

폴리에틸렌 멀칭栽培時 農藥의 土壤 및 作物體中 殘留에 관한 研究*

第3報 土壤殺虫劑 Endosulfan, Fonofos, Ethoprophos의 殘留性*

梁 桓 承** · 文 永 熙** · 金 洛 應**

Studies on Persistence of Pesticides in Soils and Crops under Polyethylene Film Mulching Culture*

III. Persistence of Soil Insecticides Endosulfan, Fonofos and Ethoprophos*

Ryang, Hwan Seung,** Young Hee Moon,** and Nak Eung Kim**

Abstract

This experiment was conducted to evaluate the effect of polyethylene film(P.E.) mulching on degradation of the soil insecticides, endosulfan(6, 7, 8, 9, 10, 10-hexachloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-hexahydro-6, 9-methano-2, 4, 3-benzodioxathiepin-3-oxide), fonofos(O-ethyl S-phenyl ethylphosphonodithioate), and ethoprophos(O-ethyl S,S-dipropyl phosphorodithioate) in red pepper, peanut, and sesame fields. Degradation of endosulfan, fonofos and ethoprophos in the soils under P.E. mulching and non-mulching followed first-order kinetics. The half-lives of fonofos, ethoprophos, α - and β -endosulfan were 19~21, 25~37, 33~39 and 56~81 days, respectively. There were few differences in the half-lives of fonofos in either mulching or non-mulching concitions. However, half-lives of α -endosulfan, ethoprophos, and β -endosulfan were 6, 12 and 25 days longer under P.E. mulching than under non-mulching conditions, respectively. The effect of P.E. mulching on degradation was remarkable for the slower degrading insecticides. Residues of ethoprophos in the harvested sesame under P.E. mulching and non-mulching conditions were 0.024 and 0.074ppm, respectively. Residues of fonofos in the harveated peanuts under P.E. mulching and non-mulching conditions were 0.078 and 0.017ppm, respectively. However, no endosulfan was detected in the harvested red peppers under either condition.

緒 論

폴리에틸렌(P.E.) 멀칭栽培는 雜草防除 增收等の 많

은 利點이 있어 最近 經濟作物에 널리 利用되어 지고 있다.^{1,2,3,4,5)}

멀칭을 하면 高溫, 多濕, 遮光等이 되며 土壤環境이 크게 變化되어 진다.^{6,7,8)}

*本 研究는 1986年度 韓國學術振興財團의 研究費로 遂行된 研究의 一部임.

**全北大學校 農科大學 農化學科

**Department of Agricultural Chemistry, Chonbuk National University, Chonju 520, Korea

Table 1. Various conditions for field experiment under no, clear and black polyethylene film mulching.

Crop	Cultivar	Conditions of mulching	Application rate of insecticide (g.a.i./10a)	Date of application
Red pepper	Hongil	Clear, Black, No(Bare)	Endosulfan 180	May 1, 1987
Peanut	Youngho	Clear, No(Bare)	Fonofos 450	May 2, 1987
Sesame	Tanbaik	Clear, No(Bare)	Ethoprophos 300	May 5, 1987

한편, 멀칭栽培時에 있어서도 露地栽培의 경우와 같이 農藥이 使用되어 진다. 그러나 農藥의 效果 및 分解는 一般의으로 各種 環境條件에 의하여 크게 달라진다. 따라서 멀칭時 使用되어진 農藥의 效果 및 分解는 露地栽培에서와 差異가 있을 것으로 豫想된다.

一般의으로 露地條件下에서는 農藥의 土壤 및 農作物의 殘留에 對하여 많은 研究가 이루어져 있으나,^{9,10)} 폴리에틸렌栽培는 우리나라를 비롯 日本等 局限된 地域에서만 이루어지기 때문에 멀칭條件下에 있어서 農藥의 殘留性에 對한 研究는 거의 없다. 따라서 폴리에틸렌멀칭栽培가 널리 利用되어지는 高추, 땅콩, 참깨를 選定하여 野外圃場에서 멀칭과 露地條件으로 栽培하여 第1報에서는 土壤의 溫度, 水分, 3相分布, 窒素 및 有機物含量 變化를 調査하였고,⁹⁾ 第2報에서는 雜草發生과 作物生育 및 收量의 差異와 除草劑의 效果를 比較調査하였다.⁷⁾

本報에서는 高추, 땅콩, 참깨圃場에서 널리 使用되어지는 土壤殺虫劑인 endosulfan(6, 7, 8, 9, 10-hexachloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-hexahydro-6, 9-methano-2, 4, 8-benzodioxathiepin-3-oxide), fonofos(O-ethyl S-phenyl ethylphosphonodithioate) 그리고 ethoprophos(O-ethyl S,S-dipropyl phosphorodithioate)를 選拔하여 土壤殘留性 및 最終收穫物中 農藥殘留量을 比較調査하였다.

材料 및 方法

1. 作物栽培 및 農藥撒布

高추, 땅콩, 참깨의 栽培는 1987年 5月初부터 行하였으며 農藥의 撒布도 同時에 하였다. 圃場 및 栽培條件은 前報^{6,7)}에 記述한 바와 같으며 要約하면 表 1과 같다.

2. 土壤 및 作物試料 採取

農藥의 殘留分析을 위하여 土壤試料를 農藥處理後 0, 3, 7, 14, 28, 56, 84, 112, 140日에 土壤코어(φ7.5×7.5 cm)로 採取하여 2mm土壤체로 여러번 通過시켜 잘 混

합한 後 10g을 取하였다. 作物試料는 最終收穫作物인 高추, 땅콩, 참깨를 精選한 다음 高추, 땅콩은 50g, 참깨는 20g을 取하여 農藥分析用으로 하였다.

3. 土壤 및 作物體中 農藥의 抽出 및 定量

土壤 및 作物體中의 土壤殺虫劑 endosulfan, fonofos, ethoprophos의 抽出은 加藤와 後藤,¹¹⁾ 日本環境廳告示法¹²⁾에 따라 土壤의 경우에는 통상 土壤(乾土) 10g에 acetone 30ml을 加하여 30分間 振盪機에서 振盪한 다음 濾過하고 殘渣土壤에 다시 acetone 20ml을 加하고 20分間 振盪·濾過하여 이 두 濾過液을 合하여 減壓濃縮(約 40°C)하였다. 濃縮液은 n-hexane 10ml로 2回 抽出하였다. hexane抽出液은 上記에서처럼 濃縮시켜 10ml로 定容하였다. 高추, 땅콩, 참깨의 경우에는 各作物 20~50g에 acetone 80~150ml을 加하여 均質化하고 1시간 振盪시킨後 濾過하였다. 殘渣에 acetone 50~100ml을 加하여 다시 抽出한後 濾液을 1次抽出液과 合하였다. 抽出·濾過液은 上記와 같이 濃縮한다음 n-hexane 100~200ml으로 抽出하여 濃縮시켜 20ml로 定容하여 10ml을 分析試料로 하였다. 또한 必要에 따라서 정제(Florisil, silicic acid, silica gel을 利用한 컬럼크로마토그래피)을^{11,12,13)} 하고 濃縮하여 5ml로 定容한다음 가스크로마토그래피에 1μl注入하여 分析하였다

가스크로마토그래피(Pye Unicam Series 304)의 分析條件은 다음과 같다. 土壤中 endosulfan分析은 Nitrogen detector를, 植物體中 endosulfan은 E.C.D를 使用하였고 fonofos와 ethoprophos분석에는 土壤과 植物體 모두 Nitrogen detector를 使用하였으며, column (180×0.5cm 또는 150×0.3cm, 유리제) 充填劑는 SE-30 또는 OV-17/210로 60~100mesh의 Chromosorb W 였다. 操作온도는 column이 190~240°C, injection port가 230~260°C, detector가 250~290°C였다. 流速은 E.C.D의 경우 carrier gas(N₂)가 45ml/min이었으며 Nitrogen detector인 경우 N₂가 30ml/min, H₂가 30ml/min, Air가 300ml/min였다.

結 果

폴리에틸렌필름(P.E) 멀칭條件下의 고추, 땅콩, 참깨圃場에서 使用되어지는 土壤殺虫劑 endosulfan, fonofos, ethoprophos의 土壤中 經時的 消失 및 最終收穫作物體中 殘留量을 露地條件과 比較調査한 結果는 다음과 같다.

고추圃場에 處理한 endosulfan은 土壤中에서 α-異性體와 β-異性體가 檢出되었으며 그 각각의 初期濃度는 그림 1, 2에 나타낸 바와같이 α-異性體가 4.2ppm, β-異性體가 3.4ppm으로 α-異性體의 濃도가 높았다.

α-異性體의 消失量을 log scale로 나타냈을 경우 消失速度는 全體의으로 1次反應式에 따랐으며 指數回歸方程式에서 얻어진 半減期(表 2)는 透明 P.E. 被覆條

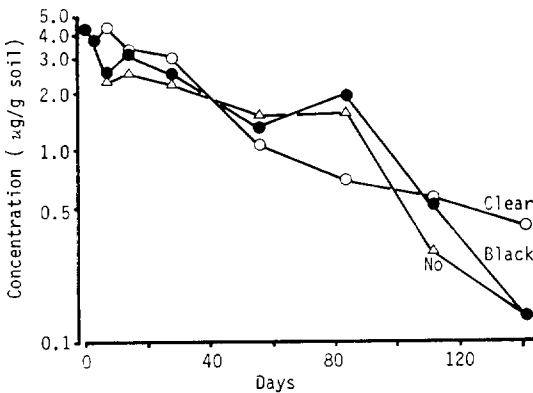


Fig. 1. Persistence of α-endosulfan in red pepper field soils under no, clear and black polyethylene film mulching conditions.

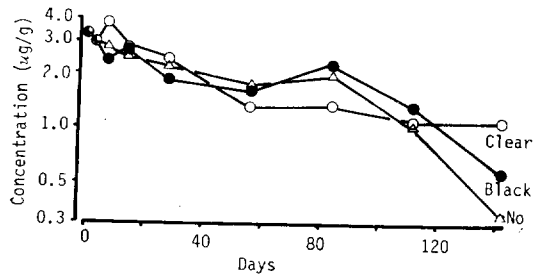


Fig. 2. Persistence of β-endosulfan in red pepper field soils under no, clear and black polyethylene film mulching conditions.

件에서 39日, 黑色 P.E. 被覆條件에서 35日, 露地에서 33日이었으며 實驗最終日인 處理後 140日에는 被覆樣式에 따라 0.14~0.4ppm 程度가 殘留되었다.

그러나 β-異性體는 土壤中에서 매우 완만하게 分解되었으며 指數回歸方程式에서 얻어진 半減期(表 2)는 透明 P.E. 被覆에서 81日, 黑色 P.E. 被覆에서 79日, 露地에서 56日이었고 實驗最終日인 處理後 142日에는 被覆樣式에 따라 0.35~1.2ppm이 殘留되었다.

땅콩圃場에서 fonofos의 初期濃度는 28ppm 程度였다. 그림 3에 나타낸 바와같이 經時的 消失量을 log scale로 나타냈을 경우 1次反應式에 따랐으며 透明 P.E. 被覆條件과 露地條件사이의 分解速度는 處理後 約 80日까지는 露地에서 빨랐으나 後期에는 反대로 透明 P.E. 被覆에서가 多少 빨랐다.

指數回歸方程式에서 얻어진 分解半減期(表 2)는 透明 P.E. 被覆條件에서 21日 露地條件에서 19日로 큰 差異가 없었으며 實驗最終日인 處理後 138日에는 兩條件

Table 2. Half-life and degradation curve of soil insecticide in the field soils under polyethylene film mulching culture

Soil insecticide	Field	Conditions of mulching	Degradation curve (regression)	Correlation coefficient (r)	Half-life (days)
α-endosulfan	Red pepper	Clear P.E.	Exponential	-0.980	38.8
		Black P.E.	Exponential	-0.932	34.8
		No(bare)	Exponential	-0.945	33.0
β-endosulfan	Red pepper	Clear P.E.	Exponential	-0.922	81.4
		Black P.E.	Exponential	-0.880	79.4
		No(bare)	Exponential	-0.915	56.3
Fonofos	Peanut	Clear P.E.	Exponential	-0.994	21.0
		No(bare)	Exponential	-0.976	18.9
Ethoprophos	Sesame	Clear P.E.	Exponential	-0.905	37.4
		No(bare)	Exponential	-0.991	25.0

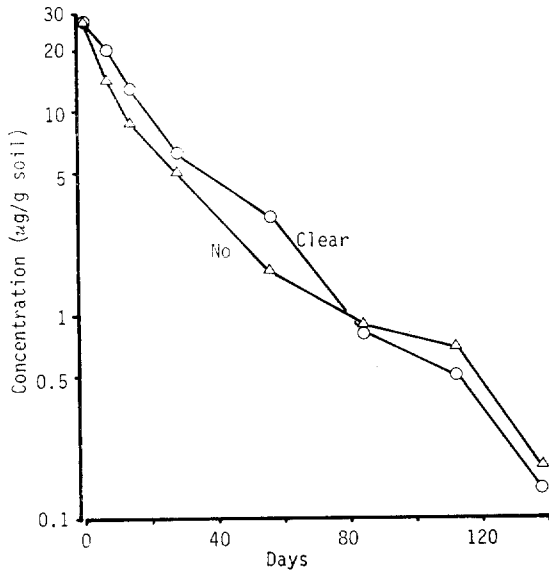


Fig. 3. Persistence of fonofos in peanut field soils under no and clear polyethylene film mulching conditions.

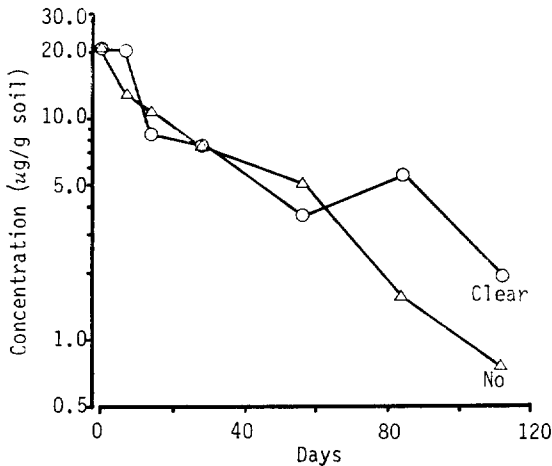


Fig. 4. Persistence of ethoprophos in sesame field soils under no and clear polyethylene film mulching conditions.

에서 0.14~0.18ppm으로 거의 비슷하였다.

참깨圃場에서 ethoprophos의 土壤中 初期濃度는 約 21ppm이었다. 透明 P.E. 被覆條件과 露地條件에서의 分解速度는 그림 4에서 볼 수 있는 바와같이 初期에는 큰 差異가 없었으나 處理後 60日부터는 露地條件에서 빨리 分解되었다. 指數回歸方程式에서 얻어진 分解半減期(表 2)는 透明 P.E. 被覆條件에서 37日, 露地條件에서는 25日로 露地에서가 12日 짧았으며 實驗最終日인 處理後 116日에는 被覆條件下의 土壤中에서 約 2 ppm, 露地條件下의 土壤中에서는 約 0.8ppm 殘留되었다.

한편 最終收穫物인 高추, 땅콩, 참깨中 殘留量을 調査한 結果(表 3), α- 및 β-異性體의 endosulfan은 高추(붉은고추) 中에서는 被覆有無에 關係없이 檢出되지 않았다.

땅콩中에 存在하는 fonofos의 殘留濃度는 透明 P.E. 被覆條件에서 平均 0.078(0.073~0.083)ppm, 露地條件에서 0.017(0.005~0.04)ppm으로 露地條件下에서가 若干 높았으나 殘留量은 매우 낮은 水準이었다.

참깨中에 殘留하는 ethoprophos의 濃度는 透明 P.E. 被覆下에서 平均 0.024(N.D.~0.005)ppm, 露地條件下에서 0.074(N.D.~0.148)ppm으로 露地條件下에서가 多少 높았으나 역시 그 殘留量程度는 매우 낮았다.

考 察

3種의 土壤殺虫劑 endosulfan(α-, β-異性體), ethoprophos, fonofos의 經時的 分解量을 log scale로 나타냈을 때 露地條件과 P.E. 被覆條件의 土壤中에 있어서 3가지 藥劑 모두 1次反應式에 따라 分解됨을 알수 있었다. (그림 1, 2, 3, 4, 表 2)

一般的으로 土壤中에 있어서 有機鹽素系 農藥은 分解가 매우 느리며, 有機磷系 農藥은 分解가 빠른 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 本 試驗에서도 供試한 農藥中 有機磷劑인 fonofos는 處理量이 가장 많았음에도 불구하고

Table 3. Residual amount of soisl insecticides in harvested crops.

Insecticide	Crop	Residual amount(ppm)		
		Mulching conditions		
		Clear P.E.	Black P.E.	No(Bare)
α-Endosulfan	Red pepper	N.D.	N.D.	N.D.*
β-Endosulfan	Red pepper	N.D.	N.D.	N.D.
Fonofos	Peanut	0.078	—	0.017
Ethoprophos	Sesame	0.024	—	0.074

*N.D. ; Non-detected.

兩條件에서 가장 빠른 速度로 分解되었고 다음으로는 같은 有機磷劑인 ethoprophos, 그리고 有機鹽素劑인 α -endosulfan 順으로 分解가 되었으며 β -endosulfan은 가장 分解가 느려, 供試藥劑中 分解速度가 가장 빠른 fonofos와의 半減期 差異는 露地에서 約 35日, P.E. 被覆에서 約 60日程度로 현저한 差異가 있었다(表 2).

土壤中에 撒布된 農藥은 一般的으로 光分解, 揮散, 溶脫, 微生物에 의한 分解, 作物體에의 吸收等에 의하여 消失되어 지므로 農藥의 分解는 環境條件의 變化에 의해 크게 影響을 받게 된다.^{9,10,15,16,17)} P.E. 被覆下에서는 露地에서보다 地溫의 上昇 水分의 지속적인 유지 등에 의해 微生物의 增殖條件은 오히려 露地에서보다 좋아지나 一般的으로 P.E. 멀칭栽培條件下의 土壤中에서 endosulfan, fonofos, ethoprophos의 分解速度는 露地條件에서보다 느렸는데(그림 1, 2, 3) 이는 揮散의 抑制, 降雨에 의한 流失溶脫의 防止, 폴리에틸렌被覆에 의한 光의 차단(특히 黑色 P.E.) 때문으로 思料된다.

P.E. 被覆條件과 露地條件사이의 半減期 差異를 比較하면(表 2) 供試한 3 가지 藥劑中 分解速度가 가장 빨랐던 fonofos는 兩條件에서 거의 비슷하였고, 다음으로 빨랐던 ethoprophos와 α -endosulfan은 約 7日, 分解가 가장 느렸던 β -endosulfan은 約 25日이 露地條件에서 빨라 難分解性 農藥일수록 P.E. 被覆의 影響을 크게 받음을 알수 있었다.

endosulfan α -異性體와 β -異性體는 다같이 透明 P.E. 被覆條件에서 黑色 P.E. 被覆條件에서보다 分解가 약간 느렸는데 이는 透明 P.E. 被覆條件에서는 黑色 P.E. 被覆條件에 比하여 光의 透過率과 地溫은 높았으나 土壤水分含量은 오히려 낮은 것으로 報告된⁶⁾ 바 供試한 土壤은 水分保有力이 낮았기에 地溫의 影響보다는 土壤水分의 影響을 더 크게 받았기 때문에 思料되며 이점에 對하여는 앞으로 더욱 자세히 究明되어야 하겠다.

endosulfan은 다른 環狀 diene 化合物인 aldrin, heptachlor等과 같이 土壤中에서 殘留期間은 比較的 길지만, 生體內에서는 硫黃이 酸化되어 cyclic sulfate 즉 endosulfan sulfa로 된 바 殘留量은 α, β -異性體와 더불어 生體內에서 生成된 sulfate도 包含시키게 되어 있으나¹⁸⁾ 本 研究에서는 이것을 檢討하지 못하였으므로 앞으로 追究가 必要하다. 그러나 endosulfan은 作物體에서의 殘留性은 比較的 적고, 生物分解性이어서 다른 diene系 化合物과 같이 生物濃縮 또는 蓄積性은 없는 것으로 알려져 있는 바^{18,19)} 本 研究結果에서도 endosulfan은 土壤中에서는 處理後 140日 까지도 0.14~0.4ppm範圍로 殘留되어 있었으나 最終收穫物인 고추에서는 P.E. 被覆有無에 關係없이 檢出되지 않았다. 참

깨와 땅콩中에 殘留하는 fonofos와 ethoprophos의 量은 매우 낮았다. 土壤中에서 ethoprophos의 殘留量이 一般的으로 露地에서보다 P.E. 被覆에서 높았음에도 收穫物中의 農藥殘留量은 P.E. 被覆條件에서 낮았던 것은 참깨의 生育 및 收量이 露地에서보다 P.E. 被覆에서 顯著히 높았기 때문⁷⁾ 單位面積當 作物體中 農藥의 總吸收量은 P.E. 被覆下에서가 많으나, 稀釋이 많이 된 관계로 作物體中의 濃度가 낮았던 것으로 推定된다.

食品衛生法上 農藥의 食品中 殘留許容量(基準量)은 農藥의 種類에 따라 差異가 있으나 有機磷系의 大部分의 農藥은 0.1~0.5ppm(日本)으로 되어 있는 바,^{11,12)} fonofos와 ethoprophos의 殘留量은 위의 數值에 比하여 約 1/10 程度밖에 되지 않았기에 이 두 農藥의 참깨와 땅콩中에서 殘留量은 食品衛生法上 큰 問題가 없을 것으로 判斷된다.

endosulfan의 果實, 菜蔬, 豆類等에서의 殘留許容量은 0.5ppm(α, β -sulfate의 合計)로 되어 있는 바¹²⁾ 本 研究結果에서는 收穫物(붉은고추)中에서는 檢出되지 않았으므로 食品衛生上 역시 問題가 되지 않는다.

摘 要

폴리에틸렌(P.E.)필름 被覆栽培條件下의 고추, 땅콩, 참깨圃場에 있어서 endosulfan, fonofos, ethoprophos의 殘留性을 露地條件과 比較調査한 結果는 다음과 같다.

土壤中에서 endosulfan, fonofos, ethoprophos의 分解는 兩條件下에서 1次反應式에 따랐다. 土壤中 殘留期間은 有機磷系인 fonofos(半減期: 19~21日)와 ethoprophos(半減期: 25~37日)보다 有機鹽素系인 endosulfan(半減期: α -異性體: 33~39日, β -異性體: 56~81日)이 길었으며, 특히 β -異性體에서의 殘留期間이 顯著히 길었다.

P.E. 被覆條件과 露地條件에서 fonofos의 半減期는 거의 差異가 없었다. 그러나 α -endosulfan과 ethoprophos는 半減期가 각각 6日과 12日, β -endosulfan의 경우는 半減期가 約 52日이 P.E. 被覆條件下에서 더 길었다. P.E. 被覆이 分解에 미치는 影響은 分解速度가 느린 農藥일수록 더 컸다.

P.E. 被覆의 有無에 關係없이 endosulfan은 收穫된 고추에서 檢出되지 않았고, 참깨中에서 檢出된 ethoprophos의 殘留量(透明 P.E. 被覆條件: 0.024ppm, 露地條件: 0.074ppm)과 땅콩中에서 檢出된 fonofos의 殘留量(透明 P.E. 被覆條件: 0.078ppm, 露地條件: 0.017ppm)도 매우 낮았다.

引 用 文 獻

1. 李錫淳(1984) ; Alachlor와 P.E, 被覆이 땅콩의 生育과 收量에 미치는 影響, 韓雜誌, 4(1), 79~87.
2. 鄭泰元, 延圭復, 趙鎮泰, 宋榮峻(1983) ; 마늘 P.E. Mulching 栽培時 效果의인 除草劑選拔에 관한 研究, 韓雜誌, 3(1), 105~110.
3. 李孝承, 羅昇龍, 吳世文, 金知仁(1986) ; 참깨 비닐被覆栽培時 Napropamide의 殺草效果와 生育·收量에 미치는 影響, 韓雜誌, 6(1), 42~49.
4. 梁桓承, 張益銑, 馬祥墉, 金洛應(1986) ; 밭 經濟作物에 對한 除草劑의 作用特性과 選擇性에 관한 研究, 農試論文(產學協同篇).
5. Nishikawa, H. and K. Iwada (1971) ; Weed control in upland crops in Japan using plantic mulching cultivation proceeding of the third Asian-Pacific Weed Science Society Conference, 354~361.
6. 梁桓承, 文永熙, 金洛應, 李鎮夏(1987) ; 폴리에틸렌 멀칭栽培時 農藥의 土壤 및 作物體中 殘留에 관한 研究, 第1報 土壤環境相에 미치는 폴리에틸렌被覆의 影響, 韓雜誌, 7(3) 投稿中.
7. 梁桓承, 文永熙, 金洛應, 李鎮夏(1987) ; 폴리에틸렌 멀칭栽培時 農藥의 土壤 및 作物體中 殘留에 관한 研究, 第2報 폴리에틸렌 멀칭이 雜草發生, 고추, 땅콩, 참깨의 生育 및 收量에 미치는 影響, 韓雜誌, 7(3) 投稿中.
8. 卞鍾英(1985) ;着色 폴리에틸렌 멀칭이 雜草의 發芽, 發生 및 生長에 미치는 影響, 韓雜誌, 5(1), 19~23.
9. Guenzi, W. D. (Ed) (1974) ; Pesticides in Soil and Water, Soil Science Society of America, Inc. Publisher, Madison, Wisconsin.
10. Haque, R. and V. H. Freed (1975) ; Environmental Dynamics of Pesticides, Plenum Press, New York.
11. 後藤眞康, 加藤誠哉(1980) ; 殘留農藥分析法, ソフトサイエンス社.
12. 後藤眞康(1978) ; 環境廳告示による 殘留農藥の 分析方法(その 1), 日本農藥學會誌, 3, 169~178.
13. Suett, D. L., (1971) ; Persistence and degradation of chlorfenviphos diazinon, Fonofos and phorate in Soils and their uptake by Carrots, Pestic. Sci. 2, 105~111.
14. Parker, S. P., (1980) ; Encyclopedia of Environmental Science, McGraw-Hill Book Company, New York, p.530~533.
15. Miyamoto, J. and P. C. Kearney (1983) ; Pesticide Chemistry: Human welfare and the environment (vol. 4), Perganon Press, Oxford, p.23~32.
16. 日本土壤肥料學會(1981) ; 土壤의 吸着現象, 博友社, p.129~160.
17. Goring, C. A. I. and Hamaker, J.W. (Ed)(1972) ; Organic chemicals in the soil environment, Vol. 1, 2, Marcel Dekker, Inc., New York.
18. Spencer, E. Y. (1973) ; Guide to the chemicals used in corp Protection, Research, Branch, Agriculture, Conada, p.247.
19. 植物防疫講座編集委員會(1982) ; 植物防疫講座, 農藥行政篇, 廣濟堂, 東京, p, 44.