

새로운 Diazinon 입제의 제조 및 담수토양중의 잔류특성에 관하여

최종우* · 류종국*** · 신동린** · 이규승*

On the preparation of new formulation of Diazinon and its residual pattern in submerged soil

Jong-Woo choi*, Jong-Gook Ryoo***, Dong-Lin Shin** and Kyu-Seung Lee*

Abstract

New formulation of diazinon as granule preparing with piperonyl butoxide(PBO) and triphenyl phosphate(TPP) known as the inhibitor of monooxygenase(mo) and esterase was tested with the mortality of rice leaf hopper. Also, the mixed formulation of diazinon with tricyclazole, carbofuran and EPN were investigated about the residual pattern of diazinon in submerged soil condition at $30\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Although the mortality about rice leaf hopper was higher only 10% on new formulation of diazinon than commercial at recommended dose but was 30-60% at half dose. Half life of diazinon in the formulation with 0.1% of PBO+TPP was 4.53 days in sterilized soil and 2.33 days in non-sterilized soil, and it was delayed about 0.74 and 0.45 respectively in contrast with the commercial granule. Also, half life of the new formulation with 1% PBO and PBO+TPP was delayed 0.44(PBO) and 0.65 day(PBO+TPP) in non-sterilized soil condition, respectively.

Half life of mixed formulation with tricyclazole, carbofuran, EPN or EPN+Carbofuran was delayed 2.61, 1.04, 0.43 or 2.7 days, respectively.

As a result, the persistence rate of new formulation and mixed formulation was increased by inhibition of two enzymes affecting to the degradation of diazinon in submerged soil.

—본 논문은 한국과학재단의 연구비 지원(과제번호 867-1502-001-3)에 의하여 수행되었음.

*충남대학교 농과대학 농화학과

Deptment of Agricultural Chemistry, Chungnam National University

*동방아그로(주) 기술연구소

Research Center, Dong Bang Agro Corporation

***에경산업(주)중앙연구소

Central Research Center, Ae Kyung Inderstrial Company Ltd.

材料 및 方法

序 論

입제 살충제가 논토양에 살포된후 분해되는 과정은 약효발현에 필요한 약제의 절대량 감소라는 측면에서 매우 중요하다. 담수토양에서 농약이 분해될 때는 pH, 지온, 유기물, 무기성분, 흙, 탈착 그리고 토양미생물이 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 특히 이화명충과 벼멸구 살충제로 사용하고 있는 diazinon은 담수토양에서 연용할수록 토양미생물의 분해능이 발달되어 반감기가 짧아진다는 많은 보고들이^{2,3,4)} 있다. 그리고 담수토양중에서 diazinon이 분해 될때는 일반토양에서 약 40% 이상이 미생물에 의하여 분해되며,⁵⁾ 연용할수록 그 분해 비율은 높아질 수도 있다.⁶⁾ 이와같이 토양미생물이 농약을 기질로 이용하여 분해할 때는 여러 효소가 관여하는데, 일반적인 생체내 대사과정중 mfo(mixed function oxidase)계와 대부분의 ester결합농약(유기인계, carbamate계, pyrethroid계등)에 작용하는 esterase를 대표적으로 생각할 수 있다.⁷⁾

Diazinon의 경우 논토양에서 이 두효소에 의하여 분해될때 esterase 보다 monooxygenase(mo)가 약 2배 정도 더 큰 영향을 미치는 것으로 보고⁵⁾ 되었으며, diazinon의 분해산물도 mo에 의한 대사산물(diazoxon, 2-isopropyl-6-methyl-4-hydroxy pyrimidine, hydroxydiazinon등)이 확인되었다.⁸⁾ 한편 류등(1990)⁹⁾은 돼지간에서 조제한 조효소액에 mo 와 esterase활성저해제로 PBO, tricyclazole(mo 저해제) 그리고 EPN(esterase 저해제)을 첨가하여 diazinon의 분해율을 조사한 결과 esterase 보다 mo 저해제가 약 2배정도 더 큰 효과가 있다고 보고하였다.

따라서 본 실험에서는 이상의 효소활성에 관한 기초실험을 근거로 하여 diazinon에 PBO와 TPP를 첨가하여 제조한 입제와 tricyclazole, carbofuran 그리고 EPN을 혼합한 혼합입제를 제조하여 토양에서의 분해양상을 시판품과 비교하여 보았다. 또한 새로운 입제의 벼멸구에 대한 살충률도 조사해 보았다.

1. 材 料

1) 공시토양

토양은 pH 6.4, 유기물함량 1.20%의 일반 미사질양토를 풍건하여 2mm체를 통과시켜 시료로 이용하였다.

Table 1. Properties of soil used in this experiment.

soil texture	pH (1:5)	T-N (%)	O.M. (%)	C.E.C. (me/100g)
SiL	6.4	0.13	1.20	7.8

2) 벼멸구

한국화학연구소에서 사육하고 있는 벼멸구 [*Nilaparvata lugens* (Stal.)]를 이용하였다.

3) 시 약

piperonyl butoxide(PBO) (90%), triphenyl phosphate(TPP) (98%)는 Aldrich 제품 그리고 농약은 원제로 diazinon(97.4%) (0,0-diethyl 0-2-isopropyl 6-methylpyrimidin-4-yl phosphorothioate), tricyclazole(98.2%) (5-methyl-1,2,4-triazolo [3,4-b][1,3] benzothiazole), carbofuran(98.8%) (2,3-dihydro-2,2-dimethyl-benzofuran-7-yl methyl carbamate), EPN(97.3%) (O-ethyl 0-(4-nitrophenyl)phenylphosphonothioate)을 이용하였다. 기타 시약 및 용매는 특급시약과 농약잔류분석을 사용하였다.

4) 新다이아지는 입제의 제조처방

신다이아지는 입제는 Table 2와 같이 제조하였으며, TPP와 PBO를 각각 0.1%와 1%첨가하여 2종류로 제조하였다.

5) 混合다이아지는 입제

Diazinon의 함량과 동일하게 tricyclazole,

Table 2. Composition ratio of new diazinon granule

Component	Ratio(%)
Diazinon	3.30
NK-P150	0.15
PEG-400	0.15
MgCO ₃	0.10
TPP(triphenyl phosphate)	0.10(1.0)
PBO(piperonyl butoxide)	0.10(1.0)
MeOH	0.30
White carbon	0.90
Coloring agent	0.32
Diatomite	2.90
Sand	Rest

carbofuran, EPN을 가하여 제조하였다. 먼저 diazinon 원제를 MeOH에 용해시키고 NK-150과 PG-400 그리고 색소를 넣어 함께 용해시킨후 모래를 넣어 피복시켰다. 여기에 MgCO₃, Dialite 300, White carbon등의 부재를 넣어 혼합한 후 가해주는 타농약성분을 MgCO₃, White carbon 및 Dialite 300 등과 혼합하여 diazinon입제를 모래에 피복시켜 만든것과 잘 혼합하여 실험에 이용하였다.

2. 實驗方法

가. 新다이아지논 입제

(실험 1) 살균 담수토양에서의 新다이아지논 입제의 분해

100ml beaker에 토양 50g과 증류수 50ml를 넣고 신다이아지논 입제 60mg을 가하였다. 유리막대로 저어준 다음 30°C에서 항온하면서 0, 0.5, 1, 2, 3, 7, 14일에 시료를 3반복으로 취하여 diazinon잔류량을 조사하였다.

(실험 2) 담수토양에서의 新다이아지논 입제의 분해

100ml beaker에 토양 50g을 넣고 증류수 50ml (표면 1cm)를 가하고 diazinon(3%)입제와 新다이아지논 입제를 60mg씩 처리하고 0, 1, 3, 7, 14일에

시료를 3반복으로 취하여 diazinon잔류량을 조사하였다.

(실험 3) 新다이아지논 입제의 멸구에 대한 살충률

Wagner pot(1/500a)에 벼 3주를 이양하고, 25~40°C의 온실조건에서 30일 동안 생육시킨 다음, pot당 분얼수가 14개가 되도록 조절하였다. 여기에 diazinon입제와 新diazinon입제를 각각 1.5, 3.0 그리고 6.0kg/ha수준으로 처리하고 벼멸구 40마리를 접종한 다음 2, 4, 8일에 살충률을 검정하였다. 각 시험은 3반복으로 수행하였다.

나. 담수토양중 혼합다이아지논 입제의 분해

신다이아지논입제와 동일하게 수행하였으며, 토양시료를 1주일동안 담수상태 30±2°C에서 미리 활성화 시킨후 약제를 처리하고, 0, 1, 3, 5, 10, 15일에 3반복으로 시료를 취하여 diazinon잔류량을 조사하였다.

다. 분석조건

Diazinon의 분석은 최 등(1987)⁸⁾의 방법과 동일하게 Gas Chromatograph(Instrumental Analysis GC 92)FPD(Pmode; 528nm)를 이용하여 실시하였다.

結果 및 考察

Diazinon이 담수토양중에서 토양미생물에 의하여 분해되는 정도는 토양에 대한 diazinon의 연용 정도에 따라 매우 큰차이를 보인다고 보고되어 있다.⁹⁾ 즉, Pathak등(1972)¹⁰⁾의 실험결과 diazinon은 연용할수록 토양미생물의 분해능이 발달되어 최고 권장사용량보다 많은 량을 입제형태로 살포하여도 전혀 해충을 방제할 수 없었다고 하였으며, 이(1981)¹¹⁾도 국내에서 diazinon의 연용에 따른 분해 촉진 효과를 확인한 바 있다. 그리고 김 등(1989)¹²⁾은 토양중의 bacteria와 fungi가 diazinon을 기질로 이용함을 확인하였으며, esterase보다 mo에 의하여 주로 분해된다고 보고 하였다. 또한 류 등(1990)¹³⁾은 돼지간의 조효소액에서 TPP, PBO, EPN 그리고 tricydazole을 가지고 위의 두

장기잔류에 따른 오염문제를 발생하지는 않을 것으로 생각된다.

Table 3. Comparison of mortality on the commercial and new formulation granule about rice leaf hopper.

Classification	Dose (kg/10a)	Mortality (%) after		
		48	96	192 (hrs)
Control	-	4.17	6.68	10.2
New formulation	1.5	32.06 (0.31.5) * (143.9)	35.26 (159.5)	43.81
	3.0	52.36 (111.9)	52.36 (96.5)	54.50 (97.4)
	6.0	100.00 (107.9)	100.00 (106.9)	100.00 (104.1)
Commercial granule	1.5	24.38	24.51	27.55
	3.0	46.76	54.27	55.94
	6.0	92.68	93.52	86.02

*Relative mortality (%) = $\frac{\text{mortality by new formulation}}{\text{mortality by commercial one}} \times 100$

Table 3은 新다이아지논입제 (0.1% PBO+TPP)와 기존 시판품을 가지고 추천량 3.0kg/10a 과 1.5kg/10a, 6kg/10a으로 살포하였을 때의 벼멸구에 대한 살충률을 조사한 결과이다. 시판품이 추천량 2배로 살포하였을때 92.68~96.02%의 살충률을 보인 반면, 新다이아지논 입제는 100%의 살충률을 보였다. 추천량의 1/2량에서는 시판품의 벼멸구 살충율이 24.38%에서 27.55%를 나타낸 반면 新다이아지논입제는 32.06%에서 43.81%로 新다이아지논입제가 약 1.3~1.6배 더 높은 살충률을 보였다. 추천량에서는 약제처리후 2일까지는 新다이아지논입제의 살충률이 1.12배 높았으며, 이 결과는 Fig.1.의 2일째 新다이아지논 입제의 잔류량이 6% 정도 더 많았기 때문에 수도체로의 약제 이행량이 동시에 많아져서 살충효과가 다소 높아진 것으로 생각된다. 또한, 新다이아지논 입제에 첨가한 PBO와 TPP가 토양중의 diazinon 분해 효소 활성을 저해하였기 때문에 추천살포 1/2량에서 기존 시판품보다 최고 1.6배까지 더 높은 살충효과를 보여 주었다고 판단된다.

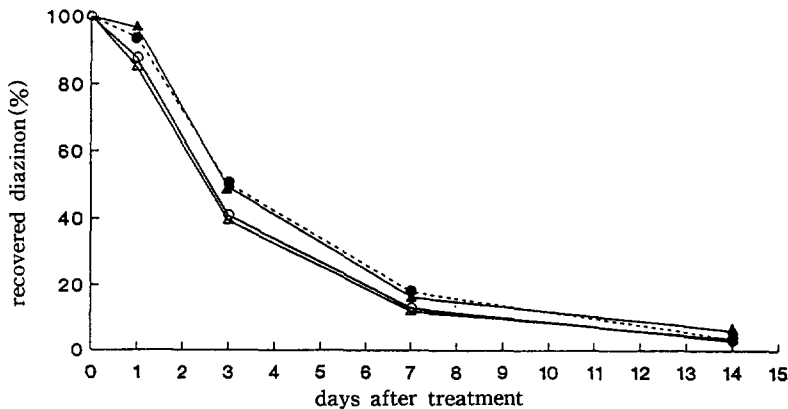


Fig. 2. Persistence of new diazinon granules in submerged soil.

- Dia ; $Y = -8.936 \log X + 17.791 (r=0.994)*** (T1/2=2.61)$
- △··△ 1%TPP ; $Y = -9.321 \log X + 18.376 (r=0.987)** (T1/2=2.54)$
- 1%PBO ; $Y = -8.978 \log X + 18.302 (r=0.999)*** (T1/2=3.05)$
- ▲··▲ 1%T+P ; $Y = -10.682 \log X + 21.406 (r=0.985)** (T1/2=3.26)$

Fig. 2는 diazinon에 PBO와 TPP를 각각 1.0%씩 첨가하여 제조한 新다이아지논 입제의 담수토양중 잔류성을 실험한 결과이다. 각각의 新다이아지논 입제중 다이아지논의 잔류경향은 전반적으

로 新다이아지논 입제와 TPP를 첨가한 입제는 시판품과 거의 같은 경향이었으나, PBO첨가 新다이아지논입제는 처리후 7일에 5~10% 정도 지연효과를 보였다. TPP+PBO 첨가 新다이아지논 입제는

PBO첨가 新다이아지논입제와 거의 같은 경향으로 분해되었으나, 처리후 14일에는 다른 처리구에 비하여 약간 많은량이 남아 있었다. 그리고 각약제의 반감기를 계산해 보면 시판다이아지논입제는 반감기가 2.61일로 Fig. 1에서의 2.91일보다 약간 짧았고 TPP를 1.0%첨가한 新다이아지논입제는 3.05일로 0.44일 정도 분해가 지연되었다. 또한 PBO와 TPP를 혼합첨가한 新다이아지논입제는 반감기 3.26일로 시판 다이아지논 입제보다 0.65일 정도 지연됨으로써 Fig.1의 반감기차이 0.45일(0.1% 첨가)과 거의 비슷하여 PBO와 TPP첨가량 증대에 의한 잔류지연효과는 예상했던 것보다 그 차이가 미미하였다. 이것은 Fig. 1에서 살균, 비살균 토양에서의 분해차이가 작은 것으로 미루어 본 실험에서 이용한 토양은 미생물 활성이 비교적 낮은 토양이기 때문으로 생각되며, PBO와 TPP는 0.1% 첨가로도 충분히 효과가 발휘될 수 있는 량이라고 생각된다.

Fig. 3은 류 등⁹⁾의 결과를 토대로하여 mo활성 저해제인 tricyclazole, esterase 활성저해제 EPN 그리고 cabofuran을 각각 diazinon과 3%씩 혼합하여 제조한 혼합다이아지논 입제의 담수토양 중

잔류경향을 나타낸 결과이다. 시판다이아지논 입제는 반감기가 2.02일이었으며, esterase 저해제인 EPN 혼합다이아지논 입제는 5일까지 시판품과 거의 같은 경향이었으나, 10일에는 시판품 13%에 비하여 25%로 약 2배정도 지연효과를 보였다. Carbofuran 혼합제제는 EPN 혼합제제와 약간 다른 경향으로 1일째에는 54% 잔류량에서 3일까지 52%로 거의 일정수준을 유지하다가 10일에는 12%로 가장 많은량이 분해되었다.

mo활성 저해제인 tricyclazole혼합제제는 특히 약제처리 1일째에 단일제제 43%에 비하여 60%로 비교적 많은량이 남아 있었으며, 처리 15일까지 거의 일정간격을 유지하였다. 즉, 혼합제제별로는 EPN이 diazinon의 후기분해를 억제하고, 같은 esterase 저해제로 알려진 carbofuran이 초기분해를 억제한 것이 색다른 결과라고 볼 수 있다. tricyclazole은 초기분해를 억제한 후 5일째에는 시판품과 거의 같은 수준이었으나, 후기분해로 지연시키는 2단계적인 분해지연 효과를 보여주었다. 그리고 각 혼합제제의 반감기를 계산해 보면, Fig. 2에서의 mo활성저해제 PBO가 esterase 활성저해제인 TPP보다 분해지연효과를 높게 나타낸 것과 같

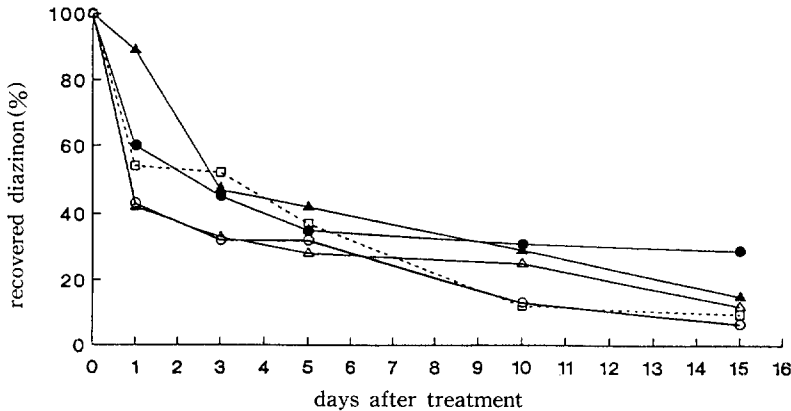


Fig. 3. Persistence of diazinon of mixed formulation in submerged soil.

- Dia ; $Y = -13.467 \log X + 24.904$ ($r = 0.965$)** ($T_{1/2} = 2.02$)
 - D+B ; $Y = -23.565 \log X + 44.663$ ($r = 0.836$)* ($T_{1/2} = 4.63$)
 - D+C ; $Y = -13.972 \log X + 24.795$ ($r = 0.969$)** ($T_{1/2} = 3.06$)
 - △···△ D+E ; $Y = -17.122 \log X + 31.538$ ($r = 0.893$)* ($T_{1/2} = 2.45$)
 - ▲···▲ D+E+C ; $Y = -18.300 \log X + 35.811$ ($r = 0.973$)** ($T_{1/2} = 4.72$)
- D ; Diazinon, T ; Tricyclazole, C ; Carbofuran, E ; EPN

은 경향으로 모활성 저해약제인 tricyclazole 혼합 제제가 시판품 반감기 2.02일에 비하여 4.63일로 약 2.61일이나 지연시켰다. 그리고 esterase 저해제인 EPN과 carbofuran은 2.45일과 3.06일로 시판품에 비하여 0.43일과 1.04일로 지연효과를 나타내었으며, EPN+carbofuran 혼합제제는 반감기가 4.72일로 두약제의 혼합에 따른 상승효과를 보여주었다. 이 결과는 Fig. 1과 2에서의 두효소저해제 보다 diazinon 분해지연 측면에서 다소 높은 효과를 보여 주었다. 즉, Fig. 1, 2의 결과에서 보다 뚜렷한 분해지연 효과를 나타내었는데, 이것은 실험방법에서 토양시료를 1주일동안 미리 활성화시켰기 때문으로 판단되며, 특히 Fig. 1의 같은 시판다이아지논 입제의 반감기 3.79일에 비하여 2.02일로 약 1.77일 짧아진 것으로도 알 수 있다.

diazinon은 인축에 대한 독성은 비교적 낮고 잔류성 또한 그다지 문제가 되지 않는 약제로 개발되었다.¹⁴⁾ 그러나 잔류기간이 짧고 체내에서의 분해 또한 쉽게 이루어지기 때문에 각종 해충에 대한 저항성이 쉽게 발현되고, 토양중에서도 연용할수록 미생물에 의하여 쉽게 분해되어 약효발현에 있어서 문제가 되고 있다.^{2,10)} 이와같이 쉽게 분해되는 원인으로서는 토양 미생물과 각 해충에 존재하는 대사계의 활성이 높아지기 때문이며, 이들의 활성을 저하시키는 것은 약제의 충분한 약효발현의 측면에서 매우 중요하다. Diazinon의 경우 일반토양에서 미생물에 의한 분해정도는 30~40%에 달하며, 연용할수록 높아지게 된다.^{5,6)} 이들 약제분해에 관여하는 모는 PBO, tricyclazole 그리고 EPN을 1 ppm 수준으로 첨가하였을때 각각 35%, 14% 그리고 15% 저해되었으며, 모에 의하여 diazinon이 분해 될때 각각 60%, 29% 그리고 30% 정도 억제되었다고 류 등⁹⁾이 보고하였다. 따라서 본실험의 新다이아지논 입제(0.1%) 반감기가 0.45일(Fig. 1), 1% 新다이아지논 입제 0.65일(Fig. 2) 지연된 것도 류 등⁹⁾의 결과에서 그 원인을 찾을 수 있다고 본다. 또한 esterase 저해제 보다는 모 저해제가 더 큰 효과를 나타내었는데(Fig. 1, 2) 이는 최 등(1990)⁵⁾의 결과에서 diazinon은 esterase 보다는 모에 의하여 약 2배 정도 더 큰 영향을 받는다는 보고와 거의 같은 맥락에서 이해될 수 있다고 본다. 또한 혼합다이아지논 입제는 parathion과

benomyl 혼합제제에서 benomyl이 토양미생물 활성을 저해하여 parathion의 분해를 지연시켰다는 결과¹⁵⁾보다 한단계 앞서서 본 실험에서는 두효소의 활성 저해효과를 *in vitro*로 확인한 후 실제 포장에서의 분해지연 효과를 확인하였다는 점에서 매우 의미있는 결과라고 생각된다. 그리고 Table 2의 新다이아지논 입제의 살충률 결과로 미루어 볼때, 본실험의 혼합제제는 해충에 대한 살충능력도 상당히 높아지리라 예상된다.

이와같이 효소활성 저해제 첨가와 혼합제제는 환경오염측면에서 잔류성에 문제를 제기할 수 있겠으나, Fig. 1, 2에서의 결과로 미루어 볼 때 약효발현 기간중(10일 이내)에서만 분해가 지연되고 15일후에는 시판다이아지논과 거의 같은량이 남아 있었기 때문에 장기간 잔류에 따른 악영향은 없다고 판단된다. 그러나 혼합제제에서는 각 약제간의 혼합에 따른 물리화학적 특성과 적용해충 및 혼합비율을 보다 세분화하여 여러각도에서 많은 실험이 필요하다고 생각된다.

要 約

농약분해에 관여하는 monooxygenase와 esterase의 활성을 저해하는 것으로 알려진 PBO와 TPP를 첨가하여 제조한 新다이아지논입제에 대하여 버멸구에 대한 살충률을 조사하였고, 아울러 新다이아지논 입제와 두효소를 저해하는 작용기작을 가지고 있는 tricyclazole, carbofuran 그리고 EPN을 혼합하여 제조한 혼합다이아지논입제에 대하여 담수토양중의 잔류경향을 조사하였다.

1. 살균토양과 비살균토양에서 新다이아지논 입제(0.1% 첨가)의 반감기는 4.53일과 2.33일 이었고, 시판품에 비하여 각각 0.74일과 0.45일 주성분의 분해가 지연되었다.
2. 新다이아지논입제(0.1% 첨가)의 버멸구에 대한 살충률은 추천량에서는 12%, 추천 1/2량에서는 30~60%가 증가되었다.
3. 新다이아지논 입제(1%)중 PBO 첨가는 토양중 반감기가 0.44일 그리고 PBO-TPP첨가로 0.65일 지연되었다.
4. 혼합다이아지논 입제는 시판품에 비하여

tricyclazole, carbofuran 그리고 EPN첨가로 반감기가 2.61일, 1.04일 그리고 0.43일 지연되었으며, EPN+carbofuran을 첨가하여 제조한 혼합다이아지논 입체는 2.7일 연장되었다.

參考文獻

1. Matsumura, F. and Krishna Murti, C.R. (1982) : *Biodegradation of pesticides*, Plenum Press, 67, New York.
2. Sethunathan, N. and Yoshida, T. (1969) : Fate of diazinon in submerged soil, *J. Agr. Food Chem. Ser.*, 19, 1192.
3. Sethunathan, N. and Yoshida, T. (1973) : A *Flavobacterium* sp. that degrades diazinon and parathion, *Can. J. Microbiol.*, 19, 873.
4. Sethunathan, N. (1972) : Diazinon degradation in submerged soil and rice-paddy water, *Adv. Chem. Ser.*, 111, 244.
5. Choi, J.W., Rhee, Y.H. and Lee, K.S. (1990) : Effect of activities of monooxygenase, α, β -esterase on the degradation of diazinon and Dursban in submerged soil, *Kor. J. Environ. Agric.*, 9, 2, 27.
6. Lee, H.K. (1981) : Effect of rice straw amendment and repeated application of diazinon on the persistence of diazinon in submerged soils, *J. Kor. Agric. Chem. Soci.*, 24, 1.
7. Hayes, N.W. (1989) : *Principles and methods of Toxicology*, Raven Press, 29, New York.
8. Choi, J.W. and Lee, K.S. (1987) : Degradation of diazinon and Dursban in submerged soil, *Kor. J. Environ. Agric.*, 6, 2, 1.
9. Ryoo, J.G. and Lee, K.S. (1990) : The degradation of diazinon by hepatic monooxygenase of Pig, *Kor. J. Environ. Agric.*, 9, 2, 153.
10. Sethunathan, N. and Pathak, M.D. (1972) : Increased biological hydrolysis of diazinon repeated application in rice paddies, *Agr. Food Chem.*, 20, 586.
11. Kim, J.H., Rhee, Y.H., Choi, J.W. and Lee, K.S. (1989) : Microbial degradation of diazinon in submerged soil, *Kor. J. Microbiol.*, 27, 2, 139.
12. Ortiz de Montellano, P.R. (1986) : *Cytochrome P-450*, Plenum Press, 273, New York.
13. Walker, C.H. (1983) : Esterase problem of identification and classification, *Biochem. Pharm.*, 32, 3265.
14. Gypsin, H. and Margot, A. (1958) : Chemistry and toxicological properties of O, O-diethyl-O-(2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl) phosphorothioate (diazinon), *J. Agric. Food Chem.*, 6, 901.
15. Sudhakar, B. and Sethunathan, N. (1979) : Persistence of parathion increased by benomyl in flooded soil, *Progr. Water Technol.*, 11, 113.