J. Fd Hyg. Safety
Vol. 23, No. 2, pp. 129~136 (2008)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

시설재배 상추에서 Benzimidazole계 농약의 분해특성

김종필 · 서정미 · 이향희 · 오무술 · 하동룡 · 신현우[1] · 김은선*
광주광역시보건환경연구원, [1]광주광역시농업기술센터

The Degradation Patterns of Benzimidazole Pesticides in Korean Lettuce by Cultivation

Jong-pil Kim, Jung-mi Seo, Hyang-hee Lee, Mu-sul Oh, Dong-ryong Ha, Hyeon-wo Shin[1], and Eun-sun Kim*
Public Health and Environment Institute of Gwangju, [1]Gwangju Agriculture Technology Center
(Received March 21, 2008/Accepted June 19, 2008)

ABSTRACT – Three benzimidazole pesticides commonly used in korean lettuce were subjected to a field residue trial to ensure safety of terminal residue in the harvest. The residual patterns of three benzimidazole pesticides, which were carbendazim, benomyl and thiophanate-methyl were examined after applying with the recommended dose in two types of korean lettuce (Chima and Chuckmeon) and their DT50 were calculated. In Chima lettuce, biological half-lives of carbendazim, benomyl and thiophanate-methyl were 2.56, 1.37 and 2.54 days, respectively and their required time under MRL(5.0 mg/kg as carbendazim) were 4.5, 2.2 and 1.0days. In Chuckmeon lettuce, biological half-lives of them were 3.41, 1.70 and 4.20 days, respectively and their required time under MRL were 5.4, 1.9 and 0.5days.

Key words : Korean lettuce, Benzimidazole, Carbendazim, Benomyl, Thiophanate-methyl, Biological half-lives

서 론

농약은 작물의 생산성 증진이라는 긍정적 측면과 대부분 자연계에서 존재하는 물질이 아닌 인위적으로 합성한 유기화합물로서 인체에 독성을 나타내는 부정적 측면을 함께 가지고 있다. 생활의 질이 향상되어감에 따라 건강에 대한 관심이 높아지고 특히 농산물에 대한 잔류농약의 안전성 확보는 국민보건 상 매우 중요한 과제로 대두되고 있다.

이와 같은 현상은 세계 모든 국가가 당면해 있는 문제로 지난 수십년 동안 화학물질의 사용에 따른 많은 위해성이 제기되어 왔으며, 선진국을 비롯한 세계 각국들은 화학물질의 독성을 확인하고 안전성을 확보하기 위한 수많은 연구를 수행해 왔다[1,2].

Benzimidazole계 살균제는 미국 DuPont사에 의해 1969년에 등록되었으며[3], 국내에서는 1975년 Benomyl 50% 수화제가 처음으로 등록되었다. Bezimidazole계 살균성분 함유 농약의 사용량은 연간 1,000 M/T(1999) 정도로 국내 총 살균제 사용량의 12.4%에 해당한다[4].

Benomyl은 1968년 Delp와 Klopping에 의해 살균효과가 처음으로 보고되었고, Carbendazim은 1973년 Hampel과 Locher에 의해 보고 되었으며[3,5], 1974년부터 독일의 BASF AG와 미국의 DuPont사에 의해 개발되었다. 또한 Thiophanate-methyl (T.M)은 1970년 Ishii에 의해 살균성이 밝혀졌고 Nihon Soda사에 의해서 농약으로 개발되었다[3].

Benomyl의 경우 사람에게는 피부와 눈에 민감하게 작용하는데 무안구증, 소안구증 등의 기형을 유발한다는 보고가 있으며[6], Benomyl에 노출된 작업자들의 조사에서 피부접촉이 일차적인 접촉원인이 되는 것으로 나타났다[7].첫 대사물인 Carbendazim은 남성의 생식계에 특히 큰 피해를 주는 것으로 알려져 있는데, 낮은 농도의 투약에서 germ cell의 괴사, 분열중인 세포괴사, 핵형성의 변질 등을 일으키며, 높은 농도로 투약하면 수정관이 폐색되어 고환이 쇠퇴되고[8] Benomyl 자체 보다는 대사산물인 Carbendazim이 수컷 생식기에 보다 심하고 장기적인 악영향을 나타낸다고 보고되었다[9,10].

Carbendazim은 Benomyl과 T.M 등과 같은 Benzimidazole계 농약의 주요 대사산물로 존재하는 살균제이다. 높은 독성을 갖는 Benomyl은 자연 상태에서 불안정하여 Carbendazim

*Correspondence to: Eun-sun Kim, Public Health and Environment Institute of Gwangju, 898, IIwajcong-dong, Seo-gu, Gwangju, Korea
Tel: 82-62-1840, Fax: 82-62-1836
E-mail: sw973209@hanmail.net

으로 급속히 분해 되므로[11,12], 살균제로서의 작용은 대부분 Carbendazim 때문이라고 보고되어 있다[13-15].

Carbendazim은 산성 및 알카리성에서는 물에 가용성이나 중성에서는 유기용매에 유출되는 성질이 있어 이를 이용하여 정제하는 방법이 보편적인 분석방법으로 이용되고 있으나, 추출과 정제과정이 복잡하여 많은 시간과 노력이 소요되는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 전처리 과정이 보다 간단하고 분석효율도 뛰어난 Attilio 등에 의해 제시된 분석법을 이용하였다[16].

Benzimidazole계 농약 중 Benomyl과 T.M은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 식물체 중에서 Carbendazim으로 변하여 잔류하기 때문에 현재의 식품공전 분석법은 Carbendazim 성분으로 정량하도록 되어 있고[17], 상추, 들깻잎 등 68종에 대해 설정된[18] 잔류허용기준(MRL : Maximum Residue Limits) 또한 Benomyl과 T.M의 대사산물에서 유래되는 Carbendazim의 잔류물질을 포함하여 적용토록 규정하고 있다.

하지만 농약사용지침서에서는 Benomyl만이 상추에 대해 안전사용기준이 설정되어 있어[19] 생산자의 농약 사용에 대한 오남용을 유발 할 수 있다.

국내에서 주로 생식용으로 소비되는 상추는 재배 특성상 연속 수확작물이고 성장속도가 빨라 수확 간 소요일수가 7~10일로 상당히 짧은 특징이 있다. 이러한 상추의 소비

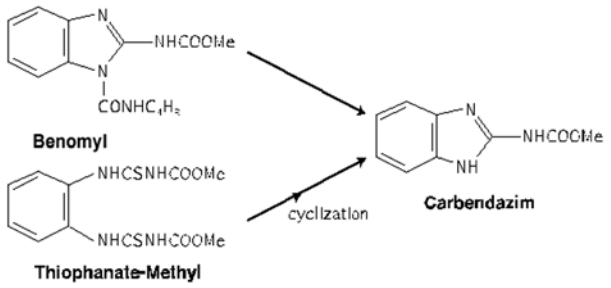


Fig. 1. Conversion of benomyl and thiophanate-methyl to carbendazim in metabolism

및 재배 특성을 감안할 때, 상추 재배 시에 사용되는 농약들이 수확물 중 잔류수준의 안정성을 평가 할 때 타 작물의 경우에 비해 상대적으로 그 중요도가 크다고 할 수 있다.

이러한 이유로 재배기간 중의 농약 잔류 모니터링은 소비자의 안전성 확보 측면에서 매우 중요하다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 Benomyl, T.M, Carbendazim 3종의 Benzimidazole계 농약을 시설재배 상추에 각각 살포하였을 때 재배과정에서 중간산물인 Carbendazim으로 잔류하는 경시적 변화를 조사하여 최종 소비단계에서의 잔류농약 수준을 평가하고 소비자의 안전한 먹거리 홍보자료로 사용하고자 하였다.

재료 및 방법

상추 재배

상추의 품종은 일반농가에서 많이 재배하는 잎상추를 선택하였으며, 잎의 주름형태가 서로 다른 치마 잎상추(강한 청치마)와 축면 잎상추(뚝섬 적축면) 2종에 대하여 시험하였다(Fig. 2). 광주광역시 농업기술센터 비닐하우스 1개 동(길이 65 m × 폭 4 m)에서 일반 상추 농가의 관행적인 재배법에 의거하여 관리 재배되었다. 포장 내 시험구는 약제처리별로 3반복 배치하였고, 교차 오염을 방지하기 위하여 구간에 2 m의 완충지대를 설치하였다.

상추는 별도의 포장에 파종하여 관행 크기까지 성장시킨 후 종묘를 본 포장에 정식(定植)하였다.

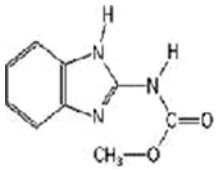
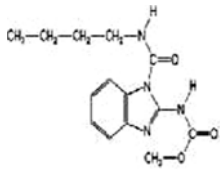
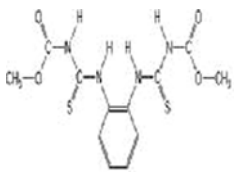
약제처리

시험에 사용된 공시약제는 Benzimidazole계 농약으로 탄저병 등에 예방효과가 있는 살균제인 Carbendazim과 Benomyl 그리고 T.M으로, 비닐하우스 내에 처리한 약제는 시중 농약상에서 판매되는 삼공가벤다(60% carbendazim, 한국삼공), 베노밀(50% benomyl, 동방아그로), 톱신엠(70% thiophanate-methyl, 경농)수화제를 사용하였다. 실험에 사용된 농약들의 물리화학적 성질은 Table 1과 같다.

<Chima Lettuce> <Chuckmeon Lettuce>

Fig. 2. The shapes of lettuce tested.

Table 1. Physico-chemical properties of pesticides used

Common name	Carbendazim	Benomyl	Thiophanate-methyl
Structural formula & Chemical name			
	methyl benzimidazol -2-ylcarbamate	methyl 1-(butylcarbamoyl) benzimidazol-2-ylcarbamate	dimethyl 4, 4' – (*o*-phenylene)bis (3-thioallophanate)
V.P(25°C)[1]	0.15 mPa	< 5.0×10^{-3} mPa	0.0095 mPa
K_{ow}[2]	logP = 1.38(pH 5) = 1.51(pH 7) = 1.49(pH 9)	logP = 1.37	logP = 1.50
M.W[3]	191.2	290.3	342.4
Solubility(24°C)	In water 29 mg/l(pH 4), dimethylformamide 5 g/l	In water 3.6 μg/l(pH 5), chloroform 94 g/kg	Practically insoluble in water, acetone 58.1 g/kg
Stability	Stable for at least 2y below 50°C	Hydrolysis DT_{50} 3.5 h (pH 5, 25°C)	Stable in neutral, aqueous solution
ADI[4] for b.w.(mg/kg)	0.03	0.1	0.08

[1] Vapor Pressure, [2] Octanol-water partition coefficient, [3] Molecular weight, [4] Acceptable daily intake.

시중 판매 농약의 살포농도는 위의 세 가지 약제를 Benomyl의 표준희석배수(물20 *l*당 13 g의 비율)로 희석하여 수확 14일 전에 경엽을 포함한 전면에 균일하게 살포하였다.

경시적 변화 실험

상추에 잔류하는 세 가지 약제의 생물학적 반감기를 구하기 위하여 경시적으로 잎 시료를 채취하였다. 채취 간격은 0(2시간), 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14, 18, 21일 후로 각 반복구 당 1 kg씩을 채취하여 잔류농약을 분석하였다.

상추 중 잔류농약 분석

잔류농약 분석용 표준품은 Dr.Ehrenstorfer (Germany)제품을 사용하였고 Acetonitrile 등 일반시약은 잔류농약분석용 및 HPLC용을 사용하였다.

시료의 정제는 EXtrelut-NT20 Cartridge (P.N = 1.15096.0001, Merck, Germany)를 사용하였고, 분쇄기(Blixer 5 Plus, Robot Coupe, France), 균질기(AM-3, Nihonseiki, Japan), HPLC/FLD (Agilent 1100 series, USA) 및 HPLC/MSD (Agilent 1100 series, SL, G1956B, USA)를 사용하여 분석하였다.

재배기간 동안의 Carbendazim, Benomyl, T.M의 경시적 변화를 살펴보기 위한 전처리방법은 Attilio 등[16]에 의해 제시된 분석법을 이용하였으며 전처리 과정은 다음과 같다.

① 분쇄된 시료 30 g에 추출용매(0.02N HCl :MeOH = 80 : 20) 100 ml를 넣고 8,000 RPM에서 5분간 균질화 시킨다.

② 브크너깔대기에 5C 여과지(ADVANTEC)와 여과 보조제 Celite 545를 깔고 추출용매 50 ml를 추가로 사용하여 호모게나이저 컵과 브크너깔대기를 씻고 150 ml로 정용한다.

Table 2. HPLC/FLD and HPLC/MSD condition for carbendazim analysis in korean lettuce

Column	Synergi 4 μm Fusion-RP 80, C18 (250 × 4.60 mm, 4 μm)		
Mobile Phase	A : MeOH, B : Water		
Flow rate	1.0 mL/min		
Inj. Vol.	20 μm		
FLD λ(nm).	Excitation : 285, Emission : 315		
Gradient	Time (min)	A (%)	B (%)
	0	50	50
	15	50	50
	16	100	0
	30	100	0
MSD Ionization mode	APES-Positive		
Drying gas flow	12 L/min		
Gas temperature	350°C		
Fragmentor voltage	190 V		
Molecular range for scan	50~240		
Quadrupole Temp.	100°C		

③ 1N NaOH를 사용하여 pH를 7.5로 맞추고 이 중 20 ml를 취하여 Extrelut-20 column에 넣고 20분간 방치한 후 150 ml CH_2Cl_2으로 용출한다.

④ 40°C 수욕상에서 감압 농축하고 최종 MeOH 2 ml로 부피를 맞춘 후 HPLC-FLD로 측정하고 HPLC 분석조건은 Table 2와 같다.

결과 및 고찰

잔류분석법의 회수율 및 검출한계

Benzimidazole계 농약인 Carbendazim, Benomyl, T.M은 최종적으로 Carbendazim으로 잔류하고 분석되므로 잔류분석법에 대한 회수율 측정에 Carbendazim을 사용하였다. 상추 중 잔류량분석방법에 대한 회수율을 측정하기 위해 무처리 상추에 Carbendazim을 각각 0.5 mg/kg, 1.0 mg/kg 첨가한 후 3회 반복하여 시료의 분석방법과 동일하게 실험하여 회수율을 측정하였다(Table 3).

측정 결과 각각의 농도에서 80%이상의 높은 회수율을 나타내었으며, 변이율도 2.04%, 3.13%로 우수한 재현성을 보여 실험방법 채택에 문제가 없는 것을 확인할 수 있었다.

Carbendazim의 검출한계는 0.003 mg/kg으로(Table 3), 농약잔류허용기준(MRL)의 1/1,667 농도까지도 충분히 검출할 수 있는 높은 감도를 나타내었다.

Benzimidazole계 농약의 특징

Benzimidazole은 Benomyl, Carbendazim, Thiabendazole을 포함하는 침투성 살균제의 모핵 화합물이다.

Benzimidazole은 3가지로 분류되는데 Carbamate, 비 Carbamate 및 처리 후에 Benzimidazole로 변환되는 Thiophanate계열이며 농약으로는 Benomyl, Carbendazim, T.M, Thiabendazole이 있다.

이 계열의 주된 이동 경로는 잎간의 이동보다는 translaminar인 것으로 보이며, 계면활성제가 없을 때 처리된 Benomyl의 5%만이 오이 잎의 adaxial 표면을 통해 침투되는 것으로 보고되었다[20].

1) Benomyl

Benomyl은 뿌리 흡수 후에 Carbendazim으로 가수분해되며, 그 형태로 식물체 내에서 이동된다.

여러 종류의 흰가루병(Erysiphales)을 방제하기 위해 엽면처리 되지만 엽면을 통한 흡수는 거의 일어나지 않으며 대부분 표면에 집적되어 보호제로 작용한다[20].

농약사용지침서에 의하면 Benzimidazole계 농약 중 Benomyl 만이 상추에 대해 안전사용기준이 정해져 있다[19].

2) Carbendazim

침투성 살균제로 식물체 내에서 butyl carbamoyl 치환기가 가수분해되어 Carbendazim이 생성되는데 이 화합물이 작용부위에서 실제로 활성을 보이는 물질로 여겨진다.

Carbendazim의 살균력이 Benomyl 보다 크지만 작용부위까지의 도달 능력이 떨어진다고 보고 되고 있다. Carbendazim은 Benomyl의 분해산물일 뿐만 아니라 그 자체로 살균제로 사용된다.

Panwar 등은 Carbendazim이 일정 한계 농도를 초과할 경우에는 오히려 농도가 증가함에 따라 살균제의 독성이 감소하는 이정곡선(bimodal curve)을 보인다고 보고 하였다[21].

또한 일차 분해산물로 살균력이 있으나 시간이 경과함에 따라 살균력이 없는 2-aminobenzimidazole로 변환된다[20].

3) Thiophanate-methyl

이 농약 또한 광범위한 활성을 갖는 살균제로 식물체 내에서 분해 및 분자 재배열을 거쳐 Carbendazim으로 변환되기 때문에 Benzimidazole계열에 포함시킨다.

Benomyl, Carbendazim 및 T.M은 생물학적 활성범위가 유사하나 Benomyl과 T.M은 뿌리 구성성분에 의해 강하게 흡착되어 불용성 살균제의 저장고 역할을 수행하며 증산류(transpiration stream)을 통해 활성성분의 형태로 서서히 방출되어 작용부위가 치사 농도로 유지되는 것으로 여겨진다[20].

시설재배 상추에서 재배기간 중 Benzimidazole계 농약의 잔류 특성

본 연구에서는 Benzimidazole계 농약 중 Carbendazim과 Benomyl 그리고 T.M의 잔류 특성에 대해서 조사 하였다.

위의 3종 농약을 각각 두 종류의 상추에 표준희석배수(물 20 l당 13 g의 비율)로 제조하여 살포하고 Benomyl과 T.M은 유도체화 과정을 거치지 않고 식물체 내에서 자연적으로 Carbendazim화 된 양만을 분석하여 그 결과를 Carbendazim

Table 3. Recovery and detection limit of the analytical method

Pesticides	Fortification (mg/kg)	Recovery ± RSD (%)[1]	Detection limit (mg/kg)
Carbendazim	0.5	80.3 ± 3.13	0.003
	1.0	81.4 ± 2.04	

[1] Mean values of triplicate samples with relative standard deviations.

을 살포하였을 때와 비교 분석 하였으며 경시적인 변화는 Fig. 3과 같다.

처리 농약들의 잔류량 감소 양상은 대체로 1차 감쇄반응의 양상을 나타내어 지수함수적으로 그 수준이 감소하였다. 따라서 시간의 경과에 따른 잔류량의 변화는 1차 반응으로 해석하여 회귀식을 구하고 생물학적 반감기(Biological half-life)를 산출하였다(Table 4).

세 종류의 농약 중 Benomyl이 치마상추 1.37일, 축면상추 1.70일로 가장 반감기가 짧았으며, Carbendazim은 치마상추 2.56일, 축면상추 3.41일, T.M은 치마상추 2.54일 축면상추 4.20일로 반감기가 상대적으로 길었다(Table 4).

Carbendazim의 경우 축면상추에서의 반감기 3.41일은 서[22]의 연구에서의 3.5일과 유사한 결과였다.

현재 식품의약품안전청에서 고시한 잔류농약 기준을 보면 상추의 경우 Carbendazim으로서 5.0 mg/kg으로 되어있다.

Fig. 3의 결과에 따르면 안전사용 기준 농도로 약제 처리 후 14일을 출하일로 가정할 경우 치마상추와 축면상추 모두 3종의 농약이 기준이하로 검출됨을 알 수 있었다.

초기 농도 또한 Carbendazim이 치마상추 49.7 mg/kg, 축면상추 24.9 mg/kg으로 Benomyl의 15.1 mg/kg, 11.0 mg/kg보다 3.3~2.3배 높게 검출되었고 T.M의 3.9 mg/kg, 2.5 mg/kg보다 12.7~10.0배 높게 검출됨을 알 수 있었다(Table 5). 약제의 살균효과가 Carbendazim에 의한다는 연구 보고에 따르면 약제의 효과는 Benomyl이나 T.M보다는 Carbendazim

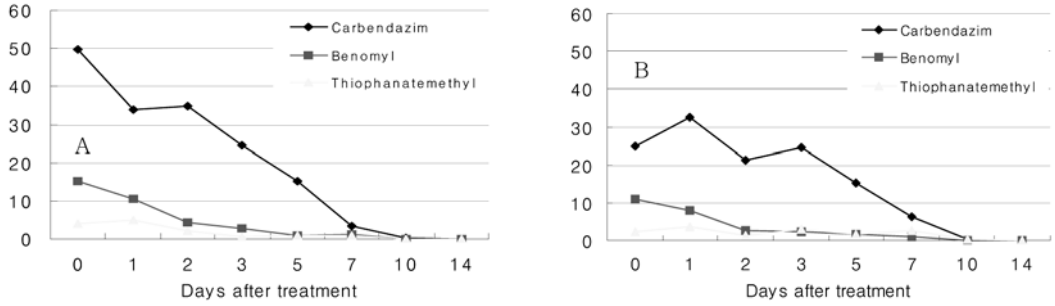


Fig. 3. Persistence of pesticides in Korean lettuce under greenhouse condition. A : Chima Lettuce, B : Chuckmeon Lettuce.

Table 4. Biological half-life of pesticides in Korean lettuce under greenhouse condition

Pesticides		Regression curve[1)]		Half-life (day)
		Equation	r^2	
Carbendazim	Chima Lettuce	$R = 209.2e^{-0.8302t}$	0.8813	2.56
	Chuckmeon Lettuce	$R = 59.344e^{-0.4565t}$	0.8921	3.41
Benomyl	Chima Lettuce	$R = 15.632e^{-0.5287t}$	0.9424	1.37
	Chuckmeon Lettuce	$R = 14.78e^{-0.5791t}$	0.9434	1.70
Thiophanate-methyl	Chima Lettuce	$R = 9.6234e^{-0.6288t}$	0.8634	2.54
	Chuckmeon Lettuce	$R = 6.1292e^{-0.3818t}$	0.7616	4.20

[1)] Based on first-order kinetics.

Table 5. Predicted time of pesticide residues below MRL in korean lettuce under greenhouse condition

Pesticides		Initial Concentration (mg/kg)	Days required under MRL (day)
Carbendazim	Chima Lettuce	49.73	4.5
	Chuckmeon Lettuce	24.94	5.4
Benomyl	Chima Lettuce	15.14	2.2
	Chuckmeon Lettuce	11.02	1.9
Thiophanate-methyl	Chima Lettuce	3.89	1.0
	Chuckmeon Lettuce	2.46	0.5

이 좋다고 할 수 있으나 이는 in vitro에서의 결과이고 앞서 언급한 바와 같이 실제 작용부위까지의 도달 능력은 떨어진다고 보고되고 있다[20]. Carbendazim의 경우 상추에서 잔류허용기준인 5.0 mg/kg이하로 내려가기까지 7일 이상의 기간이 필요한 반면 Benomyl은 2일, T.M은 처리 당일에도 기준 이하로 검출됨을 알 수 있었다(Fig. 3). 회귀식을 이용하여 재배기간 중 두 종류의 상추에 처리된 농약성분들의 잔류량이 잔류허용기준(MRL) 이하로 떨어지는 시점을 예측해 본 결과는 Table 5와 같다.

Benomyl 과 T.M은 1~100 mg/kg 수준에서 균에 대한 활성을 보이고 이 수준 내에서는 저농도인 경우에도 감수성 균의 발아관(germ tube) 신장을 억제시키고, 고농도의 경우에는 포자발아를 억제시킨다[20]. 따라서 기준 이하로 검출된다 하더라도 Benomyl 처리 7일 후 Carbendazim의 농도가 치마상추 1.2 mg/kg, 축면상추 1.0 mg/kg으로 나타났고, T.M 처리의 경우도 Carbendazim의 농도가 치마상추 0.8 mg/kg, 축면상추 2.5 mg/kg으로 나타났으므로 약효는 지속될 것으로 예상되었다.

상추의 품종에 따라 3종 농약의 잔류양상을 비교해 보면, 3종의 농약 모두 약제 처리 초기에는 치마상추에서보다 축면상추의 경우에 잔류량이 낮음을 볼 수 있었으나 약제 처리 3일 후부터 두 품종간의 농약 잔류량에 차이가 거의 없었다(Fig. 4).

이는 이 등[23]의 연구에서 보고하였듯이 약제 살포 초기 축면상추의 포기 당 무게가 치마상추 무게보다 무겁지만 약제 살포 14일 후 수확물의 증체량이 치마상추>축면상추의 순이라는 성장 특성에 기인한 것으로 사료되었다.

세 종류 농약에 대한 살포 후 14일까지의 상추 내 잔류양상을 살펴보면(Fig. 5), Benomyl의 기울기가 −0.87, −0.63, T.M은 −0.30, −0.21로 Carbendazim −3.49, −2.35보다 완만하게 감소하는 것으로 나타났다. 이는 Benomyl이나 T.M이 일차적으로 작물의 뿌리에 흡착된 후 서서히 물관을 통해 작용 부위로 이동되기 때문으로 여겨지며 약효의 지속성과 방제 효율 측면에서는 Carbendazim을 처리한 경우보다 더 좋을 것으로 사료되었다.

하지만 주 가식 부위가 잎인 상추의 경우 침투성 살균제인 Benzimidazole계 농약의 사용은 주의를 기울일 필요가 있다.

현재 농약 사용지침서에 의하면 Benzimidazole계 농약 중 1일 섭취허용량(ADI)이 높아(Table 1) 상대적으로 Carbendazim이나 T.M보다 안전하다고 여겨지는 Benomyl만이 상추에 대해 안전사용기준이 정해져 있으며, 수확 14일 전까지 사용하도록 권장하고 있다.

앞서 언급했듯이 Carbendazim 농도에 대해 일정 한계농도를 초과한 경우에는 오히려 농도가 증가함에 따라 살균제의 독성이 실제적으로 감소한다고 보고하였다. 따라서 생산자가 농산물을 생산할 때 안전사용기준이 설정된 농약을 사용하고 안전사용기준도 준수한다면 소비자에게 보다 안전하고 양질의 농산물을 공급할 수 있을 뿐 아니라 생산자의 입장에서 볼 때 적절한 농약의 사용으로 보다 효과적으로 병해를 방지할 수 있을 것으로 사료되었다.

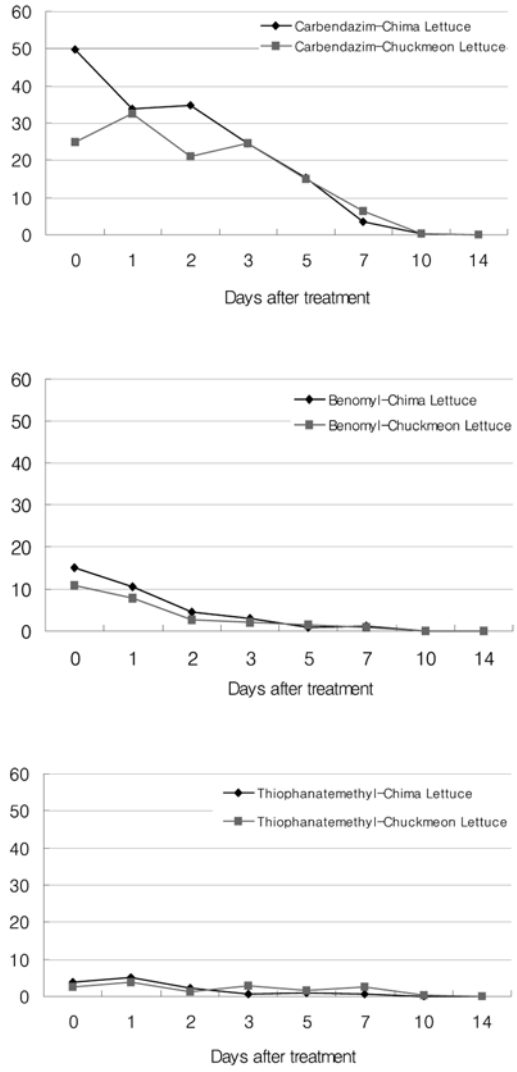


Fig. 4. Residue comparison of three pesticides in korean lettuce

결 론

Benzimidazole계 농약 중 Carbendazim, Benomyl, T.M의 시설재배 상추에서의 경시적 변화를 살펴본 결과는 다음과 같다.

1. 반감기는 Benomyl이 치마상추 1.37일, 축면상추 1.70일로 가장 짧았으며, Carbendazim 은 치마상추 2.56일, 축면상추 3.41일, T.M은 치마상추 2.54일 축면상추 4.20일로 비슷한 수준 이었다.

2. 안전사용 기준 농도로 약제처리 후 14일을 출하일로

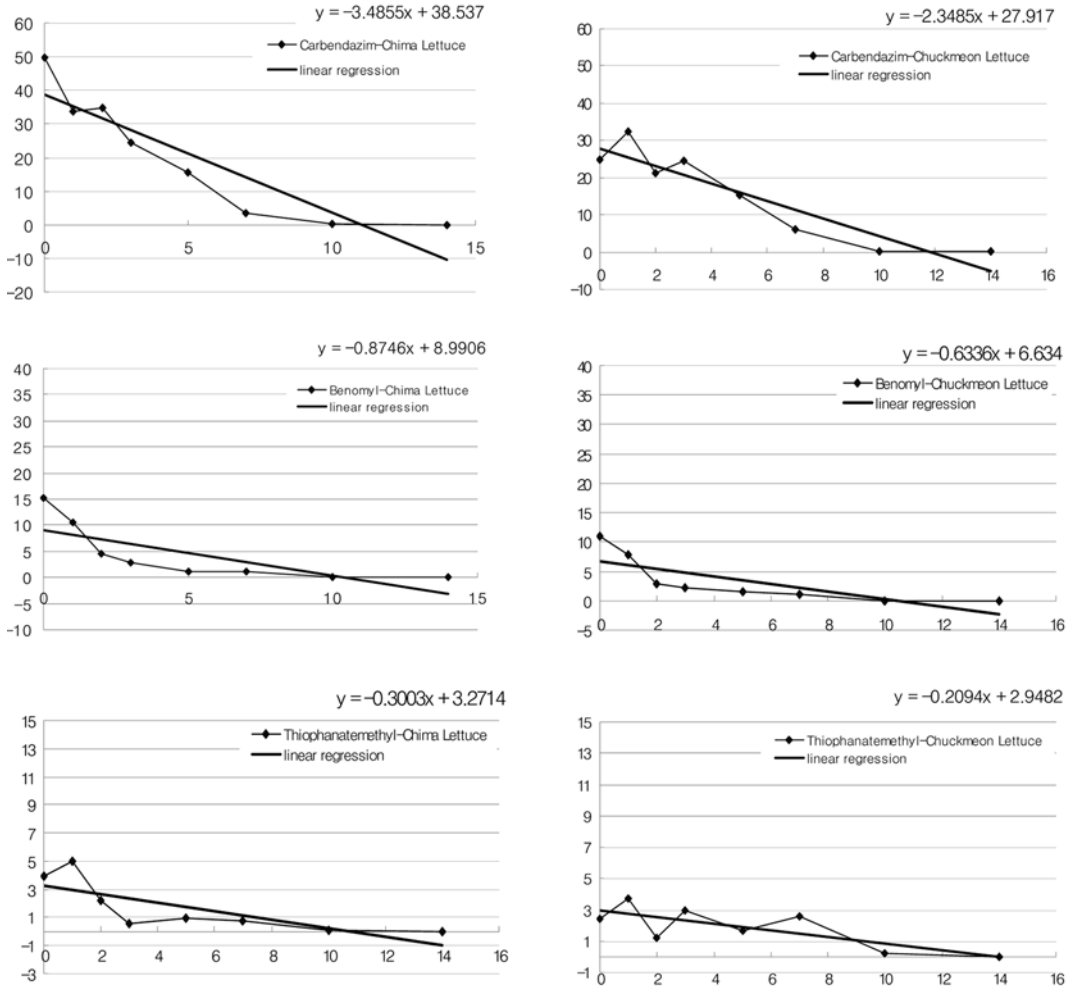


Fig. 5. Residual patterns of benzimidazole pesticides individually

가정 한다면 치마상추와 축면상추 모두 3종의 농약이 기준이하로 검출됨을 알 수 있었다.

3. 약제살포 당일의 농도는 Carbendazim이 치마상추에서 49.7 mg/kg, 축면상추 24.9 mg/kg으로 Benomyl의 15.1 mg/kg, 11.0 mg/kg보다 3.3~2.3배 높게 검출되었고 T.M 의 3.9 mg/kg, 2.5 mg/kg보다 12.7~10.0배 높게 검출되었다.

4. Carbendazim의 경우 상추에서 잔류허용기준인 5.0 mg/kg이하로 내려가기 까지 5일 이상의 기간이 소요된 반면 Benomyl은 2일이 소요되고, T.M은 처리 당일에도 기준 이하로 검출되었다.

5. 세 종류의 농약에 대한 살포 후 14일까지의 상추 내 잔류 양상을 살펴보면 Carbendazim의 기울기가 치마상추 –3.49, 축면상추 –2.35로 가장 크고, Benomyl은 –0.87, –0.63, T.M은 –0.30, –0.21로 나타나 Benomyl과 T.M이 Carbendazim에 비해 완만하게 감소하였다.

참고문헌

1. 농업과학원(2002) 농약의 안전성과 작물보호.
2. 농촌진흥청(2001) 농약 판매인 교육 교재.
3. Tomlin, C. D. S.(1997) The Pesticide manual, eleventh edition. British crop protection council.
4. 농약공업협회: 농약연보(2000).
5. Hayes, W. J. 1982. Pesticides studied in man. Williams & wilkins, Baltimore/London, 610-615.
6. Kallen, B., E. Robert and J. Harris. 1996. The descriptive epidemiology of anophthalmia and microphtahlmia. *Int. J. Epidemiol*. **25**, 1009-1016.
7. Hoekstra, E. J., M. Kiefer and A. Tepper. 1996. Monitoring of exposure to be benomyl in nursery workers. *J. Occup. Environ. Med*. **38**, 775-781.
8. Hess, R.A. and M. Nakai. 2000. Histopathology of the male reproductive system induced by the fungicide benomyl. *His-*

tol. *Histopathol*. **15**, 207-224.
9. Masaaki Nakai, R. A. Hess, B. J. Moore, R. F. Guttroff, L. F. Strader and R. E. Linder. 1992. Acute and Long-term Effects of a Single Dose of the Fungicide Carbendazim on the Male Reproductive System in the Rat. Journal of Andrology : **13(6)**, 507-518.
10. Lim J, Miller MG. 1997. The role of the benomyl metabolite carbendazim in benomyl-induced testicular Toxicity. Toxicol Appl Pharmacol **142(2)**, 401-10.
11. Zbozinek. 1984. Environmental transformation of DPA, SOPP, benomyl and TBZ Residue Rev. **92**, 113-155.
12. Who. 1993. Environmental Health Criteria 148: benomyl, World Health Organization, Geneva.
13. Clemons, Sisler HD. 1971. Localization of the site of action of a fungitoxic benomyl derivative. Pestic Biochem Physiol **1**, 32-43.
14. Hammerschlag, Sisler HD. 1973. benomyl and ethyl-2-benzimidazolecarbama-te(MBC): Biochemical, cytological and chemical aspects of toxicity to Ustilago maydis Saccharomyces cerevesiae. Pestic Biochem Physiol **3**, 42-54.
15. Davidse LC, Flach W. 1977. Differential binding of methyl benzimidazol-2-yl carbamate to fungal tubulin as a mechanism of resistance to this antimitotic agent in mutant strains of Aspergillus nidulans. J Cell Biol **72**, 174-193.
16. Attilio V, Giovanni V, Swizly A, Francesco D. S and Luca R.: Determination of carbendazim, thiabendazole and thiophanate-methyl in banana (Musa acuminata) samples imported to Italy. Food Chemistry, **87(3)** (2003).
17. 식품의약품안전청: 식품공전(별책), 제7일반시험법: 150-151(2005).
18. 식품의약품안전청: 식품의 농약 잔류허용기준: 63 (2007)
19. 농약공업협회: 농약사용지침서(2006).
20. 박창규 외: 농약의 생화학과 사용법. 도서출판 신일상사, pp. 423-435 (1993).
21. Panwar, R., Singh, R. S. and Singh, U. S. Pestic. Sci., 18, 29(1987).
22. 서인수. 상추재배에서 Chlorpyrifos 와 Carbendazim의 감소추이 연구. 전남대 농업개발대학원, pp. 27(2005).
23. 이희동, 임양빈, 권혜영, 김진배, 경기성, 김찬섭, 오병렬, 임건재, 김장억: 시설재배에서의 상추품종별 살포농약의 소실양상. 농약과학회지, **9(4)**, 354-358(2005).