

## 배추中 Metaldehyde의 殘留量 評價

李載英\* · 金晟文\*\* · 韓大成\*\*\*

# Evaluation of Metaldehyde Residues on Chinese Cabbage

Jae-Young Lee\* · Sung-Moon Kim\*\* · Dae-Sung Han\*\*\*

### Abstract

Metaldehyde Granule (6%) was sprayed 7, 15 and 30 days before harvest at the level of 0.3kg AI/10a to evaluate metaldehyde residues on the inner and outer part of chinese cabbage. Roots of chinese cabbage were also analyzed. Results were as follows :

1. The amount of free acetaldehyde in chinese cabbage was 0.02-0.18ppm.
2. It was shown that metaldehyde residues in the leaf and root of chinese cabbage increased as the number of treatment increased and treatment period decreased.
3. The metaldehyde residue range in the leaf was in the range of 0.11-1.4ppm
4. The difference of metaldehyde residue on the inner and outer part of chinese cabbage was in the range of 0.01-0.6ppm and the residue on inner parts was slightly higher than outer part.
5. The metaldehyde residue in the root was in the range of 0.04-0.63ppm.

### I. 서 론

배추(*Brassica pekinensis* RUPR.)는 우리나라에서 중요한 채소중의 하나로서, 1988년 우리나라의 총 채소재배면적 234,643ha중 배추의 재배면적은 49,263ha로 약 20%를 차지하며 생산량은 2,375,397 M/T에 이르고 있다.<sup>(10)</sup>

배추는 진딧물, 배추벌레, 배추자벌레등에 의하여 피해를 입지만 가을철에는 달팽이류에 의하여도 해를 받는다. 달팽이의 성충은 배추의 잎을 갉아 먹어 조그만 구멍을 내고 유충은 땅속에서 잔뿌리의

표피를 갉아먹어 초기생육을 저해시켜 상품가치를 저하시키는 것으로 알려져 있다.

여러작물에 피해를 주고 있는 달팽이류를 방제하는데 사용되는 약제를 molluscicide로 분류하는데, 그 종류는 MesuroI(methiocarb), Zectran(mexacarbate), Guthion(azinphosmethyl), Metaldehyde, Lance 그리고 Aluminum sulfate등이 있으며 이에 대한 방제실험이 여러 연구자들에 의하여 수행 되어진 바 있다.<sup>(4,7)</sup>

본 실험에 사용한 약제는 metaldehyde (2,4,6,8-tetramethyl- 1,3,5,7-tetraocane)로써 1936년 Ha-

\* 江原大學校 農科大學 農化學科 大學院

\*\* 江原大學校 農科大學 農化學 助教

\*\*\* 江原大學校 農科大學 農化學 教授

dden에 의해 달팽이의 유인제로서 연체동물에 독성을 발현 한다는 보고가 발표된 이래 여러종류의 채소와 과일의 해충을 방제하는 독이와 살포제로 세계각국에서 널리 사용되어지고 있다.<sup>(9)</sup>

이 metaldehyde가 연체동물의 체내에 흡수되면 탈수를 일으킬뿐만 아니라, 신경조직에 독성을 일으키고 운혈동물인 경우엔 열병, 초조감, 근육경련을 일으키기도 한다. 그리고 달팽이는 사람, 개, 고양이 그리고 가축의 폐와 간흡충의 매개체로서, 인체내에서 주혈흡충병과 간질병을 일으키는 매개숙주으로써 의학적으로 매우 중요하게 취급되고 있다<sup>(2)</sup>.

이 metaldehyde는 배추에 사용되는 molluscicide로서 아직까지 우리나라에는 이 약제에 대한 최대잔류허용량(MRL)이나 안전사용기준이 설정되어 있지 않아 본 실험은 이에 대한 자료를 얻고자 봄배추에 metaldehyde입제(6%)를 0.3kg AI/10a수준

으로 처리하여 배추잎(안쪽부분, 바깥부분)과 뿌리에 대한 잔류량을 검토한 바, 몇가지 결론을 얻었기에 보고하는 바이다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시료의 조제

배추시료는 시중에서 판매하고 있는 중앙종묘주식회사의 만추대조생종인 완전타원형(포두형: 재배일수 60~65일)종자로 재배한 것을 사용 하였다.

본 실험은 강원도 춘천시 우두동소재 강원도농촌진흥원 포장(규암통)을 임대받아 사용하였다. 실험에 사용한 토양의 이화학적 성질은 Table 1과 같다.

Table 1. Physico chemical properties of soil used

pH (1:5)	N (%)	O.M (%)	Av P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)	Ex. Cation(me/100g)			CEC (me/100g)	soil texture
				K	Ca	Mg		
6.2	0.74	2.1	590	1.16	0.37	0.15	10.34	SL

배추는 1989년 4월 20일, 우두동 소재 강원도농촌진흥원 포장에 파종하고, 5월 16일에 묘소질이 유사한 것을 골라 9개처리구에(무처리구포함) 3반복으로 정식하여 재배하였고, metaldehyde(6%입

제)는 0.3kg AI/10a 수준으로 Table 2와 같이 토양 표면에 처리 했으며, 7월 1일에 수확한 후 즉시 시험구별로 시료를 채취하여 보관하였다.

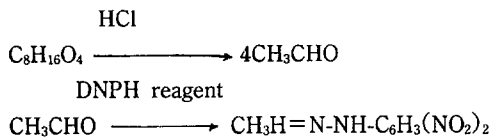
Table 2. The History of metaldehyde application

Sample no.	No. of application	Application days
Control	—	date of app.
1	1	5/25
2	2	5/25, 6/9
3	2	5/25, 6/1
4	2	5/25, 6/16
5	2	5/25, 6/24
6	3	5/25, 6/1, 6/24
7	3	5/25, 6/16, 6/24
8	4	5/25, 6/1, 6/16, 6/24

2. Metaldehyde에서 acetaldehyde DNPH로의 전환<sup>(5,9)</sup>

Metaldehyde 표준용액과 DNPH 시약(6N-HCl 100ml에 2, 4-dinitrophenylhydrazine 0.25g을 가함)을 등량으로 가하고 실온에서 약 20분 동안 자석교반기를 이용하여 두 층을 혼합했다.

이때 metaldehyde는 6N-HCl에 의해 가수분해되며 acetaldehyde로 변환되는데 7-10분에 완전히 가수분해되었으며, metaldehyde에서 acetaldehyde 2, 4-dinitrophenylhydrazone로 전환되는 과정은 다음과 같다.



Metaldehyde에서 acetaldehyde 2,4-DNPH로의 전환은 두단계로 이루어진다. 첫째는 산의 존재하에서 acetaldehyde로 변하고, 그 다음은 DNPH와 반응하여 acetaldehyde 2,4-DNPH로 변하게 된다.

3. 배추시료의 분석

식물체의 잔류분석은 배추잎을 inner part(배추 안쪽부분의 잎)와 outer part(배추의 바깥부분잎)로 구분하여 실시하였다.

잘게 썰은 배추시료 100g을 1ℓ, 삼각플라스크에 넣고 benzene 200ml를 가한 후 30분 동안 진탕추출하였다. 이 혼합물을 감압여과하여 분액여두에 옮기고, benzene층은 2%-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10ml로 2회 세척한후 이액 A는 free acetaldehyde 분석을 위해 보관했다. 다시 benzene층은 증류수 10ml로 씻고 수층(아래층)은 버렸다. 그리고 이 용액을 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>층을 통과시켜 환저플라스크에 받아 rotary evaporator (50°C)에서 5ml로 농축한후, 미리 40ml의 benzene으로 적신 glass wool과 10g의 florisil로 채운 chromatographic column에 조심스럽게 옮긴후 5%-eluting solvent(1ℓ Benzene에 tetrahydrofuran 50ml를 가하여 만듦)를 이용하여 용출시키고, 이 용액을 환저플라스크에 받아서 15ml로 농축시켰다.

위 농축액 15ml에 DNPH시약 15ml를 가하여 자석교반기에서 20분간 혼합한 후, 250ml 분액여두

B에 옮겼다. 아래층은 다른 분액여두C에 옮기고 benzene 10ml를 가하여 추출했다. 아래층은 버리고 benzene층은 분액여두B에 합했다. 그리고 이 용액은 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>층을 통과시키 후 5ml로 농축시켜 G.C로 정량했다.

그리고 작물체내의 acetaldehyde분석은 위의 A 용액에 DNPH 시약 20ml를 가한후 2시간 동안 방치시키고 benzene으로 10ml씩 두번 연속 추출한 다음, 이를 5ml로 농축하고 G.C로 분석했다.

G.C분석은 Shimadzu사 Model GC-9A로, Detector는 FID를 사용하였고, 분석조건은 column OV-17 (5%), Chromosorb Q(60-80mesh)를 충전한 glass column[60cm×22mm(id)]을 사용하였다. column, detector, injection port의 온도는 각각 260°C, 300°C, 300°C이었으며 He, H<sub>2</sub>, Air의 유속은 50ml/min, 0.5 kg/cm<sup>2</sup>, 0.5kg/cm<sup>2</sup>이었다.

Metaldehyde의 잔류량은 peak area를 기준으로 작성한 검량곡선에 따라 정량하였다.

III. 결과 및 고찰

Metaldehyde의 두 처리농도(10.15ppm)에서의 회수율은 97-98%였으며 잔류분석시 회수율보정은 하지 않았다.

배추내에서 이미 존재하고 있는 free acetaldehyde를 제거하기 위해서 2%-sodium metabisulfite로 추출하여 잔류량의 실제값을 측정하였다.

배추속의 존재하고있는 free acetaldehyde의 양은 0.02-0.18ppm 수준으로 검출되었다. Selim 등<sup>(9)</sup>은 딸기에서의 free acetaldehyde의 양은 0.03ppm 수준이었다고 보고한 바가 있다.

배추에 잔류하는 metaldehyde의 양은 Table 3과 같다.

Table 3에서 보는 바와 같이 작물체내의 metaldehyde의 잔류량은 처리구에 따라 다소의 차이는 보이나 FAO/WHO의 최대잔류허용량(MRL, 1ppm)에는 4회 처리구(sample no. 8)만이 MRL을 초과 하였고 다른 처리구에서는 FAO/WHO의 MRL보다 낮은 수준이었다.

Metaldehyde 처리횟수에 따른 잔류량은 대체로 사용횟수가 많을수록, 수확전 처리일수가 짧을수록 많은 것으로 나타났으나, 이는 오등<sup>(10)</sup>이 수도체에 chlorphiphos-methyl를 살포하여 실험한 결과와도

Table 3. Metaldehyde residues of chinese cabbage

Sample no.	No. of application	Preharvest interval (days)	Leaf			Root
			Inner part	Outer part	Ave. residue	
Control	—	—	ND	ND	ND	ND
1	1	37	0.14	0.08	0.11	0.04
2	2	23-37	0.24	0.14	0.19	0.08
3	2	30-37	0.24	0.25	0.25	0.14
4	2	15-37	0.26	0.25	0.25	0.18
5	2	7-37	0.39	0.31	0.35	0.25
6	3	7-30-37	0.48	0.31	0.40	0.27
7	3	7-15-37	0.70	0.73	0.72	0.48
8	4	7-15-30-37	1.70	1.10	1.40	0.63

ND : non detected

같았다.

잎에의 이행은 처리횟수가 많을수록 증가하는 경향을 보였는데, 2회 처리했을시 잔류량에 큰 차이는 볼 수 없었다. 그러나 수확전 처리일수가 짧아질수록 다소 잔류량이 증가함을 볼 수 있었다. 3회 처리시 두 처리구는 앞서의 예와같이 수확전 처리일수가 짧을수록 증가함을 보였으며, 4회 처리시는 2회 또는 3회 처리시 보다는 잔류량에 큰 차이를 볼 수 있었다. 그리고 배추잎의 안쪽부분과 바깥쪽부분의 잔류량을 살펴보면, 바깥쪽 부분보다 안쪽부분에서 0.01-0.6ppm 정도로 잔류량이 많음을 볼 수 있었는데 그 차이는 현저하지 않았다. 안쪽 부분이 바깥쪽부분보다 잔류량이 다소 많은 것은, 성장하고 있는 어린잎에서 농약의 흡수가 최대로 일어난다는 Bennett등<sup>(1)</sup>의 콩, 사과, 국화에 대한 실험결과와 일치하고 있다. 뿌리에의 이행은 잎과 마찬가지로 처리횟수가 증가할수록, 수확전 처리일수가 짧아질수록 잔류량도 증가하는 경향을 보였는데 그 양은 잎보다 낮은 수준이었다. 이 경향은 한<sup>(12)</sup>이 행한 담배 및 Hop의 실험, King등<sup>(8)</sup>이 Alfa-lfa등에 행한 실험에서 뿌리(특히 근권부위)의 잔류량이 줄거나 잎의 잔류량보다 많다는 사실과는 상이한 경향을 보여주고 있다.

Figure 1은 metaldehyde가 뿌리와 잎으로 이행한 결과를 나타낸 것이다.

Figure 1에 의하면, 토양에 처리한 metaldehyde가 뿌리 보다는 잎에 더 많이 이행하였음을 보여주는

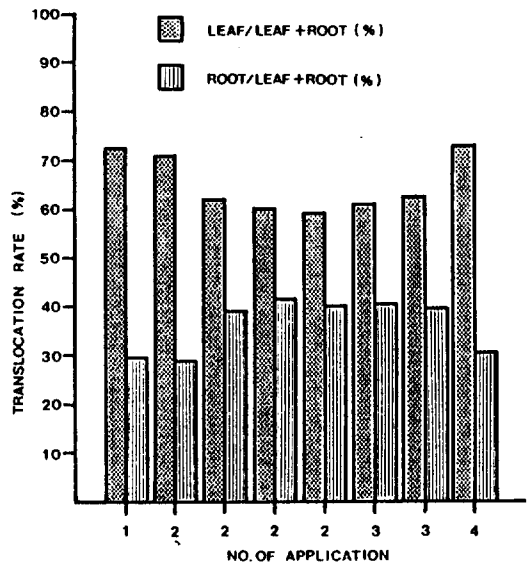


Figure 1. Translocation rate of metaldehyde in chinese cabbage leaves and roots.

데, 처리횟수에 따른 metaldehyde의 잔류량을 고찰해 보면 약제를 2회 처리 했을때, 수확전 처리일수가 짧을수록 잎으로 이행된 metaldehyde의 잔류량이 감소되는 것은 입제로 토양에 처리했기 때문에 이 약제가 서서히 토양속으로 침투되어 잎까지 이행되는데 시일이 걸린 것으로 생각되며, 3회 또는 4회 처리했을때 잎에 잔류량이 다소 증가하는 경

향을 보이는 것은 약제 처리횟수의 증가에 따라 사용약제의 절대량이 처리횟수가 적은 것보다는 많이 잔존하게 되고 또 이행하는 절대시간도 긴 것에서 오는 결과라고 추정된다. 또한 metaldehyde의 뿌리로의 이행은 약제 처리후 강우로 인하여 입제의 제제형태가 와해되어 metaldehyde성분의 뿌리로의 이행이 용이하게 된것으로 추정되고, 수확전 처리일수가 짧아 질수록 증가함을 보였으나(sample no. 1-5) 4회 처리에서의 감소현상은 거의 수확기에 가까운 노화작물의 생육상태, 이행속도의 저하, 그리고 기후가 식물체내 농약 잔류에 미치는 영향에 기인한 것으로 추정된다.

Iwata등<sup>6)</sup>은 입제와 살포제로 처리하여 실험한바 있는데 감귤나무에 metaldehyde입제(7.5%)를 처리했을때 3일후 껍질에서는 meldehyde의 잔류량이 0.02ppm 이었으며, 10일후 껍질과 과육에서는 0.01ppm의 metaldehyde가 잔류되었음을 보고한 바 있는데, 본 실험의 결과와 비교해 볼때 공시식물의 종류가 다른 이유도 있겠으나 약제 처리후 37일후(sample no. 1)의 배추시료에서도 0.11ppm의 잔류량이 검출된 것은, 흡수 이행측면에서 배추가 감귤에 비하여 왕성함을 보여준 것이다.

Kimura등<sup>7)</sup>은 41b/acre 수준으로 콩, 옥수수, 딸기에 3-7회 살포하여 30일후 이에 대한 잔류량을 분석한 바 0.1-0.6ppm의 잔류량을 보였는데 처리량으로 비교해 볼 때, 본 실험에서의 처리량이 적었음에도 불구하고 metaldehyde가 배추에 많이 이행된 것은 콩, 옥수수, 딸기에 비해 배추가 흡수 이행능이 큰 것으로 추정되었다.

본 실험결과에 따르면 metaldehyde의 배추에 대한 잔류수준은 FAO/WHO의 최대잔류허용량(MRL, 1ppm)에는 미달 하였다. 이 결과는 아직 우리나라에 설정되어 있지않은 잔류허용량과 농약안전 사용기준을 설정하는 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

#### IV. 적 요

달팽이류등 연체동물을 방제하기 위하여 배추에 사용한 metaldehyde 입제(6%)를 0.3kg AI/10a 수준으로 처리한 후 잎과 뿌리에 이행한 metaldehyde의 잔류량을 측정하였다.

처리는 관행, 수확전 7, 15, 30일로 하였다. 잎은 안쪽부분과 바깥쪽부분으로 나누어 분석 하였으며

뿌리에 대한 잔류량도 아울러 실시 하였다.

본 실험에서 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 배추내에 존재하고 있는 free acetaldehyde의 양은 0.04-0.18ppm 이었다.
2. 배추잎과 뿌리에 대한 metaldehyde의 잔류량은 처리횟수가 증가할 수록 그리고 수확전 처리일수가 짧을 수록 증가함을 보여 주었다.
3. 잎에서의 metaldehyde 잔류범위는 0.11-1.4ppm 이었다.
4. 배추잎을 두부분으로 나누어서 분석한 결과, 바깥쪽부분(outer part) 보다는 안쪽부분(inner part)에서 0.01-0.6ppm 정도로 잔류량이 다소 많았다.
5. 뿌리의 metaldehyde 잔류범위는 0.04-0.63ppm 이었으며, 잎에 비해서는 낮은 경향이였다.

#### V. 참고문헌

1. Bennets, S. H., W. D. E. Thomas, Absorption, translocation, and breakdown of Schradan applied to leaves using phosphorus-32 labelled material. II. Evaporation and absorption, Ann. Appl. Biol., 484(41), 1954.
2. Cremlyn, R., Pesticides : Preparation & mode of action, 191-193, 1973.
3. Finlayson, D. G., & H. R. MacCarthy, The movement and persistence of insecticides in plant tissue, Residue Riview, (9), 114-152, 1965.
4. Glen, D. M., & I. A. Orsman, Comparison of molluscicides based on Metaldehyde, Methiocarb or Alumina sulfate, Crop, prot., 5(6), 371-375, 1986.
5. Griffiths, C. J., The determination of Metaldehyde in biological material by head-space gas chromatography, Journal of chromatography, 295, 240-247., 1984.
6. Iwata, Y., G. E. Carman, T. M. Dinoff, & F. A. Gunther, Metaldehyde residues on and in citrus fruits after a soil broadcast of a granular formulation and after a spray application to citrus trees, 30, 606-608, 1982.
7. Kimura, Y., & V. L. Miller, A modified analytical method for microgram amounts of Metaldehyde

- in plant material, J. Agr. and Food Chem., 12(3), 1963.
8. King, R. L., N. N. Clark, & R. W. Hemken, Distribution, movement and persistence of Heptachlor and its epoxide in alfalfa plants and soil, J. Agr. Food Chem., 14(1), 62, 1966.
  9. Selim, S., & J. N. Seiber, Gas chromatographic method for analysis of Metaldehyde in crop tissue, J. Agr. and Food Chem., 12(3), 1964.
  10. 농림수산부, 작물통제, 농림수산부, 1988.
  11. 오병열, 김영구, 박영선, 농약의 제형이 수도 체중 잔류량에 미치는 영향, 한국환경농학회지, 3(2), 89-92, 1984.
  12. 한대성, Heptachlor에 의한 호프식물의 약해에 관한 연구, 서울대 박사학위논문, 1988.