Korean J. Environ Agric.
Vol. 6, No. 1, June 1987

小型水稻栽培區中 Carbofuran의 吸收 移行 및 殘留特性

李泳得*·朴亨萬*·朴英善*·朴昌奎**

(1987. 5. 9 접수)

Absorption, Translocation and Residue of Carbofuran in Miniature Paddy Agrosystem

Young Deuk Lee*, Hyung Man Park*, Young Sun Park* and Chang Kyu Park**

Abstract

A study has been conducted to investigate the behavior of carbofuran in a miniature paddy agrosystem simulated for paddy field. Carbofuran applied onto the paddy water was rapidly absorbed and translocated into rice plants. Carbofuran concentration in rice plant reached its maximum level between 1 to 3 days after treatment and gradually decreased thereafter. Half life of carbofuran concentration in paddy water was 4 days in both application rates of 0.12 and 0.24 kg a.i./10a. Carbofuran residue in paddy soil was gradually dissipated with the half life of 8 and 12 days in 0.12 and 0.24kg a.i./10a respectively. Range of carbofuran residue in brown rice and rice straw harvested from the paddy agrosystem was 0.01~0.02 ppm and 0.37~0.57 ppm irrespective of the two application rates respectively.

緖 論

撒布農藥의 栽培環境中 行跡을 調査하기 위해서는 自然圃場狀態下에서의 試驗이 가장 理想的이라고 할수 있으나[1] 農藥의 移動, 轉換 및 殘留期間等은 撒布地域의 氣候, 土壤, 耕作方法等 여러 環境因子들의 變化 및 그 關與程度에 따라 커다란 變異를 보이게되므로 農藥의 行跡에 關한 再現性있고 正確한 評價를 위해서는 어느 程度調節된 條件下에서 試驗을 遂行하는 것이 바람직하다.[2,3] 이러한 目的을 爲하여 著者等은 環境要因을 調節할 수 있는 小型水稻栽培區를 利用하여 殺菌劑인 isoprothiolane의 殘留性을 實驗한 結果, 커다란 變異를 보이는 圃場實驗値들을 平均的으로 反映할 수 있다는 事實을 알았다.[4]

한편 水稻에서의 멸구류 및 이화명나방 防除用으로 널리 使用되고 있는[5] carbofuran의 環境中 殘留性에 대하여는 文獻에 따라 상당한 差異를 보이며[6,7,8] 國內의 경우 몇몇 實驗室的 條件下에서 遂行된 硏究報文만이[9,10] 發表되어 있을 뿐이다.

따라서 本實驗에서는 圃場狀態를 잘 反映할 수 있는 小型水稻栽培區를 利用, carbofuran의 殘留性 및 水稻體로의 吸收, 移行樣相을 評價하므로써 農藥의 效率的 使用에 對한 基礎資料를 얻고자 하였다.

* 農村振興廳 農藥硏究所(*Agricultural Chemicals Research Institute, RDA, Suwon, Korea 170*)
** 서울大學校 農科大學 農化學科(*Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Seoul National University, Suwon, Korea 170*)

材料 및 方法

1. 供試土壤

本 實驗에 使用한 土壤은 京畿道 水原市 所在 一般農家圃場 논土壤을 30 cm 깊이로 採取, 風乾하여 10 mm 체로 節別한 後 供試하였으며 土壤의 物理化學的 特性은 Table 1 과 같다.

2. 小型水稻栽培區의 設置

本 實驗에 利用한 小型水稻栽培區는 農藥硏究所 屋外에 콘크리트 블럭을 使用, Fig. 1 과 같이 3區를 設置하였다.

各 栽培區는 地下에 設置하고 表土의 水準을 地表面과 一致시켰으며 水位調節을 위하여 開閉밸브가 附着된 給水 및 排水用 파이프를 設置하였다. 콘크리트內壁은 側面으로부터의 浸水 및 漏水를 防止하기 위하여 polyethylene film 으로 被覆하였다.

移秧에 앞서 各 栽培區는 自然日光條件下에서 外部溫濕度와 平衡에 充分히 到達하도록 20 日 間 放置하였으며 이때 水位는 10 cm 를 維持하였다. 供試水稻로 추청벼 45 日 幼苗를 區當 88 株(株當 5 苗, 栽植距離 20×15 cm)씩 移秧하였으며 移秧후 水稻栽培는 標準耕種法에 準하였다.

3. 藥劑撒布 및 試料採取

水稻移秧 63 日後 各 區의 水深을 3 cm 로 調節한 후 土壤과 미리 混合한 carbofuran 粒劑(3 %)를 各各 0.12 (標準量) 및 0.24(倍量) kg a.i./10 a 水準으로 水面에 均一하게 撒布하였으며 나머지 1區는 對照區로 하였다.

試料採取는 藥劑撒布後 1, 2, 3, 4, 7, 10, 15, 20, 30 日에 各各 行하였는데 水質은 區當 10 個地點에서 吸引採取後 合하였고, 土壤은 區當 5 個地點에서 auger 를 使用 깊이 10 cm 까지의 土壤을 採取한 後 잘 混合하여 均質試料를 얻었다. 水稻體는 區當 5 株에서 各各 2 本씩을 採取한 後 地上部와 根部로 區分하고 地上部는 다시 上半部와 下半部로 나누어 細切, 分析試料로 하였다.

移秧 132 日後 水稻體를 收穫하여 陰乾한 後 脫穀, 搗精하여 玄米 및 볏짚試料를 採取하고 均質粉碎하여

Table 1. Some characteristics of soil used in the study

Soil texture	pH	Organic matter(%)	Total nitrogen(%)	Cation exchange capacity(meq/100g)	Exchangeable bases(ppm)		
					Ca	Mg	K
Sandy loam	5.9	3.6	0.07	13.1	22.3	12.3	3.4

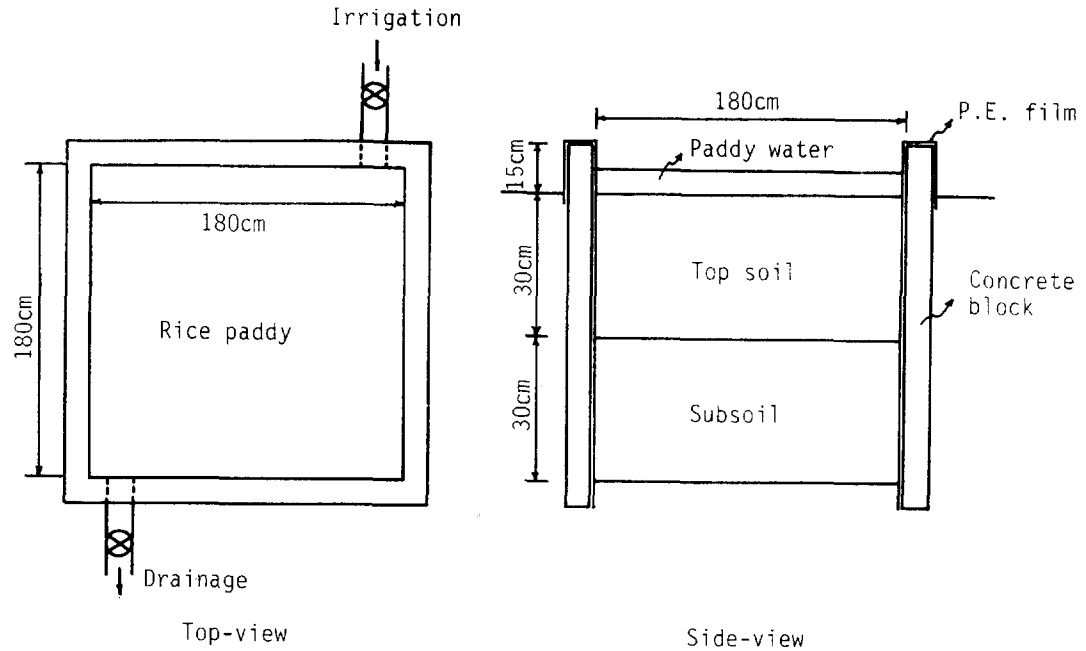

Figure 1. Schematic drawing of miniature paddy agrosystem

供試하였다.

4. 試料抽出 및 精製

土壤(oven-dry basis), 水稻體 및 玄米試料는 20 g 씩 볏짚試料는 10 g 을 500 ml 蒸溜플라스크에 秤量하여 150ml 의 0.25 N HCl 溶液을 加한 後 1 時間동안 還流抽出하였다.[11,12] 抽出物을 放冷한 後 減壓濾過하고 100 ml 의 0.25 N HCl 溶液으로 殘渣 및 容器를 씻어내려 먼저의 濾液과 合하였다. 합친 濾液을 500 ml 分液濾斗에 옮겨 100 ml 의 飽和食鹽水를 加한 後 100ml 의 dichlolomethane 으로 2 回 진탕추출하였다.

水質試料는 200 ml 를 取하여 500 ml 分液濾斗에 옮기고 진한 HCl 溶液을 加하여 0.25 N 이 되도록 調節한 後 飽和食鹽水를 添加, 직접 dichloromethane 으로 2 回 抽出하였다.

Dichloromethane 抽出液을 250 ml 分液濾斗에 옮겨 50 ml 의 0.25 N NaOH 溶液을 加하고 30 초간 진탕, 層分離 後 즉시 20 g 의 無水 Na_2SO_4 에 通過시켜 脫水시키고 水溶液層을 再次 50 ml 의 dichloromethane 으로 抽出, 脫水하여 앞서의 抽出液과 合하였다.

Dichloromethane 抽出液을 40 °C 에서 減壓濃縮, 乾固하여 5 ml 의 acetone 에 溶解시킨 後 Holden 의 方法[13]에 따라 加水分解시켜 生成된 carbofuran phenol 을 2,4-dinitrophenyl ether(carbofuran-DNP)化하여 GLC 供試液으로 하였다.

5. GLC 分析

本 實驗에서 carbofuran 殘留分析時 使用한 GLC 分析條件은 다음과 같다.

上記條件下에서 carbofuran-DNP 의 retention time 은 12.0 min 였다.

Instrument	: Varian Vista 6000 gas chromatograph with 4270 microprocessing integrator
Detector	: 63 Ni-electron capture detector
Column	: 2 m×2 mm i.d. spiral glass column packed with 1.5% OV-17 /1.95% OV-210 on Chromosorb W, HP (80~100 mesh)
Temperature	: Column 230 °C Detector 270 °C Inlet 240 °C
Gas flow rate	: Carrier N_2 60 ml/min
Sample size	: 2~3 μl
Chart speed	: 0.5 cm/min

6. 回收率

無處理土壤, 水稻體, 玄米, 볏짚 및 水質試料에 acetone 에 녹인 carbofuran 標準溶液을 0.025~4.0ppm 이 되도록 處理, 混和하고 2 시간 동안 放置한 後 위의 分析過程을 行하여 回收率을 算出하였다.

結果 및 考察

1. 回收率 및 檢出限界

各 試料別 處理水準에 따른 carbofuran 의 回收率 및 分析誤差는 Table 2 와 같다.

Table 2. Recovery of carbofuran from paddy agrosystem samples

sample	Fortification(ppm)	Recovery(%)*
Water	0.025	90.7± 2.9
	0.25	100.5± 2.2
Shoot	0.2	86.7± 3.5
	2.0	101.3± 7.6
Root	0.2	109.3±10.3
	2.0	100.7± 8.1
Soil	0.1	93.3± 7.6
	1.0	107.7± 7.8
Brown rice	0.2	90.3± 8.3
	2.0	92.4± 7.0
Rice straw	0.4	95.0± 6.5
	4.0	94.0± 5.4

* mean values for triplicate samples with standard errors

試料種類 및 處理水準에 關係없이 回收率은 80% 以上이었으며 그 分析誤差도 水稻體 根部試料에서 다소 컸던 點을 除外하고는 10% 미만의 좋은 結果를 얻었다. Carbofuran-DNP 의 GLC-ECD 最少檢出量은 0.1 ng(S/N=5)으로 이에 따른 試料別 分析法의 最少檢出限界는 土壤, 水稻體 및 玄米에서는 0.01 ppm, 볏짚에서는 0.02 ppm 그리고 水質試料에서는 0.001 ppm 으로 이는 實驗的 分析値와 一致하였다.

Carbofuran 殘留分析時 水稻體 地上部 抽出物의 gas liquid chromatogram 의 한 例는 Fig. 2 와 같다.

本實驗에서 carbofuan 殘留分析時 使用한 抽出 및 精製過程은 Cook 等[11,12]의 抽出法을 變改한 것으로 0.25 N HCl 溶液을 抽出溶媒로 使用하였는데 이는 Holden[13]이 acetonitrile 을 使用한 것에 比하여 妨害物質의 混入 및 分析의 簡便性 面에서 상당히 優秀하다고 판단되

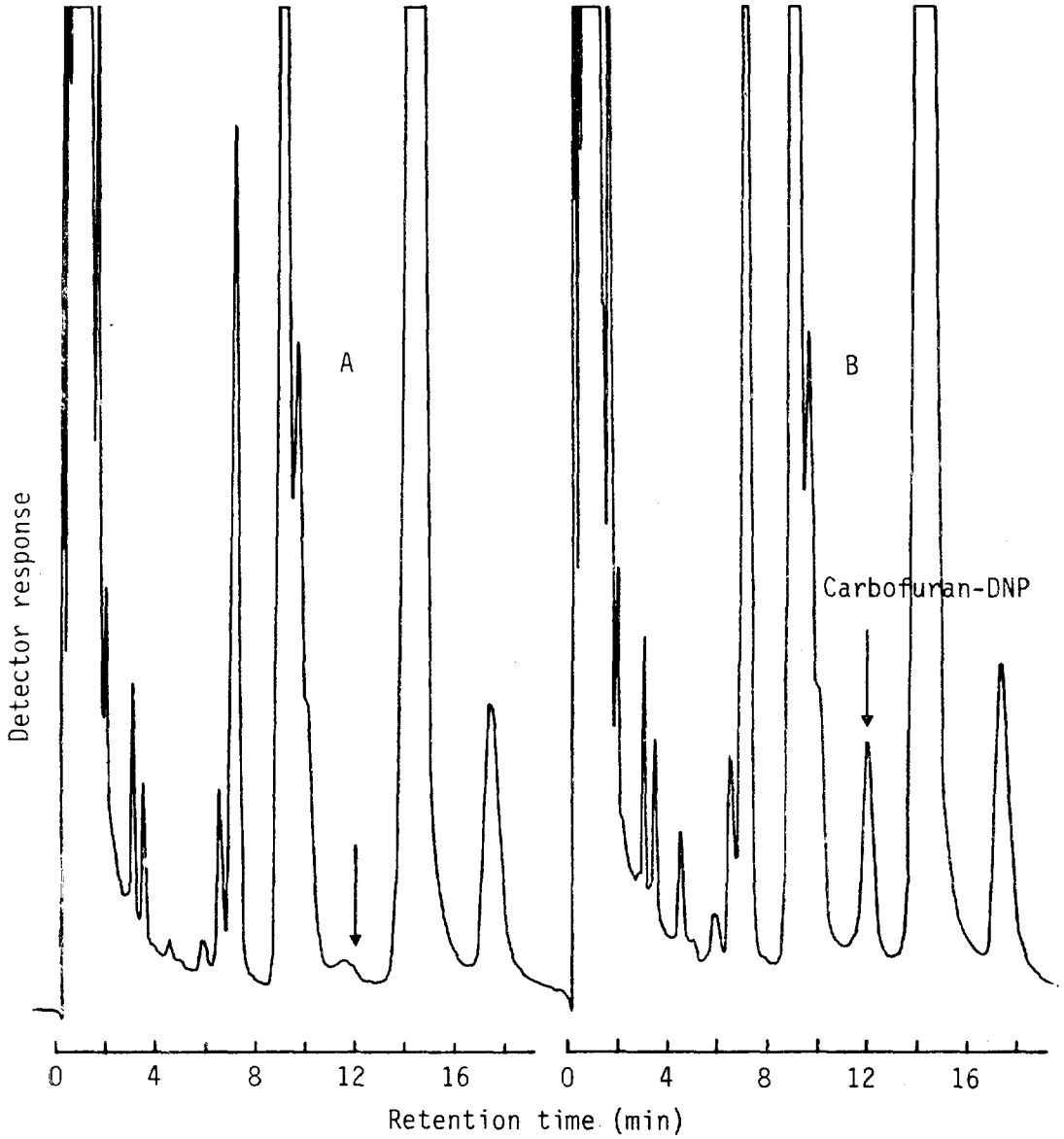

Figure 2. Gas liquid chromatograms of rice shoot extract
A: control, B: rice shoot fortified with carbofuran at 0.2 ppm

었으며 또한 carbofuran 殘留分은 이러한 酸存在 下 還流條件에서 그 回收率이 99% 以上으로 높은 安定性을 보여 上記 分析法은 環境試料中 carbofuran 殘留分析에 實用的으로 使用될 수 있다고 생각된다.

2. 水質中 carbofuran의 殘留特性

藥劑處理 後 時期別 小型水稻栽培區內 水質中 carbofuran의 濃度變化는 Fig. 3과 같다.

水質中 carbofuran 濃度는 處理 1日 後에 最高値를 나타내었고 그 以後 빠른 速度로 減少하는 경향을 보였으며 回歸曲線式에 의해 구한 半減期는 撒布水準에 關係없이 約 4日이었다.

水質中 carbofuran 濃度가 最高水準에 도달하는데 經過된 時間이 1日 以內로 粒劑農藥의 特徵인 初期遲延現象이 뚜렷하지 않았는데 이는 供試粒劑가 모래피복형이며 carbofuran의 물에 對한 溶解度가 700 ppm[14]으로 他農藥에 比해 비교적 큰 點에 기인하는 것으로 생각된다.

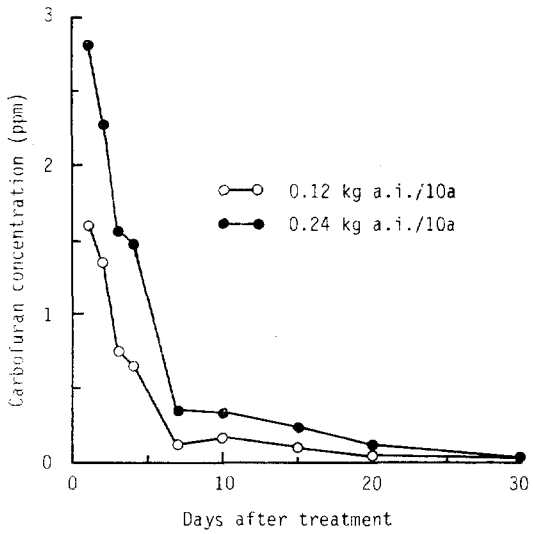

Figure 3. Changes in carbofuran concentration in paddy water under paddy agrosystem condition

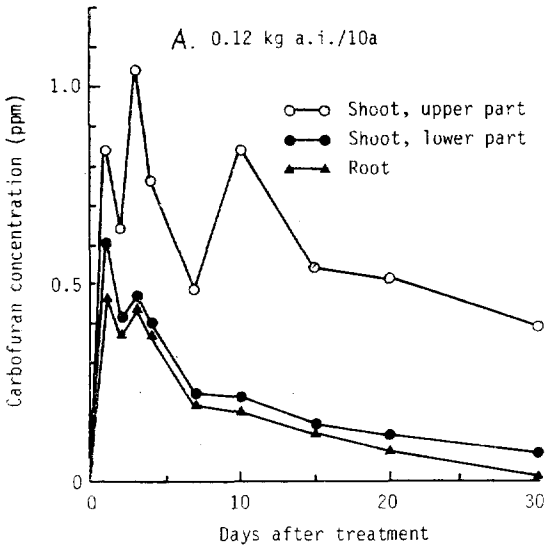

Figure 4. Changes in carbofuran concentration in diffent parts of rice plant under paddy agrosystem conditions

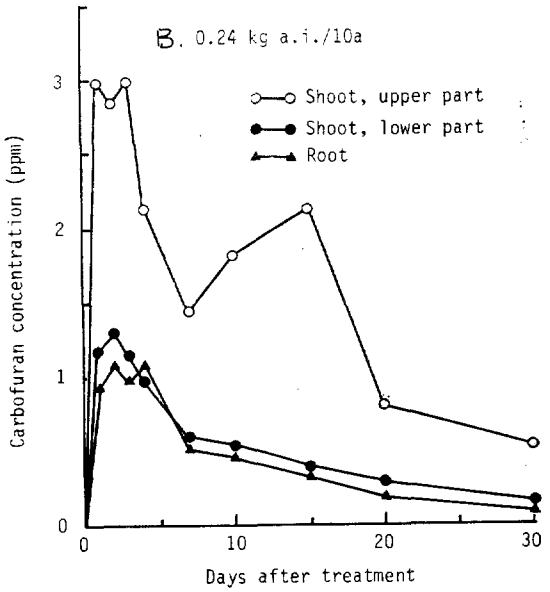

Figure 4. continued

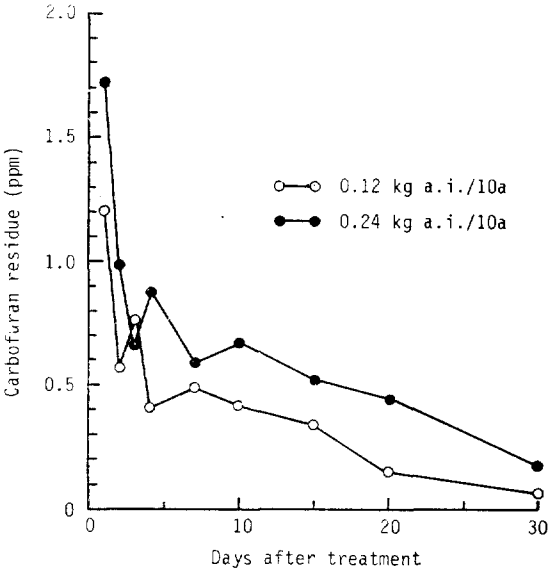

Figure 5. Persistence of carbofuran residue in paddy soil under paddy agrosystem conditions

標準撒布水準인 0.12 kg a.i./10 a 處理時 carbofuran의 濃度는 處理 4日 後 0.638 ppm을 보여 梁等이 報告[15]한 송사리 및 잉어의 LC_{50} 値(96 時間)인 0.74ppm 및 0.77ppm以下로 減少하였다.

3. 水稻體中 carbofuran의 殘留特性

藥劑處理 後 時期別 水稻體 地上部의 上半部 및 下半部와 根部中 carbofuran의 濃度變化는 Fig. 4와같다.

處理水準에 關係없이 水稻體 部位別 carbofuran殘留樣相은 비슷한 경향을 보여 藥劑處理 1~3日 後에 carbofuran 濃度가 最高値에 도달하였으며 그 以後 서서히 減少하였다. 部位別 carbofuran 殘留水準은 地上部 上半部>地上部 下半部>根部 順이었으며 根部 및 地上部 下半部에서의 最高値 到達時間이 地上部 上半部에 比해 다소 빨랐다. 또한 地上部 下半部의 殘留樣相이 根部와 상당히 유사한 점을 나타내고, 地上部 上半部의 carbofuran의 殘留水準 및 消失速度를 감안할 때, 水面處理한 carbofuran이 根部를 通하여 吸收移行되어

地上部의 上半部에 축적되는 경향[16]을 보이는 것으로 생각된다.

4. 土壤中 carbofuran의 殘留特性

處理水準에 따른 土壤中 carbofuran의 殘留樣相은 Fig. 5와 같다.

處理水準에 關係없이 土壤中 殘留樣相은 비슷한 경향을 보여 初期에는 빠른 消失速度를 나타냈으나 時間이 경과함에 따라 다소 그 速度가 완만한 경향을 보였다. 初期의 빠른 消失傾向은 Yu 等[6] 및 Arunachalam 等[16]의 報告를 감안할때 供試粒劑의 빠른 溶出에 의한 水稻體로의 吸收 및 溶脫에 起因하는 것으로 생각된다.

回歸曲線式에 의해 구한 半減期를 보면 0.12 및 0.24 kg a.i./10a 處理水準에서 各各 8日 및 12日로 0.24 kg a.i./10a 處理時에 다소 긴 半減期를 보였다.

5. 玄米 및 볏짚中 carbofuran 殘留水準

收穫한 玄米 및 볏짚中의 carbofuran 殘留量을 調査한 結果는 Table 3과 같다.

Table 3. Carbofuran residue in brown rice and rice straw samples harvested from paddy agrosystem

Application rate (kg a.i./10a)	Carbofuran residue(ppm)*	
	Brown rice	Rice straw
0.12	0.01	0.37
0.24	0.02	0.57

* mean values for triplicate samples

玄米中 carbofuran 殘留量은 處理水準이 0.12~0.24 kg a.i./10a 에서 各各 0.01~0.02 ppm 으로 FAO/WHO[17] 및 美國 EPA[18]의 殘留許容基準인 0.2 ppm 에 比하여 상당히 낮은 水準을 나타내었다.

볏짚中 carbofuran 殘留量은 玄米에 비해 높은 水準을 보여 0.37~0.57 ppm 범위였으나 美國 EPM[18]의 殘留許容基準인 1.0 ppm 에 比하여는 낮은 水準이었다.

要 約

水稻栽培環境中 carbofuran의 吸收, 移行 및 殘留樣相을 究明하기 위하여 小型水稻栽培區를 利用, carbofuran 粒劑를 2水準으로 撒布하고 時期別로 水質, 水稻體, 土壤 및 收穫物中 殘留水準을 調査한 結果는 다음과 같다.

水面撒布한 carbofuran 粒劑는 빠른 速度로 溶出되어 水質中 carbofuran 濃度는 處理 1日以內에 最高値에도달하였다.

溶出된 carbofuran은 水稻體로 吸收, 移行되어 處理 1~3日 後에 最高値에 도달하였으며 그 以後 완만한 減少 傾向을 보였다.

水質中 carbofuran의 半減期는 4日이었고 土壤中에서의 半減期는 處理水準에 따라 8~12日이었다.

收穫物中 carbofuran 殘留量은 玄米의 경우 0.01~0.02 ppm 이었으며 볏짚에서는 0.37~0.07 ppm의 範圍였다.

參 考 文 獻

1. Kovacs, K.F. Jr. (1983):EPA guidelines on environmental fate, *Residue Reviews*, 85, 3.
2. Smies, M. (1983): On the relevance of microecosystems for risk assessment; some considerations for environmental toxicology, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 7, 355.
3. Eschenroeder, A., Bonazountas, M. and Thomas, R. (1983) : Models for pesticide behavior in terrestrial environments, *Residue Reviews*, 85, 245.
4. 朴昌奎, 李泳得(1985) : 水稻栽培環境에서 農藥의 行跡에 關한 硏究, 農藥硏試驗硏究報告書, 89.
5. 農藥工業協會(1986) : 農藥年報
6. Yu, C.C., Booth, G.M., Hansen, D.J. and Larsen, J.R. (1974): Fate of carbofuran in a model ecosystem, *J. Agric. Food Chem.*, 22, 431.
7. Venkateswarlu, K., Gowda, T.K.S. and Sethunathan, N.(1977): Persistence and biodegradation of carbofuran in flooded soils, *J. Agric. Food Chem.*, 25, 533.
8. Venkateswarlu, K. and Sethunthan, N. (1978): Degradation in rice soils as influenced by repeated application and exposure to aerobic conditions following anaerobiosis, *J. Agric. Food Chem.*, 26, 1148.
9. 朴昌奎, 諸年太(1983): 湛水土壤中 BPMC 및 carbofuran의 分解特性, 韓國環境農學會誌, 2, 65.
10. 洪茂基, 洪鍾旭(1984): Carbofuran 粒劑의 水中溶出과 土壤中 分解特性, 韓國環境農學會誌, 3, 9.
11. Cook, R.F. Jackson, J.E., Schuttleworth, J.M., Fullmer, O.H., and Fujie, G.H. (1977): Determination of the phenolic metabolites of carbof-

uran in plant and animal matrices by gas chromatography of their 2,4-dinitrophenyl ether derivatives, *J. Agric. Food Chem.*, 23, 1013.

12. Nelson, T.R. and Cook, R.F. (1980): Determination of carbofuran and 3-hydroxycarbofuran residues in plant tissue by nitrogen selective gas chromatography, *J. Agric. Food Chem.*, 28, 98.
13. Holden, E.R. (1973): Gas chromatographic determination of residues of methylcarbamate insecticides in crops as their 2,4-dinitrophenyl ether derivatives, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 56, 713.
14. Worthing, C.R. and Walker, S.B. (1983): *The Pesticide Manual*, 7th ed., p. 91, British Crop Protection Council, Suffolk, UK.
15. 양재설, 신진섭, 이해근(1986) : 水中農藥成分이 魚類毒性에 미치는 影響試驗, 農藥硏試驗硏究報告書 213.
16. Arunachalam, K. and Lakshmanan, M.L.(1982): Translocation, accumulation and persistence of carbofuran in paddy, groud nut and cotton, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 28, 230.
17. FAO/WHO (1985): *Guide to Codex Recommendations Concerning Pesticide Residues Part II; Maximum Limits for Pesticide Residues*, p. 61, Rome, Italy.
18. Duggan, R. (1984): *The Pesticide Chemical News Guide*, p. 46. 1, Food Chemical News Inc., Washington DC, USA.