415 ppm이었으며 이 중 DDT 同族體가 약 98%를 차지하고 있음은 특기할만한 것으로 이는 오랜 使用期間, 많은 使用量, 그

Table 2. Pesticide residues in plastic film house soil*

Pesticides	7-BHC	Heptachlor	p,p'-DDE	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT
No. of samples analyzed	59	59	59	59	59	59
No. of positive samples	59	57	29	40	36	56
Percent of positive samples	100	97	49	68	61	95
Range of detected residue (ppm)	T**	ND***	ND	ND	ND	ND
	~	~	~	~	~	~
	0.050	0.100	0.028	0.090	1.500	1.600
Average (ppm)	0.002	0.010	0.003	0.013	0.104	0.102

* on dry weight basis ** trace (<0.001 ppm) *** not detected

Table 3. Pesticide residues in up-land soil*

Pesticides	γ -BHC	Heptachlor	p,p'-DDE	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT
No. of samples analysed	30	30	30	30	30	30
No. of positive samples	30	29	11	20	22	29
Percent of positive samples	100	97	37	67	73	97
Range of detected residues (ppm)	T**	ND***	ND	ND	ND	ND
	~	~	~	~	~	~
Average (ppm)	0.050	0.060	0.010	0.014	1.260	0.028
	0.003	0.010	0.002	0.002	0.134	0.007

* on dry weight basis ** trace (<0.001 ppm) *** not detected

Table 4. Pesticide residues in orchard soil*

Pesticides	γ -BHC	Heptachlor	p,p'-DDE	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT
No. of samples analysed	32	32	32	32	32	32
No. of positive samples	32	27	30	22	18	31
Percent of positive samples	100	84	94	69	56	97
Range of detected residues(ppm)	T**	ND	ND	ND	ND	ND
	~	~	~	~	~	~
Average (ppm)	0.022	0.100	0.020	0.020	1.140	3.600
	0.003	0.004	0.005	0.003	0.123	0.277

* on dry weight basis ** trace (<0.001 ppm) *** not detected

리고 DDT의 化學的 安定性⁽⁶⁾에 기인하는 것으로 보인다(Table 4). 平均殘留水準은 p,p'-DDT(0.277ppm) > p,p'-DDD > p,p'-DDE > heptachlor > γ -BHC \approx dieldrin (<0.003 ppm)의 順이었다. p,p'-DDT는 平均殘留水準이 0.277 ppm 으로 ND~3.50 ppm 범위에서 檢出되었으며 分析된 有機鹽素劑의 어느 水準보다 높은 것이었다.

Table 5에는 有機鹽素系 農藥成分의 平均殘留量과 總平均殘留量을 綜合하여 耕作地別로 比較하여 실었다. 또한 Table 6에는 分析試料土壤 121點중의 잔류분 檢출빈도와 檢출범위를 종합하였다. 一般的으로 粗放栽培 밭 土壤에 比해 集約栽培地域의 plastic film house 土壤에서, 또 plastic film house 土壤보다 果樹園 土壤에서 殘留水準이 높았다. γ -BHC는 全體 土壤試料에

서 檢出되었으며 平均殘留水準은 0.003 ppm으로 極히 낮은 水準이나 p,p'-DDT는 96%의 試料에서 檢出되었고 그 水準도 全體平均이 0.125 ppm으로 相當한 量이 土壤中에 殘留함을 보여 주었다. 3點의 試料에서 p,p'-DDD가, 4點의 試料에서 p,p'-DDT가 1.0 ppm수준 이상으로 檢出되었으며 1點의 試料에서는 p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE가 각각 3.60, 1.50, 0.03 ppm 水準으로 檢出되기도 하였다. 耕作地域別로 區分은 하였지만 同一農耕地라 할지라도 plastic film house 土壤에서는 시료채취 지역에 따라 相當한 差異가 있었다. 南平은 主로 plastic film house 栽培地域이며 상치, 배추, 당근 등을 栽培하며 昇村은 高추, 昇州는 오이를 主로 栽培한 곳이었다. 이들은 南平 > 昇村 > 昇州 地域順으로

Table 5. Comparison of pesticide residues in soils by cultivation

Cultivation	Average residue (ppm)*						Total (ppm)
	γ -BHC	Heptachlor	p,p'-DDE	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT	
Plastic film house	0.002	0.010	0.003	0.013	0.104	0.102	0.234
Up-land	0.003	0.010	0.002	0.002	0.134	0.007	0.158
Orchard	0.003	0.004	0.005	0.003	0.123	0.277	0.415

* on dry weight basis

Table 6. Summary of pesticide residues in total soil samples*

Pesticides	γ -BHC	Heptachlor	p,p'-DDE	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT
No. of samples analysed	121	121	121	121	121	121
No. of positive samples	121	113	70	82	76	116
Percent of positive samples	100	93	58	68	63	96
Range of detected residues (ppm)**	T*** ~ 0.050	ND**** ~ 0.100	ND ~ 0.028	ND ~ 0.090	ND ~ 1.500	ND ~ 3.600
Average (ppm)	0.003	0.008	0.003	0.008	0.120	0.125

* up-land 30, orchard 32, plastic film house 59.

** on dry weight basis

*** trace (<0.001 ppm) **** not detected

殘留量이 감소하였다. 또한 밭 土壤에 있어서도 昇州는 가지 栽培地域, 務安은 양과 및 담배 栽培地域으로 務安地域土壤이 全體의인 殘留量 및 檢出頻도가 높았다. 이는 土壤中 殘留農藥이 栽培作物, 撒布方法, 撒布時期, 土壤物理性 등에 의해 影響을 받은 때문⁽⁷⁾으로 생각된다.

이러한 殘留水準은 朴, 馬⁽⁸⁾의 결과와 유사한 것이며 일본⁽⁹⁾, 미국⁽¹⁰⁾, 캐나다^(11,12) 등의 平均殘留水準에는 훨씬 못미치는 것이었다.

要 約

水蒸氣蒸溜法으로 抽出하고 GLC-ECD를 使用하여

全羅南道 耕作地 土壤試料 121點(plastic film house 59, 밭 30, 果樹園 32點) 중의 6가지 有機鹽素系 殺虫劑(γ -BHC, heptachlor, dieldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT)의 殘留分을 分析評價하였다. 總平均殘留量은 果樹園이 0.415 ppm, plastic film house가 0.234 ppm, 밭 土壤이 0.158 ppm이었다. 全體 殘留水準의 94%를 p,p'-DDT와 그 同族體(p,p'-DDE, p,p'-DDD)가 차지했고, γ -BHC는 모든 供試土壤에서 檢出되었으며 檢출범위는 trace~0.050 ppm이었다. 總 平均殘留量은 p,p'-DDD > p,p'-DDT > dieldrin \approx heptachlor > γ -BHC \approx p,p'-DDE 順이었다.

Plastic film house soils

Appendix I. Residues in agricultural soils

No. Sampling district	Residues (ppm)					
	γ -BHC	Heptachlor	p,p'-DDE	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT
1 Sungchon	0.001	0.004	—*	—	1.500	0.004
2 "	0.001	T**	0.003	0.002	—	0.004
3 "	0.001	—	T	—	—	0.020
4 "	0.003	0.002	—	—	1.000	0.002
5 "	0.001	0.001	T	T	0.150	0.002
6 "	0.001	0.001	0.003	T	0.015	0.002
7 "	0.001	0.001	—	—	T	0.002
8 "	0.001	0.010	0.002	0.005	—	0.080
9 "	0.001	0.005	T	T	0.066	0.002
10 "	0.001	0.006	—	—	0.066	0.015
11 "	0.001	0.030	—	—	0.141	0.012
12 "	0.004	0.001	—	—	—	0.004
13 "	T	0.007	0.010	0.090	—	0.400
14 "	T	—	—	—	—	0.036
15 "	0.001	0.020	—	0.010	0.012	0.004

No.	Sampling district	Residues (ppm)					
		γ -BHC	Heptachlor	p,p'-DDE	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT
16	"	T	0.003	—	0.024	—	0.008
17	"	T	0.001	—	0.004	0.174	0.004
18	"	0.001	0.026	—	0.004	—	0.008
19	"	T	0.003	0.002	0.004	T	0.080
20	"	0.050	0.003	—	0.070	1.350	0.020
21	Sungju	0.002	0.002	—	—	—	0.012
22	"	T	0.032	—	—	—	0.048
23	"	0.001	0.055	—	—	—	0.048
24	"	0.001	0.002	—	—	—	0.012
25	"	0.002	0.015	—	0.002	0.075	0.080
26	"	0.001	0.003	—	—	—	—
27	"	T	0.003	—	T	—	0.072
28	"	T	0.017	T	T	T	—
29	"	0.001	0.002	0.002	0.003	—	0.008
30	"	0.001	0.100	—	—	—	0.640
31	Sungju	0.001	0.005	—	—	—	0.028
32	"	T	0.003	T	0.002	—	0.020
33	"	0.001	0.016	—	0.006	T	0.002
34	"	0.001	0.050	—	T	0.015	0.004
35	"	T	0.006	—	T	0.003	T
36	Nampyung	T	0.005	0.004	0.012	—	0.040
37	"	T	0.004	—	—	0.024	0.020
38	"	0.001	0.006	—	—	0.006	1.600
39	"	0.001	0.007	—	—	0.210	0.024
40	"	T	0.006	0.006	0.054	0.150	0.120
41	"	0.003	0.002	0.020	0.044	0.018	0.240
42	"	0.001	0.003	0.006	0.036	0.012	T
43	"	T	0.015	—	0.018	0.003	0.020
44	"	0.001	0.002	0.004	0.006	0.003	0.060
45	"	0.001	0.008	—	0.004	T	0.008
46	"	0.001	0.005	0.003	—	—	0.060
47	"	T	0.007	—	0.030	—	0.020
48	"	0.001	0.003	0.003	0.070	—	T
49	"	0.001	0.003	0.002	0.005	—	0.020
50	"	0.003	0.003	0.004	0.004	0.450	0.024
51	"	0.001	0.015	0.004	0.030	0.075	0.080
52	"	0.003	0.003	0.004	0.020	0.225	0.120
53	"	0.006	0.002	0.008	0.030	0.048	0.400
54	"	0.003	0.030	0.010	0.006	0.003	0.160
55	"	0.001	0.003	0.020	0.040	0.021	0.720
56	"	0.001	0.005	0.028	0.004	0.060	0.160
57	"	0.005	0.004	0.004	0.080	0.178	0.088
58	"	T	0.001	0.020	0.004	0.003	0.020
59	"	0.007	0.001	0.006	0.038	0.105	0.328

Up-land soils

No.	Sampling district	Residues (ppm)					
		γ -BHC	Heptachlor	p,p'-DDE	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT
1	Sungju	0.001	0.003	—	0.014	—	—
2	"	T	0.004	—	0.014	—	0.020
3	"	T	0.018	—	0.005	0.015	0.002
4	"	T	0.017	—	0.002	0.021	0.004
5	"	0.001	0.032	—	T	0.009	0.001
6	"	0.005	0.043	—	T	0.012	T
7	"	0.001	0.034	—	—	—	0.012
8	"	T	0.001	—	—	—	0.003
9	"	0.002	0.060	—	—	—	0.012
10	"	0.002	0.026	—	—	0.012	0.016
11	Mooan	0.001	0.001	—	—	—	0.016
12	"	0.001	0.001	—	—	T	T
13	"	0.002	0.001	—	—	—	0.024
14	"	0.001	0.005	—	—	—	0.008
15	"	0.001	0.001	—	—	0.840	0.016
16	"	0.003	0.004	—	0.002	0.600	0.004
17	"	0.001	0.001	—	—	0.200	0.004
18	"	T	0.001	0.008	0.002	0.210	0.001
19	"	0.001	T	0.008	0.002	0.015	0.002
20	"	T	0.001	0.010	0.002	0.027	0.001
21	"	T	0.005	0.006	T	0.012	0.001
22	"	0.001	0.003	0.008	0.002	0.018	0.004
23	"	0.001	0.003	0.008	0.003	0.126	0.004
24	"	T	0.002	—	0.002	0.200	0.004
25	"	0.001	0.001	—	0.003	0.750	0.008
26	"	0.001	0.014	0.006	0.002	0.200	0.004
27	"	0.001	0.001	0.006	0.004	0.021	0.004
28	"	0.001	0.003	0.008	0.002	0.260	0.004
29	"	0.050	—	T	0.002	T	0.004
30	"	0.001	0.003	T	0.002	0.480	0.028

Orchard soils

No.	Sampling district	Residues (ppm)					
		γ -BHC	Heptachlor	p,p'-DDE	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT
1	Kumchon	0.006	0.001	0.006	0.004	0.480	3.600
2	"	0.001	0.001	0.002	0.002	0.186	0.012
3	"	0.002	—	0.003	0.005	—	0.140
4	"	0.005	0.100	0.003	0.004	—	0.108
5	"	0.006	0.003	0.009	0.004	—	0.120
6	"	0.001	0.001	0.004	0.004	—	0.012
7	"	T	0.001	T	—	—	0.004

No.	Sampling district	Residues (ppm)					
		γ -BHC	Heptachlor	p,p'-DDE	Dieldrin	p,p'-DDD	p,p'-DDT
8	"	0.007	—	0.004	0.002	0.810	2.000
9	"	0.005	0.001	0.006	0.003	T	—
10	"	0.022	—	0.004	0.020	0.135	0.120
11	"	0.001	0.001	0.004	0.002	0.042	0.360
12	"	0.009	—	0.008	0.004	0.630	0.720
13	"	0.006	0.001	0.008	—	0.024	0.024
14	"	0.003	0.003	—	—	0.255	0.016
15	"	0.002	T	0.004	—	0.002	0.008
16	"	0.001	0.001	0.004	—	0.090	0.036
17	"	T	0.001	0.004	—	0.096	0.020
18	"	T	T	0.004	T	0.006	0.024
19	"	0.001	0.003	0.004	—	—	0.008
20	"	0.001	0.001	—	0.004	0.003	0.008
21	"	T	T	0.002	0.006	1.140	0.004
22	"	0.004	0.001	0.004	0.002	—	0.140
23	"	T	T	0.004	—	—	0.080
24	"	0.002	0.001	0.004	0.002	0.006	0.004
25	"	0.001	0.002	0.004	T	—	0.012
26	"	0.002	0.003	0.006	0.004	—	0.028
27	"	T	0.001	0.002	0.002	0.012	0.016
28	"	0.001	0.001	0.020	—	0.012	0.072
29	"	0.001	0.001	0.006	T	—	0.016
30	"	0.003	0.001	0.010	0.004	—	0.380
31	"	0.017	0.001	0.006	0.002	—	0.480
32	"	T	—	0.012	—	—	0.280

* not detected ** trace (<0.001 ppm)

參 考 文 獻

1. Edwards, C. A. (1966) : Insecticide residues in soils, *Residue Review*, **13**, 83.
2. Hassall, K. A. (1969) : Organochlorine insecticides, *World Crop Protection*, **2**, 66.
3. Harris, C. R. (1972) : Factors influencing the effectiveness of soil insecticides, *Annual Review Entomol.*, **17**, 177.
4. Moore, J. W. and More, E. A. (1976) : Persistence of Pesticides, *Environmental Chemistry*, Academic Press, New York, N.Y., p. 449.
5. 沈在漢, 徐鎔澤, 朴魯東 (1983) : 土壤中 有機鹽素系 殺虫劑의 溶媒抽出法과 水蒸氣蒸溜法의 比較, 韓國環境農學會誌, **2**(2), 73.
6. Edwards, C. A. (1964) : Factors affecting the persistence of insecticides in soil, *Soil Fertil*, **26**, 451.
7. 鐵塚昭三 (1978) : 土壤中における農藥の殘留, 分

解, 微生物の生態, 65.

8. 朴昌奎, 馬渭植 (1982) : 農耕地土壤의 有機鹽素系 農藥의 殘留評價, 韓國環境農學會誌, **1**(1), 1.
9. Suzuki, M., Yamato, Y. and Watanabe, T. (1973) : Multiple organochlorine pesticide residues in Japan, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **10**, 145.
10. Harris, C. R., Sans, W. W. and Miles, J. R. W. (1966) : Exploratory studies on occurrence of organochlorine insecticide residues in agricultural soils in southwestern Ontario, *J. Agr. Food Chem.*, **14**, 398.
11. Duffy, J. D. and Wong, N. (1967) : Residues of organochlorine insecticides and their metabolites in soils in the Atlantic Provinces of Canada, *J. Agr. Food Chem*, **15**, 457.
12. Saha, J. G., Craig, C. H. and Janzen, W. K. (1968) : Organochlorine insecticide residue in agricultural soil and legume crops in Northeastern Saskatchewan, *J. Agr. Food Chem.*, **16**, 617.