

수도용 농약후치왕, 오토란의 작물 및 토양에서의 잔류와 분해

백옥련 · 노정구 · 김택제*

한국과학기술원 안전성 연구실 · 한국과학기술원 화학분석실*
(1982년 4월 15일 수리)

Degradation and Residue of Fujione and Ortran in Korean Rice Paddy System

Ok-Ryun Baik, Jung-Koo Roh and Taik-Je Kim*

Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Toxicology Laboratory, Chemical Analysis Laboratory* Seoul, Korea

Abstract

Residues of Fujione (Fudiolan, fungicide) and Ortran (Acephate, insecticide) in *Korean* rice crop were studied. Also the persistencies of the pesticides in rice paddy soil were investigated in field and in laboratory.

The residual levels of the pesticides in rice plant, straw, unpolished and polished rice were varied with the application rates of the pesticides. The residues of Fujione and Ortran in unpolished rice were 0.07~0.09ppm and 0.01~0.53ppm, respectively.

The half life of Fujione was 30 days under aerobic and 150 days under flooded condition in the laboratory system. Whereas in the paddy field it was about 100 days. In the case of Ortran it was 3~4 days and 13~14 days in aerobic and flooded condition, respectively in laboratory system.

서 론

최근 인구증가에 따라 식량증산을 위해 사용되
는 농약의 양이 증가일로에 있기에 그에 따른 자
연 환경의 파괴 및 농산물에의 농약 축적이 사회
문제화 되고 있다. 더욱이 국내에서는 노동력의
감퇴 및 부족된 농경지의 조건에서 식량의 자급자
족 목표를 달성키 위해 더욱 더 많은 양의 농약이
소비되고 있는 추세이다. 그럼에도 불구하고 농약
의 잔류 허용량 설정을 위한 농작물 및 토양에서
의 농약의 분해와 잔류에 대한 체계적인 자료

부족하고 관련 연구 방법도 아직 정립되어 있지
않고 있는 실정이다.^{1,2,3)} 농약의 분해와 잔류에
대한 연구는 자연환경의 보호와 인류 건강의 측면
에서 중요시 되고 있으며 특히 유기수은제와 유기
염소제의 토약 및 작물에의 잔류는 세계적으로 커
다란 파문을 일으킴으로써 이러한 연구의 필요성
이 증대되어 왔다.

이에 본 연구실에서는 농약의 우리나라 농작물,
환경에의 축적 및 분해 현상을 연구함으로써 식품
과 사료의 안정성 평가와 환경보호를 위한 기초
자료를 제시하고 또한 농약의 안정성 평가 기술의
국내 토착화와 개발을 목적으로 본 연구를 수행하

였는 바 본 연구소에서 개발하였고 현재 우리나라 벼농사에 많이 쓰이는 도열병 방제용 살균제인 후치왕(Fujione, Fudiolan, Isoprothiolane, diisopropyl 1,3-dithiolan-2-ylidenemalonate)과 살균제인 오르란(Ortran, Orthene, Acephate, O,S-dimethyl N-acetylphosphor amido thioate)을 대상으로 하여 토양에서의 분해 속도와 잔류량을 검사하였고 벼, 벧짚, 현미, 백미에서의 잔류량을 검사하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료 : 후치왕과 오르란의 원제는 본 연구소 응용화학부에서 합성한 것을 사용하였고 순도는 각각 96%, 98%이었다. 포장실험에 쓰인 후치왕 유제 및 오르란 수용제는 한국농약주식회사와 동양화학주식회사의 제품을 시중에서 구입하여 사용하였다. 잔류 농약의 분석에 쓰인 유기용매는 Mallinckrodt Inc.와 Kanto Chemical Co., Inc.로부터 구입하여 재증류하여 사용하였고 기타 일반 시약은 Wako Pure Chemilcal Industry Ltd.의 일급 시약을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 실험포장설계 : 본 시험농약의 벼 및 논토양에 대한 잔류성 실험은 서울대학교 농과대학 실습농장(수원 소재)에서 수행하였다.

본 실험을 위하여 재배된 벼품종은 수원지방의 장려품종인 '수원 264'이며 4월 20일에 파종하여 5월 29일에 본포에 이앙하였다. 못자리에서 병충해 방제를 위하여 사용된 농약은 제조제로 톡크립제, 도열병 방제제로 키타진, 살충제로 DDVP 제가 사용되었다. 한편 수확은 10월 7일에 하였다.

2) 농약 살포시기 및 살포량 : 도열병 방제농약

인 후치왕은 유제로, 살충제인 오르란은 수용제로 사용되었다. 농약의 사용량은 농약회사에서 권장하는 양이었으며 단포당 살포량은 후치왕의 경우 40% 액제 100ml, 오르란은 50% 수용액 160ml 이었다. 살포시기는 못자리 이후의 도열병과 이화병 증의 방제를 대상으로 하여 일반적으로 농약회사의 추천회수 또는 일반 농가에서 실제 살포하는 회수와 더불어 병충해가 심한 경우도 가정하여 4~7회로 번이를 두었다. 각 처리구의 살포시기는 표 1 과 같다.

3) 토양 : 토양은 서울대학교 농과대학 실습농장의 논에서 수년간 후치왕, 오르란을 사용하지 않은 균을 선택하여 15cm 깊이로 채취하여 moisture holding capacity (M.H.C)를 60% 진후로 풍건하여 2mm의 체를 통과시켜 사용하였으며 토양의 보관은 토양중의 미생물과 효소활성의 저하를 최소한으로 하도록 하였다.⁴⁾

토양의 성질은 양토로써 점토 9.7%, 미사 25.8%, 세사 42.5%, 조사 22.0%이며 유기물탄소 1.4%, pH 5.62 (토양 : 물 = 1 : 1)이었다. 호기조건에는 M.H.C.를 60%로 조절하였고 혐기조건에는 멸균한 증류수를 1cm 깊이로 담수하였다.

4) 농약의 분해 실험 : 본 실험은 호기조건 및 담수상태에서 하였다. 아세톤에 용해시킨 후치왕을 fused quartz에 흡수시켜 아세톤을 증발시킨후 250ml 삼각 flask에 넣은 50g (건물중량)의 토양에 첨가하여 각각 0.28, 2.80ppm의 농도로 하였으며 오르란은 물에 용해시켜 0.5, 5.0ppm이 되도록 토양에 첨가하였다. 농약의 농도는 Atlas 들의 방법⁵⁾에 따라 농약이 경작층(1.8×10⁶kg soil/ha)에 끌고루 섞인다고 가정하여 포장에서 실제 사용량을 ppm으로 환산하여 1×, 10×의 두가지 농도로 하였다. 공기는 자유로이 통과하나 수분의

Table 1. Schedule of Fujione and Ortran application to rice field

Time plot	6/5	6/10	6/21	7/6	7/20	8/6	8/20	9/5
T ₁	F	O	F, O	F, O	F, O	F, O	F, O	F, O*
T ₂	F	O	F, O	F, O	F, O	F, O	F, O	
T ₃	F	O		F, O	F, O	F, O	F, O	
T ₄	F	O		F, O	F, O	F, O		
T ₅	F	O		F, O	F, O		F, O	
T ₆	F	O		F, O	F, O			F, O

*F : 후치왕
O : 오르란

증발을 막기 위해 삼각 flask를 0.01mm 두께의 polyvinylidene chloride film으로 막고⁶⁾ 온도 25°C, 포화습도가 유지되는 방에서 보관하여 0, 4, 8, 15, 30, 60일 경과 후에 남은 농약의 양을 gas chromatograph로 분석하였다.

5) 농약의 분석 : 실험실에서 실험한 토양은 그대로 분석하였으며 논에서 채취한 토양시료는 풍건하여 골고루 섞은 후 일정량을 취하여 분석하였다. 벉는 1cm 길이로 잘라서 추출 용매와 함께 Explosion Proof Waring Blender로 3분간 추출하였고 벉짚은 1cm 길이로 잘라 Wiley mill로 분쇄한 후 추출하였다. 현미와 백미는 ball mill로 분쇄하여 농약을 추출하였다.

가) 후치왕의 분석⁷⁾ : 시료 20g에 증류수 50ml를 넣고 acetone 150ml를 가하여 1시간동안 진탕한 후 여과하고 다시 100ml의 acetone으로 추출하여 여액을 모아 포화석염수 200ml을 가하고 separatory funnel에서 n-hexane 100ml로 추출하였다. 다시 50ml의 n-hexane을 넣고 추출하여 hexane 층을 모아 Na₂SO₄로 탈수하여 rotary evaporator에서 80ml로 감압농축하였다. 이 농축액을 acetonitrile 50ml씩 2번 추출하여 acetonitrile 층을 모아 Florisil column chromatography에 의해 정제하였다. 직경 1.5cm column에 Florisil 10g을 넣고 n-hexane: ethylacetate (95:5)의 혼합용매를 가한 후 acetonitrile 추출액을 붓고 n-hexane: ethylacetate (95:5) 용매 100ml로 유출

시켜 그 액은 버리고 n-hexane: ethylacetate (8:2)의 혼합용매 100ml로 용출시켜 용출액을 rotary evaporator에서 거의 마른 상태까지 (1ml 이하) 감압농축하여 10ml의 benzene에 녹인 후 gas chromatography를 하였다. Gas chromatography는 Varian Aerograph Model 2700을 사용하였고 column은 Varaport 30(2.5% DC-200과 2.5% QF)으로 채워진 6'× $\frac{1}{4}$ "의 glass column을 사용하였다. Column oven의 온도는 210°C, carrier gas는 N₂를 45ml/min의 속도로 사용하였고 detector는 ECD를 사용하였다.

나) 오르란의 분석^{8,9,10)} : 시료 50g에 증류수 50ml를 넣고 하룻밤 방치한 후 Na₂SO₄ 200g을 넣어 잘 섞고 ethylacetate 150ml로 추출하여 여과하고 다시 100ml씩 2번 세척한 후 여액을 모아 40°C이하에서 감압농축하여 1ml 이하가 되도록 하였다. 이것을 ether에 녹여 silica gel column을 통과시켜 정제하였다. 직경 1.5cm column에 ether 50ml와 silica gel 10g을 넣고 column 상단에 Na₂SO₄ 10g을 넣었다. 위의 농축액을 3~5ml의 ether로 3회 세척하여 column에 통과시키고 ether 100ml와 methanol: ether (5:95)의 혼합용매 100ml로 씻은후 methanol: ether (10:90)의 용매 250ml로 용출시켰다. 용출액을 rotary evaporator에서 감압농축하여 1ml 이하로 환후 5ml의 methylethylketone에 녹여 gas chromatography를 하였다. Gas Chromatograph Varian Aerograph Model

Table 2. Recoveries of Fujione from various samples

Sample	Fortification ppm	No. of Samples	Av. recovery %	Rel. Std. Deviation
soil	0.1	10	96	6.3
rice	0.1	5	88	4.6
rice straw	0.1	3	90	6.7

Detection Limit : 0.01ppm

Table 3. Recoveries of Ortran from various samples

Samples	Fortification ppm	No. of Samples	Av. recovery %	Rel. Std. Deviation
soil	0.31	4	84	2.7
rice	0.31	4	82	4.0
rice straw	0.31	3	81	1.3
rice plant	0.31	1	100	

Detection Limit : 0.01ppm

2800을 사용하였고 column은 1% DEGA를 입힌 Gas Chrom Q (100~200 mesh)로 채워진 2'×1/8"의 glass column을 사용하였다. Column oven의 온도는 170°C, carrier gas는 N₂를 20ml/min의 속도로 사용하였고 detector는 FID를 사용하였다. 후치왕과 오르란의 회수율은 표 2, 표 3에 나타내었다.

결과 및 고찰

1. 농약의 분해 : 후치왕과 오르란을 실험실에서 호기조건과 담수상태의 논토양에 처리하여 분해속도를 측정한 결과 그림 1, 그림 2와 같은 분해양상을 나타냈다. 후치왕과 오르란 모두 호기조건보다 담수 토양에서 분해 속도가 느리게 나타났는데 이들 농약이 담수상태에서 약효가 오래 지속된다는 사실과 일치하는 결과이다. 후치왕의 경우 담수 토양에서는 반감기가 150일 이상으로 분해속도가 매우 느리나 담수하지 않은 토양에서는 반감기가 1×일때 15일, 10×일때 30일로 나타나 경작기간중 담수 기간 동안은 약효가 유지되고 물을 빼면 비교적 빠른 속도로 분해된다고 예상된다. 오르란은 반감기가 호기조건에서 3~4일 담수조건에서 13~14일이었다.

호기조건과 담수상태에서는 토양의 화학적, 생물학적, 생화학적 성질이 다르므로 분해속도는 물론 분해양상에도 차이가 있다. 후치왕이 10×일때 호기, 혐기조건에서 다같이 zero-order의 분해반응을 나타냈고, 1×일때는 초기에 비교적 빠른속도로 분해되다가 10일 이후에는 속도가 둔화되어 zero-order의 분해양상을 보였다. 오르란은 호기조건에서는 1st-order, 혐기조건에서는 초기에 lag phase가 나타난 후 1st-order로 분해되었다. 후치왕, 오르란의 반감기를 표 4에 표시하였다.

야외 포장 실험에서는 실험방법에 표시한 처리구 T₁에서 6월 5일부터 9월 5일까지 7회에 걸쳐 후치왕과 오르란을 살포한 후 9월 5일부터 토양을 채취하여 분석한 결과 후치왕은 그림 3과 같이 분해되었고 오르란은 9월 5일에 소량이 검출되었을 뿐 이후에는 검출되지 않았다. 후치왕의 분해양상을 보면 실험실 실험과 비슷한 결과가 나타났는데 초기 10일간은 비교적 분해가 빠르고 이후에 둔화되었다가 추수기가 지나고 논이 건조됨에 따라 분해속도가 증가되는 것을 볼 수 있다. 포장 실험에서 후치왕의 반감기는 약 100일로 나타났다.

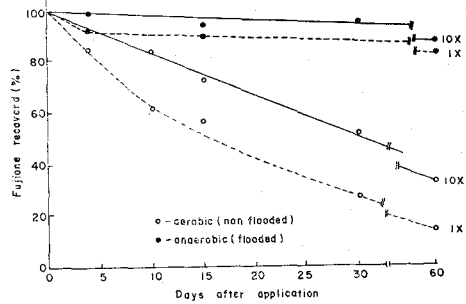


Fig. 1. Degradation of Fujione in aerobic and water-logged Korean paddy soil in laboratory

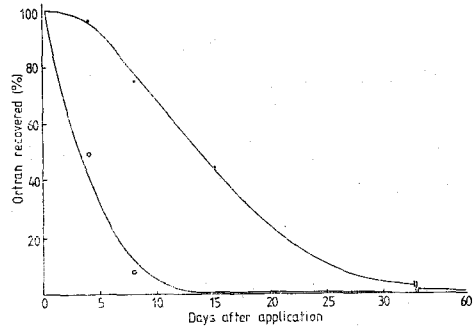


Fig. 2. Degradation of Ortran in aerobic and water-logged Korean paddy soil in laboratory at 25°C. Open circles designate aerobic condition and closed circles mean water-logged condition. Application rate of Ortran is 5ppm

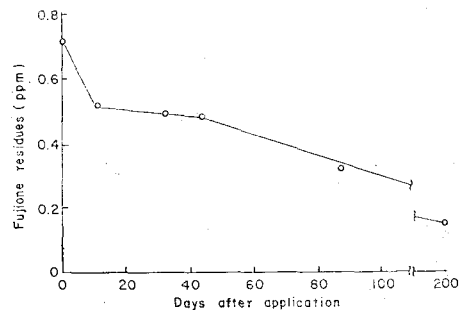


Fig. 3. Degradation of Fujione in paddy field

Table 4. Half lives of three pesticides (days)

	non water-logged	water-logged
Fujione, 2.8ppm	30	>150
0.28ppm	15	>150
Ortran, 5.0ppm	3~4	13~14

Table 5. Residues of Fujione and Ortran in rice straw (ppm)*

	Fujione	Ortran
T ₁	4.20	0.53
T ₂	0.64	0.01
T ₃	0.50	<0.01
T ₄	1.17	0.02
T ₅	2.00	0.07
T ₆	3.16	0.04
Control	ND**	ND

*Based on the air dried weight

**Not Detected

2. 벼, 벼짚 및 쌀에 대한 농약의 잔류: 벼의 농약농도는 처리구 T₁에서 시료를 채취하여 분석하였으며 벼짚 및 쌀은 수확 후 T₁~T₆의 각처리구에서 채취하여 분석하였다. 벼의 첫번째 시료 채취는 6월 5일 후치왕, 6월 10일 오르란을 뿌린 후 6월 11일에 행하였고 나머지는 모두 다시 농약을 뿌리기 하루 전에 채취하여 분석하였는데 그결과 벼에 대해 후치왕은 0.1ppm 이상, 오르란은 0.01ppm 이상의 농도가 유지됨을 볼 수 있었다.

벼짚에 대한 후치왕의 잔류량은 처리 회수와 마

지막 처리시기에 따라 다르게 나타났는데 (표 5) 가장 많은 처리 회수 (7회)와 가장 늦게까지 처리한 (9월 5일) T₁에서 4.20ppm으로 가장 농도가 높았고 역시 9월 5일에 처리한 T₆가 두번째로 높아 3.16ppm으로 나타났다. 정상적인 처리방법에 의해 처리한 T₃에서는 0.50ppm으로 나타났다. 오르란은 분해속도가 빠르므로 T₁에서 0.53ppm으로 가장 높았고 나머지는 0.1ppm 이하로 나타났다.

현미에 대한 후치왕의 잔류(표 6)는 벼짚에서와 마찬가지로 T₁에서 가장 높아 0.99ppm이고 백미 (9분도)에서도 T₁에서 가장 높아 0.37ppm으로 나타났다. 보통 방법에 의한 처리구 T₃에서는 현미에 0.47ppm, 백미에 0.18ppm으로 다른 처리구에서도 백미보다 현미에 후치왕이 2~4배 많이 들어 있었다. 오르란은 T₁에서 현미에 0.45ppm, 백미에 0.41ppm, T₃에서는 현미에 0.02ppm, 백미에 0.01ppm, T₆에서 현미에 0.42ppm, 백미에 0.30ppm으로 현미와 백미의 차이가 크지 않았다.

이상과 같은 결과로 볼 때 쌀, 특히 벼짚에 상당량의 농약이 잔류하고 있음을 알 수 있다. 쌀의 경우, 후치왕은 물에 불용성이므로 지방의 함량이 높은 강층으로 이동되었으며 오르란은 수용성이므로 쌀 전체에 골고루 퍼짐을 볼 수 있었다.

후치왕의 제조회사인 日本農藥株式會社の 자체 실험결과¹¹⁾에 의하면 후치왕의 1일 섭취 허용량을 0.016mg/kg으로, 작물잔류 허용량을 2ppm 이하로 결정하였는데 위에 나타난 결과로 볼 때, 현미와 백미의 후치왕 농도는 허용량 이내이며 벼짚의 경우 T₁, T₅, T₆의 처리구에는 작물잔류 허용량을 넘어선 것으로 나타났다.

Table 6. Residues of Fujione and Ortran in unpolished and polished rice, ppm*

	Fujione		Ortran	
	unpolished rice	polished rice	unpolished rice	polished rice
T ₁	0.99	0.37	0.45	0.41
T ₂	0.43	0.11	0.01	0.01
T ₃	0.47	0.18	0.02	<0.01
T ₄	0.07	0.02	0.02	<0.01
T ₅	0.80	0.25	0.15	0.09
T ₆	0.67	0.23	0.42	0.30
Control	ND**	ND	ND	ND

*Based on the air dried weight

**Not Detected

요 약

농약의 사용량이 급격히 증가함에 따른 농약의 자연 환경에 미치는 영향을 살펴보고 농약의 안전성 평가에 관한 연구방법을 정립하기 위하여 우리나라에서 많이 쓰이고 있는 수도용농약중 살균제인 후치왕(Fujione, Isoprothiolane)과 살충제인 오토란(Ortran, Acephate)의 토양에서의 잔류성과 수도작물예의 잔류성에 대해 포장실험 및 실험실적 방법으로 조사하였다.

벼, 벧짚, 현미 및 백미에서의 농약의 잔류 또는 농약의 처리된 횡수에 따라 다르게 나타났는데 후치왕의 경우 백미중 농약 함량은 0.07~0.99ppm 이었고 오토란은 0.01~0.53ppm이었다.

또한 후치왕의 반감기는 실험실적인 방법으로 호기조건하에서 30일, 담수조건하에서 150일인데 반해 포장에서는 약 100일로 나타났다. 오토란의 경우는 호기, 담수조건하에서 각각 3~4일, 13~14일이었다.

참 고 문 헌

1. 박창규·이승규·유재윤 : 농화학회지, 17 : 177, (1974)

2. 김용화·송기준·이서태 : 한국식품과학회지, 10 : 306 (1978)

3. 오병열·정영호 : 농촌진흥청 보고서, 병근-농연-농화-15 (1979)

4. Pramer, D. and Bartha, R.: Environmental Letters, 2(4) : 217 (1972)

5. Atlas, R.M., Pramer and Bartha R.: Soil Biol. Biochem., 10 : 231 (1978)

6. Miles, J.R.W., Tu, C.M. and Harris, C.R.: Bull. Euvironm. Contam. Toxicol., 22 : 312 (1979)

7. Goto, S. and Kato, S.: In 'Analytical Methods of Pesticide Residues' p.162, Soft Science Co., Tokyo (1980)

8. Goto, S. and Kato, S.: In 'Analytical Methods of Pesticide Residues', p.82, Soft Science Co., Tokyo (1980)

9. Van Middelem, C.H.: In 'Pesticides in the Environment', Vol. 1, part 2, p.309, ed. R. White-Stevens, Marcel Dekker Inc., N.Y.

10. Leary, J.B.: J. of A.O. A.C., 57(1) : 189 (1974)

11. 일본 농약주식회사, "ブシダン粒劑 解説書", (1980)