

水稻에 撒布한 Fenitrothion의 部位別 殘留에 關한 研究

朴 勝 熙*

〈接受日字 : 1974. 11. 10〉

Studies on the Absorption and Accumulation of Fenitrothion in Rice Plants

Seung Heui Park*

Abstract

The experiment was conducted to find out the distribution of fenitrothion in rice plants at the preheading stage and its residue in harvested grains.

The results obtained were as follows;

1. Distribution of fenitrothion in rice plants were measured 15.32 ppm attached to the leaf surface immediately after spray and 6.75 ppm was penetrated into tissues after 24 hours.
2. Residual amounts of fenitrothion in rice grains was 0.04 ppm at chaff and 0.01 ppm at unpolished rice, respectively.

緒 論

農作物의 害虫防除에 있어서 從來에는 主로 Parathion과 같이 強力한 殺虫效果에만 置重된 傾向이 있는데 直接的인 人畜毒性에 依한 被害와 副次的으로 殘留毒性도 問題視되는 例도 있고, 이같은 藥劑는 使用이 規制되고 있어, 殺虫力이 強하면서 人畜에는 低毒性인 殺虫劑의 開發과 效率인 施用技術의 確立이 要望되고 있다.

또한 同一藥劑라도 耕作土壤과 氣象條件等の 諸般 環境要因¹⁾과 製劑特性²⁾은 勿論, 作物體內에서의 主成分의 動態³⁾와 施用條件⁴⁾에 따라, 防除效果에 影響을 미칠뿐만 아니라 殘留樣相과도 密接한 關係를 갖는다.

筆者는 水稻作에 있어서 化學構造가 Parathion과 類似하나 低毒性이고 殺虫力도 強한 浸透性殺虫劑(systemic insecticides)로서 많이 施用되고 있는 fenitrothion⁵⁾을 水稻體에 撒布하여 gas liquid chromatography (GLC)法으로 主成分의 經時的인 浸透·分布의 消長과 集積·殘留水準을 把握했다.

水稻栽培과 試料調製에 協同하여 준 丁京燮·玉桓錫 두분께 깊은 謝意를 表합니다.

*農村振興廳 放射線利用研究官室

*Office of Rural Development, Suweon, Korea

材料 및 方法

가. 試料와 藥劑撒布

① 供試水稻는 5個品種(新豐, 豐光, 再建, 水原 82號, 農林 6號)으로, 金谷農場(京畿道楊州郡所在)에서 育苗하여 金谷試驗圃場에 移秧(5月 27日)栽培하였고, fenitrothion 乳劑를 水稻體 上端部位에서 約 50 cm의 位置(斜角 45度)로 自動噴霧器를 使用, 3.1 kg/cm²의 壓力으로 撒布(70. 8. 12)했다.

② 撒布藥劑는 fenitrothion 原液(99.7%, Sumitomo Chem. Co., Japan), 界面活性劑 Sorpol-1200과 xylene (Wako Chem. Co., c.p. grade)을 容積比率 50 : 30 : 20으로 調劑하여, 이를 500倍로 稀釋하여, 反當 20 l로 噴霧撒布하였고, 當日은 28°C의 無風淸明한 日氣였다.

③ 試料는 藥劑撒布 直後와 設定日(Table I, II參照)의 同一時刻에 品種別로 採取 葉身(leaf blade)과 葉鞘(leaf sheath)로 區分하고, 試料表面에 附着된 fenitrothion을 acetone(Wako Co., c.p. grade)으로 洗滌하여 얻은 溶液을 分析試料로 했다.

나. Fenitrothion의 抽出과 分析

水稻體에 浸透된 fenitrothion 量의 經時的인 消長을

밝히기 위한 試料의 調製는 Fig. 1 과 같고, Miyamoto 의 方法¹⁸⁾에 準하였고 分析은 Flame Thermionic Detector(FTD)¹⁰⁾를 利用한 GLC 法으로 했다.

다. GLC 裝置 및 操作條件

使用機器는 Gas chromatograph(Shimadzu) GC-1C) 에 FTD-1B 를 設置하였고, 操作條件은 다음과 같다.

- 1) Column: Pyrex glass column (on column injection system), 1.8m×4mm,i.d.
- 2) Column packing: 10% Silicone DC-200/Chromosorb-W.a.w. (80/100 mesh).
- 3) Temperature: Column oven 180°C
Detector 195°C
Injection port 180°C
- 4) Gas flow rate: Carrier gas (He) 40ml/min.
Hydrogen gas 45ml/min.
Air 300ml/min.
- 5) Electrometer: 1.6×10^{-8} ampere full scale on 1 m V.
- 6) Chart speed: 10mm/min.
- 7) Conditioning: 200°C, He 50ml/min., 48hrs.

라. 벼중의 Fenitrothion 殘留量檢出

品種別로 收穫(9月18日)한 벼를 室溫·風乾(24日間)하여 왕겨(25gr.)와 玄米(200gr.)로 만든후, 60 mesh로 粉碎, 各各 benzene(20ml)에 浸漬(24hrs.)後 濾過하여 benzene 層을 分液, filter cake 는 benzene(100ml)으로 洗滌(2回)하고, 洗液을 얇혀 分離한 benzene 溶液에 合하여 Vacuum rotary evaporator 로 溜去(約 50°C)한 후 n-hexane 과 acetonitrile 層으로 分離하고 後者를 濃縮하여 injection sample 로 했다. 이때의 機器의 操作과 column condition 등은 前記(다. 項)와 같다.

結果 및 考察

가. Fenitrothion 의 水稻體內에서의 消長 :

供試水稻體에 fenitrothion 을 撒布하여 얻은 全葉에 附着 및 浸透된 fenitrothion 主成分의 經時的 消長을 究明한 바 그 結果는 Table 1 과 같다.

Table 1. Distribution of fenitrothion in and on rice leaf (unit: ppm)

Day after treatment	Total fenitrothion	Penetrated fenitrothion	Fenitrothion on surface
0	15.32	—	15.32
1	8.45	6.75	1.67
2	3.58	2.61	0.97
5	1.23	0.58	0.65
8	0.77	0.32	0.45
10	0.58	0.21	0.37

藥劑撒布後의 經過日數에 따라 그 主成分의 殘存率에 差異를 보이며 減少되고 있는 傾向이다.

이같은 結果는 Miyamoto 等¹⁵⁾¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾과 Yamauchi 等²⁷⁾의 成績과 類似한 것으로, 이는 水稻體內에서의 代謝過程에서 分解와 轉換으로 fenitrothion 自體의 主成分이 減少되는 것으로 보며, 藥劑撒布後 24 時間以內에 附着成分의 1/2 이 揮散²⁾하고, 1 週日以內에 95% 以上이 分解한다는 Leuck & Bowman 의 報告¹³⁾와 一致했다.

水稻體表面에 附着된 fenitrothion 은 撒布後 24 時間前 後해서 急激한 減少¹⁸⁾를 보이고, 그후 漸次로 完만한 經時變化를 보이고 있음에 비추어, 浸透된 fenitrothion 은 2 日째에 急激히 減少하는 差異를 보인다. 이는 藥劑가 紫外線²¹⁾과 熱分解²⁶⁾, 濕度²³⁾ 등의 影響으로 水稻體表面과 外的인 諸般環境要因에 따라 分解되고, 植物組織體內에서의 代謝過程中的 變化도 比較的 短時間內에 이러난다는 事實로 보아, 이같은 差異는 fenitrothion 이 占하는 周圍의 諸般與件에 基因한 것으로 推定된다.

이에 따라 附着成分에 依한 害虫驅除는 撒布時부터 24 時間內가 最大有效期이며, 浸透藥劑成分에 依한 殺虫은 撒布後 24~72 時間에 該當하므로, 撒布時와 施用量은 이같은 藥劑主成分의 殘存附着 또는 浸透量에 따른 有效殘存期間을 考慮하여 決定됨이 妥當하다고 본다.

한편 葉身과 葉鞘에 浸透된 fenitrothion 의 消長은 Table 2 와 같고, 附着量과 浸透量의 經時變化를 比較하면 Fig. 1 과 같다.

葉身の 組織體內에 있어서 藥劑浸透 1 日後의 藥量을 基準으로 다시 1 日을 經過한 fenitrothion 의 殘存率은 約 40%로서 時日經過에 따라 그 含量의 減少傾向이 繼續되고 있으나, 3 日後부터의 減少는 完만한고 10 日後의 殘存率은 約 3%를 維持하고 있다.

葉鞘에 있어서는 時間이 經過함에 따라서 大體의

Table 2. Distribution of penetrated fenitrothion in rice leaf tissues (unit: ppm)

Day after treatment	Penetrated total	Leaf blade	Leaf sheath
1	5.49	5.21	0.28
2	2.01	1.93	0.08
3	0.51	0.48	0.03
6	0.27	0.26	0.01
9	0.18	0.17	0.01
11	0.13	0.12	0.01

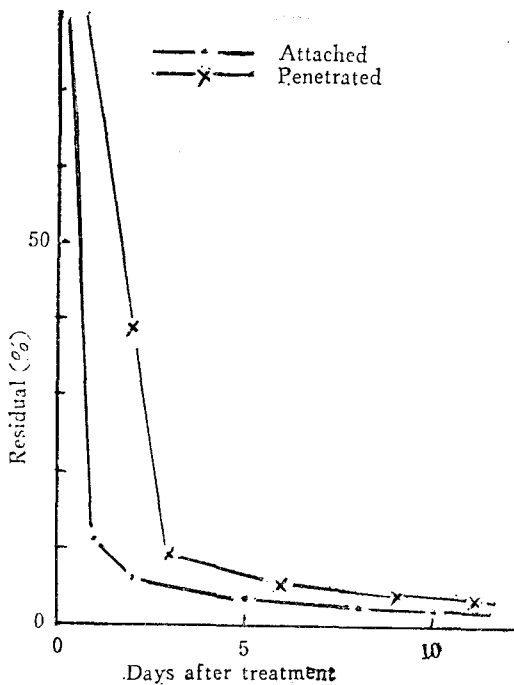


Fig. 1. Residual patterns of fenitrothion on and in rice plant leaves.

로 fenitrothion 含量이 葉身의 境過와 비슷한 傾向으로 3 日間은 減少하고 있으나, 그 後는 別다른 變動없이 約 3% 水準을 繼續維持하고 있다.

이것은 藥劑撒布時의 여러 條件 即 距離의 分布와 Albrecht 式¹⁸⁾에 關與하는 障礙物의 有無, 粒子狀態, 氣流와 重力加速度等의 要因과, 栽培環境에 따른 衝突率에 미치는 影響等으로 作物體의 部位差에 따라 葉鞘의 附着量이 極微量일 수 있는 可能性²¹⁾과, 組織體內에서의 代謝過程에 있어서 移動, 分布가 活發하고 藥劑成分의 生理的代謝에 一定한 均衡을 維持할 素地와 微量殘存成分에 있어서 減退期間이 長時間일 수 있는 可能性도 推測된다.

나. 벼속의 Fenitrothion 殘留量 :

收穫한 8 個品種의 벼를 왕겨와 玄米로 나누어 이들에 含有된 fenitrothion 的 殘留量을 檢出(Table 3)한 바, 왕겨에는 0.02~0.05ppm 水準이고, 玄米는 이보다 낮은 0.01~0.02ppm 水準인데, 이들은 藥劑撒布가 出穗前이었다는 事實로도 水稻體의 生育과 代謝過程에서 벼알쪽으로 移動, 分布되어 集積·殘留한 것으로 斷定할 수 있다.

fenitrothion 的 集積量이 玄米보다 왕겨쪽이 높은 것

은 벼알의 形成過程에 있어서 纖維組織形成時가 澱粉形成時보다 代謝吸收率이 높은 結果라고 본다.

一般的으로 作物體에 撒布된 殘留藥劑의 經時變化에 影響을 미치는 要因은 藥劑成分의 種類, 施用法, 日氣, 肥培管理形態와 作物의 種類 및 生育狀態等²⁹⁾의 깊은 相互關聯이 있으나, 이들의 要因別 寄與度에 關한 報告는 別로 없다.

Table 3. Amounts of fenitrothion residue in rice grains

Variety of rice plant	(unit: ppm)	
	Chaff	Unpolished rice
Shinpung	0.04	0.01
Pungkwang	0.05	0.02
Jaekun	0.04	0.01
Suweon-82	0.05	0.01
Nonglim-6	0.04	trace
Pungock	0.03	trace
Nongkwang	0.05	0.02
Paldal	0.02	trace

trace: less than 0.004ppm

作物體에 附着 또는 浸透, 移行은 同一藥劑成分이라고도 그 樣相에 差異를 보이는 것은 附着成分에 있어서 光線, 溫度, 濕度等의 外的要因과, 浸透成分에 있어서는 酵素系에 따른 分解率이 높아²²⁾ 殘留量에 影響을 미친 것으로 본다.

農産物에 있어서 殘留量의 分析値는 環境汚染의 側面보다도 攝取量에 따른 食品衛生學의 見地에서 重要視⁸⁾되고 있는데 本研究에서 玄米中의 fenitrothion 的 殘留量(trace~0.02ppm)水準은 WHO/FAO 的 勸告許容量(사과, 포도는 0.5ppm; 도마도는 0.2ppm; 코코아는 0.1ppm)과 比較하여도 낮은 安全水準이라고 본다.

다만 fenitrothion 的 撒布濃度는 慣用的 2 倍에 該當하지만 1 回撒布로 局限된 바, 有機磷系化合物은 比較的 分解率이 높음으로 撒布間隔이 어느程度以上(例컨대 10~14 日間)이면 反覆撒布된 殘留量¹⁵⁾도 1 回撒布의 境過와 甚한 差異는 없다고 본다.

또한 fenitrothion 은 耐熱性에 弱하고, 물에 쉽게 溶解抽出되는 特性等²¹⁾을 考慮한다면 玄米는 貯藏·加工³¹⁾²⁾ 또는 調理過程에서 많은 分解와 減少로⁽³⁵⁾³²⁾ 人體에 攝取되는 殘留量은 極微量일 것으로 推定되며, 또한 動物體內에서의 代謝過程中 分解와 排泄等이 植物體보다 顯著함¹⁴⁾¹⁵⁾에 비추어 더욱 安全하다고 본다.

이 實驗은 水稻體와 fenitrothion 에 局限된 基礎的인 資料를 얻는데 不過하였으나, 앞으로 藥劑의 作物別適

正用法를 確立하려는 研究에 있어서는 害虫의 防除 效果를 必須로 함은 勿論, 農藥의 適用을 止揚하고 殘留樣相도 同時에 關聯시켜 究明함이 바람직하다고 본다.

摘 要

低毒性有機磷系農藥인 fenitrothion 乳劑를 8 個品種의 水稻體에 撒布施用하고, 附着 및 浸透된 主成分의 經時的變化와 穀粒中の 集積殘留量을 GLC 로 分析·檢討한바 그 結果를 要約하면 다음과 같다.

1) FTD/GLC 에 있어서 10% Silicone DC-200 column 으로 nano-gram 以下까지 fenitrothion 主成分의 檢出이 可能的 操作條件을 밝혔다.

2) 出穗前의 水稻體에 0.1% fenitrothion 을 反當 20%의 濃度로 撒布한 바, 全葉에 平均 15.32ppm 이 附着, 24 時間後에 1.67ppm(約 11%)이 殘存하였고, 撒布 24 時間後의 浸透量은 6.75ppm(44%)으로, 24 時間經過後 2.61ppm(39%)이 殘存하고 그후의 減少는 完만하며, 浸透分의 殘存率이 높았다.

3) 葉身과 葉鞘別 浸透量은 葉身이 越等히 높았으나 殘存率은 比等하였고, 浸透 3 日以內에 急激한 減少(約 90%)를 보이고, 그 後는 完만한 減少로 10 日後에는 約 3%의 殘存率을 維持하였다.

4) 穀粒中の fenitrothion 殘留量은 왕겨에 0.02~0.05ppm(平均 0.04ppm), 玄米에 0.01 ppm~0.02 ppm(平均 trace)水準으로 왕겨中含量의 約 22%에 該當하며, WHO/FAO의 勸告殘留許容量(果菜類는 0.1~0.5 ppm, 穀類는 未設定)에 훨씬 未達되는 數值였다.

引 用 文 獻

1. Awad, T.M., S.Bradleigh, and J.R.Brazzel, 1967. Effect of environmental and biological factors on persistence of Malathion applied ultra-low-volume or emulsifiable concentrate to cotton plants. *J.Agr. Food Chem.*, 15:1009-1013.
2. Caro, J.H. and A.W. Taylor. 1971. Pathways of loss of Dieldrin from soils under field conditions. *J.Agr. Food Chem.*, 19:379-384.
3. Elkins, E.R., R.P. Farrow, and E.S.Kim. 1972. The effect of heat processing and storage on pesticide residues in spinach and apricots. *J.Agr. Food Chem.*, 20:286-291.
4. Elkins, E.R., F.C.Lamb, R.P. Farrow, R.W. Cook, M.Kawai, and J.R.Kimball. 1968. Removal of DDT,

- Malathion, and Carbaryl from green beans by commercial and home preparative procedures. *J.Agr. Food Chem.*, 16:962-966.
5. Farrow, R.P., F.C.Lamb, R.W.Cook, J.R.Kimball, and E.R.Elkins. 1968. Removal of DDT, Malathion, and Carbaryl from tomatoes by commercial and home preparative methods. *J.Agr. Food Chem.*, 16:65-71.
6. Ferrando, R., M.R.Laurent, B.L.Terlain, and M. Caude. 1971. Estimation of residues in chicken tissues before and after cooking. *J.Agr. Food Chem.*, 19:52-53.
7. Henderson, G.L., and D.G.Crosby. 1967. Photodecomposition of Dieldrin and Aldrin. *J.Agr. Food Chem.*, 15:888-893.
8. Ikeda, Y. 1968. Chronic toxicity of some pesticides. *J.Food Hyg. Soc. Japan* 9:269-275.
9. Ishiguro, T., and T.Sato. 1970. The fundamental research to the application of systematic insecticides.(1) The absorption, translocation and penetration of ^{32}P -Vamidothion in rice plant. *Botyu-kagaku* 35:1-6.
10. Ives, N.F., and L.Giuffrida. 1967. Investigation of thermionic detector response for the gas chromatography of P,N, As, and Cl organic compounds. *J.A.O.A.C.* 50:1-4.
11. Ivie, G. W., and J. E. Casida. 1971. Sensitized photodecomposition and photosensitizer activity of pesticide chemicals exposed to sunlight on silica gel chromatoplates. *J. Agr. Food Chem.*, 19:405-409.
12. Lamb, F. C., R. P. Farrow, E. R. Elkins, J. R. Kimball, and R. W. Cook. 1968. Removal of DDT, Parathion, and Carbaryl from spinach by commercial and home preparative methods. *J. Agr. Food Chem.*, 16:967-973.
13. Leuck, D. B., and M. C. Bowman. 1969. Persistence of O, O-Dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate, its oxygen analogue, and its cresol in corn and grass forage. *J. Econ. Entomol.*, 62:1282-1285.
14. Miyamoto, J. 1971. Organophosphorus insecticides and environment.(1). *Botyu-kagaku* 36 : 135-158.
15. Miyamoto, J. 1971. Organophosphorus insecticides and environment.(continued). *Botyu-kagaku* 36 : 189-319.

16. Miyamoto, J., and K. Fujikawa. 1965. Determination of residual amount of Sumithion in cocoa beans grown in Nigeria. *Botyu-kagaku* 30 : 49-51.
17. Miyamoto, J., Kawaguchi, and Y. Sato. 1965. Determination of Sumithion residue in bananas grown in Formosa. *Botyu-kagaku* 30 : 9-12.
18. Miyamoto, J., and Y. Sato. 1965. Determination of insecticide residue in animal and plant tissue. *Botyu-kagaku* 30 : 45-49.
19. Miyamoto, J., Y. Sato, and S. Suzuki. 1967. Determination of residual amounts of Sumithion and some of its metabolites in fresh milk. *Botyu-kagaku* 32 : 95-100.
20. Miyamoto, J., Y. Sato, K. Yamamoto, and S. Suzuki. 1968. Activation and degradation of Sumithion, Methylparathion, and their oxygen analogues by mammalian enzymes in vitro. *Botyu-kagaku* 33 : 1-7.
21. Murai, T., and T. Tanaka. 1969. *Pesticide and Technique* 20 : 30-31.
22. Ritchey, S.J., R.W. Young, and E. O. Essary. 1972. Effects of heating and cooking method on chlorinated hydrocarbon residues in chicken tissues. *J. Agr. Food Chem.*, 20 : 291-293.
23. Schultz, D. P., and B. G. Tweedy. 1972. The effect of light and humidity on absorption and degradation of Diphenamid in tomatoes. *J. Agr. Food Chem.*, 20 : 10-13.
24. Suzuki, S., 1970. Fenitrothion. *Pesticide and Technique* 22 : 57-69.
25. Takabayashi, Y., T. Sato, and K. Iyatomi. 1972. Relation between acaricidal activities and surface tension of emulsifiers. *Botyu-kagaku* 37 : 10-13.
26. Yadrick, M. K., K. Funk, and M. E. Zabik. 1971. Dieldrin residues in bacon cooked by two methods. *J. Agr. Food Chem.*, 19 : 491-494.
27. Yamauchi, M, 1966. Determination of Malathion residues on and in rice plant and chinese cabbage. *Botyu-kagaku* 31 : 67-77.
28. 鈴木照磨, 1965. 農藥製劑學. p. 30-32. 南江堂, 東京.
29. Japan Plant Protection Association. 1965. Residue analysis of organo-mercuric fungicides sprayed rice and fruits. p. 2-4. Tokyo, Japan.