

EBDC계 살균제 mancozeb와 metiram의 ETU 전환특성

장미라* · 황광호 · 이은순 · 김은희 · 육동현 · 김정현 · 박석기

서울시보건환경연구원 강남농수산물검사소

(2010년 2월 17일 접수, 2010년 3월 19일 수리)

Characteristics on the Conversion of EBDCs Fungicides to ETU for Mancozeb and Metiram

Mi Ra Jang*, Kwang Ho Hwang, Eun Soon Lee, Eun Hee Kim, Dong Hyun Yuk, Jung Hun Kim and Seog Gee Park

Gangnam Agro-marine Products Inspection Center, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Seoul, 138-701, Korea

Abstract

This study was conducted to investigate the characteristics of conversion and residue for two EBDCs fungicides (mancozeb and metiram) and their metabolite, ethylenethiourea (ETU) under laboratory conditions. The sampling on the pesticides was done at 0, 1, 2, 5, 7, 9, 12, 15, 19, 22 and 26 days. The amounts of their residues and ETU were analyzed with an HPLC-DAD. The average recoveries were 86.9 ± 4.3 and $90.2\pm8.0\%$ for mancozeb, 85.2 ± 2.4 and $98.6\pm1.6\%$ for metiram, and 64.1 ± 3.4 and $80.0\pm4.6\%$ for ETU. The half-lives of mancozeb and metiram were 7.5 and 27.8 day, respectively. The conversion rates of mancozeb and metiram to ETU ranged from 4.7 to 67.2% and from 7.5 to 34.6%, respectively. These results may be different under the real environmental conditions. Therefore, following many studies are recommended to make the criteria for applying the use and safety for mancozeb and metiram.

Key words Mancozeb, Metiram, Ethylenethiourea, Half-life

서 론

Dithiocarbamate계 농약은 화학구조에 따라 dialkyl dithiocarbamate, ethylene bis dithiocarbamate(EBDC), propylene bis dithiocarbamate 등 3가지 그룹으로 구분된다. 이 중에서 EBDC계는 1943년 Gold-Worthy에 의해 살균력이 발견된 이래 1943년 Rohm & Haas사의 zineb, 1950년 DuPont사의 maneb, 1961년 Rohm & Haas사의 mancozeb 등이 개발되었다. 이들 제품들은 미국, 영국, 프랑스, 일본 등 세계 50여 개국에서 사과, 토마토, 양파 등을 비롯한 70여종 이상의 작물병해 방제에 사용되고 있다(정과 박, 1990; Hab-

ball, 1990).

Dithiocarbamate계 농약은 모두 8종이며 우리나라에서는 mancozeb, metiram, propineb, thiram 등 4종만 사용되고 있으며, 이 중 EBDC계 살균제로는 mancozeb, metiram 제품이 유통되고 있다. EBDC계 살균제는 동식물체 및 자연환경 중에서 여러 가지 물질로 분해되는데, 분해대사산물 중의 하나인 ethylenethiourea(ETU)는 유기유황계 살균제의 한 부류인 EBDC계 살균제의 제품 중 불순물이나 화학 및 생화학적 분해대사산물로 존재하는 화합물이다. ETU를 쥐나 생쥐와 같은 실험동물에 장기간 연속 투여할 경우 갑상선 및 간에 종양을 유발한다는 실험적 결과가 보고된(WHO, 1988) 이래 이 화합물은 발암가능물질로서 인식되어 왔다. ETU의 독성학적 특성을 보면 쥐에 대한 급성경구독성(LD_{50})이 900-

*연락처자 : Tel. +82-2-3401-6291, Fax. +82-2-3401-6742
E-mail: jangmr@seoul.go.kr

1,833 mg/kg으로 보통 독성에 속하며, EBDC계 살균제 중 함유량이 5% 미만이므로 EBDC계 농약의 취급 및 살포 작업시 ETU에 의한 급성적 위해유발 가능성은 거의 없는 것으로 알려져 있다. ETU는 독성학적으로 만성독성이 주요 관심 대상이며, 암유발 가능성 때문에 농산물 중 ETU 잔류량 조사의 필요성이 강조되고 있다. 또한 dithiocarbamate계 농약의 분석방법에 대한 연구 대상 물질이 되고 있다.

ETU의 만성독성을 고려하여 1993년 FAO/WHO 식품규격위원회에서 설정한 ETU의 인간에 대한 일일섭취량(ADI)은 0.004 mg/kg·bw/day이다. EBDC계 살균제는 그 성분이 작물체의 조직내부까지 흡수되는 침투이행성 약제가 아니라 작물표면에 부착되어 살균효과를 나타낸 후 일정기간이 지나면 분해된다. 따라서 EBDC계 살균제가 분해될 때 생성되는 ETU 역시 물에 잘 녹을 뿐만 아니라 빛에 쉽게 분해되는 성질을 가지고 있으므로 물로 씻거나 껌질을 벗겨 섭취하면 잔류량은 매우 적어지고 검출빈도도 낮아진다(Nash와 Beall, 1980; Ankumah와 Marshall, 1984; Kobayash 등, 1992). 비록 ETU 생성율이 낮고 그 잔류기간이 짧다고 알려져 있으나 EBDC계 살균제가 국내에서 다양 사용되는 성분이므로(한국작물보호협회, 2009) 국내 농산물 중 EBDC계 살균제와 ETU의 잔류량 조사 및 ETU로의 전환율에 대한 조사가 필요할 것으로 생각된다.

본 연구는 EBDC계 살균제 중 국내에서 사용하고 있는 mancozeb와 metiram을 사용하여 이들의 반감기 및 분해대사 산물인 ETU로의 전환특성을 조사 평가하기 위하여 수행되었다.

재료 및 방법

재료

시중 판매 농약인 만코지(mancozeb 75%, (주)동방아그

로)와 포리람(metiram 55%, (주)성보화학)을 사용하였다.

시약 및 장비

EBDC계 살균제의 표준품인 mancozeb(72.0%), metiram(86.0%)과 그 분해대사산물인 ETU 표준품(98.5%)은 Dr. Ehrenstorfer GmbH(Augsburg, Germany)의 제품을 사용하였으며, 이들의 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. L-Cysteine-HCl, tetrabutylammonium hydrogen sulfate, EDTA 등은 Sigma(St. Louis, MO, USA), methyl iodide는 Yakuri pure chemicals(Kyoto, Japan), HCl, NaOH, H₂SO₄, NaCl 등은 Junsei(Tokyo, Japan), sodium sulfate는 Kanto(Tokyo, Japan), potassium fluoride는 Wako(Osaka, Japan), dichloromethane, hexane, 1,2-propandiol, acetonitrile, methanol은 J.T.Baker(Phillipsburg, NJ, USA)의 잔류농약 분석용 시약을 사용하였다. 여과용 filter는 E&K filter(USA)와 Nylon syringe filter(13 mm, 0.2 μm, Whatman Co. Brentford, UK)를 사용하였다. 시료 전처리에는 진탕농축기(Jisico, Korea), sonicator(Branson 8510R-DTH, USA)를 사용하였고, 분석은 diode array detector(G1315B)가 부착된 HPLC 1100series (Agilent, USA)를 이용하였다.

표준용액의 조제

EBDC계 살균제 표준품은 검체 추출용매(0.25M EDTA가 함유된 0.45M NaOH 수용액 100 mL에 L-Cysteine-HCl 0.5 g이 침가된 용액)로 완전히 용해시킨 후 2M HCl을 사용하여 pH 7.0으로 조절하여 약 100 mg/kg농도로 조제한 후, 다시 pH 7.0으로 조절된 추출 용매로 적정농도로 희석하여 사용하였다(식품의약품안전청, 2008). ETU 표준품은 증류수에 녹여 약 100 mg/kg농도로 표준원액을 조제하였으며 분석시

Table 1. Physico-chemical properties of EBDCs fungicides and ETU

Compound	Structure	Mol. wt	Kow	Solubility	M.P
Mancozeb		271.2	logP=0.26	In water 6.2 ppm (pH 7.5, 25°C). Insoluble in most organic solvents ; dissolves in solutions of powerful chelating agents but cannot be recovered from them	172°C
Metiram		(1088.7)x	logP=0.3	Practically insoluble in water. Soluble in pyridine (with decomposition). Practically insoluble in organic solvents	156°C
ETU		102.16	-	20 g/L (30°C) in water. Practically soluble in polar organic solvent. Insoluble in nonpolar organic solvents.	203-204°C

적정농도로 희석하여 표준용액으로 사용하였다(최 등, 2003).

시험방법

실험용액은 상품에 표시된 사용법으로 희석하여 조제하였다(Table 2). 작물에 기준량 살포를 고려하여 다시 10배 희석하여 시험관에 20 mL씩 분취한 후 실험실에서 상온으로 보관하면서 0, 1, 2, 5, 7, 9, 12, 15, 19, 22, 26일 경과 후에 각각 3개의 시험관을 취하여 EBDC계 살균제 및 분해대사산물인 ETU에 대한 분석을 실시하였다.

EBDC계 살균제 분석

식품공전의 디메칠디치오카바메이트, 에틸렌비스디치오카바메이트 및 프로피네브 시험법(식품의약품안전청, 2008)에 따라 시료 20 mL를 마개가 있는 플라스크에 넣고, 0.25M EDTA가 함유된 0.45M NaOH 수용액 80 mL에 L-cystein-HCl 0.5 g을 첨가하여 10분간 흔들어 추출하였다. 이 용액을 여과하고 삼각플라스크와 잔사를 위 추출액으로 수 회 씻어 여액과 합쳤다. 여기에 0.41M tetrabutyl ammonium hydrogen sulfate 수용액 5 mL와 NaCl 10 g을 넣어 잘 흔들어 섞은 후, 2M HCl을 사용하여 pH 7.0 수준으로 조절하여 분액깔대기에 옮겼다.

유도체화과정은 분액깔대기에 옮긴 추출액에 0.05M methyl iodide가 함유되어 있는 dichloromethane 및 hexane의 혼합액(1:1) 30 mL를 넣고 5분간 심하게 흔들어 섞어 방치한 후, 물층(아래층)은 다른 분액깔대기에 옮겨 0.05M methyl iodide가 함유되어 있는 dichloromethane 및 hexane 혼합액(1:1) 10 mL를 넣고 위와 같이 반복하여 유기용매층(위층)을 앞의 분액깔대기와 합쳤다. 무수황산 나트륨으로 추출액을 탈수하여 약 30분간 실온에서 방치한 후 20% 1,2-propanediol이 함유된 dichloromethane 5 mL를 넣고 30°C 이하의 수욕槽에서 감압하에 1,2-propanediol을 제외한 용매를 모두 날려보냈다. 잔류물은 methanol로 정용한 후 0.2 μm Nylon syringe filter로 여과하여 20 μL를 HPLC에 주입하여 분석하였다(Table 3).

ETU 분석

시료 20 mL에 75% methanol 200 mL를 가하여 초음파추출기에서 5분간 추출한 후 여과하였다. 250 mL의 가지형 플라스크에 여액 20 mL와 methanol 50 mL를 넣고 혼합한 후 50°C의 수욕槽에서 감압하에 약 5 mL까지 농축하였다. 농축액 5 mL를 500 mL의 분액깔대기에 옮기고 남은 용기는 증류수 10 mL씩 2회 세척하여 앞의 농축액에 합하였다. 농축액에 potassium fluoride 10 g을 가하여 잘 녹인 다음, dichloromethane 100 mL와 50 mL로 각각 2회 추출하였다. Dichloromethane 추출액은 약 10 g의 무수황산나트륨을 가하여 탈수한 다음, 50°C의 수욕槽에서 감압하에 dichloromethane을 모두 날려 보낸 후, 잔류물은 증류수 5 mL를 가하여 완전히 용해시킨 다음, 0.2 μm Nylon syringe filter로 여과하여 20 μL를 HPLC에 주입하여 분석하였다(Table 4).

회수율측정

EBDC계 살균제인 mancozeb, metiram에 대한 정량회수율을 측정하기 위해 mancozeb는 표준품 농도가 각각 1.0, 5.2 mg/kg, metiram은 각각 1.1, 5.4 mg/kg^o] 되도록 첨가한 후 각 농도에 따라 3반복으로 공시험과 함께 정량회수율 시험을 하였다. ETU는 농도가 각각 1.2, 6.0 mg/kg 되도록 첨가한 후, 최 등(2003)의 시험방법에 따라 시험하여 정량회수율을 측정하였다.

Table 2. Information of commercial products

Item	Active Ingredient	Content (%)	g/20L water	Safety period (before harvest)
만코지	mancozeb	75	33	5-45 days
포리람	metiram	55	40	7-30 days

Table 3. Analytical conditions of HPLC-DAD for EBDCs fungicides

Detector : Agilent HPLC-DAD(1100 series)
Column : ZORBAX Eclipse XDB-C ₁₈ 5.0 μm, 4.6×150 mm
Wavelength : 272 nm
Injection vol. : 20 μL
Flow rate : 1.0 mL/min
Mobile Phase : A(12% Methanol), B(100% Acetonitrile)
A:B=90:10(0 min) → A:B=70:30(5 min)
→ A:B=50:50(15 min) → A:B=90:10(20 min)

Table 4. Analytical conditions of HPLC-DAD for ETU

Detector : Agilent HPLC-DAD(1100 series)
Column : ZORBAX Eclipse XDB-C ₁₈ 5.0 μm, 4.6×150 mm
Wavelength : 254 nm
Injection vol. : 20 μL
Flow rate : 0.7 mL/min
Mobile Phase : 5% Methanol

결과 및 고찰

분석법의 회수율

EBDC계 살균제인 mancozeb, metiram과 그 분해산물인 ETU에 대한 정량회수율은 각각 86.9-90.2, 85.2-98.6 및 64.1-80.0% 범위를 나타내었다(Table 5). Mancozeb, metiram

및 ETU 표준검량선의 상관계수(r^2) 값은 모두 0.999이상으로서 정량분석을 위한 양호한 직선성을 나타내었으며, 표준물질의 크로마토그램과 스펙트럼은 Fig. 1과 같다.

EBDC계 살균제의 분해 및 ETU 전환특성

EBDC계 살균제 중 mancozeb, metiram의 분해특성에 대해 조사하였다. 시험농약에 대해 분석한 경시적인 변화와 그 분해대사 산물인 ETU의 생성율을 조사한 결과는 Fig. 2(a)(b)에 나타냈으며, ETU로의 전환되는 정도를 조사한 결과는 Table 6과 같다. Mancozeb를 표준 방법으로 조제한 초기 농도는 69.8 mg/kg이었으며 26일 후에는 11.0 mg/kg 수준까지 감소하여 최초량의 약 84%까지 감소됨을 확인할 수 있었다. 이는 유 등(2008) 연구의 20일째 최초량의 86.9%까지 감소되었다는 결과와 비슷하였다. Mancozeb의 분해산물인

Table 5. Recoveries of EBDCs fungicides and ETU

Compound	Fortification (mg/kg)	Recovery \pm SD (%)
Mancozeb	1.0	86.9 \pm 4.3
	5.2	90.2 \pm 8.0
Metiram	1.1	85.2 \pm 2.4
	5.4	98.6 \pm 1.6
ETU	1.2	64.1 \pm 3.4
	6.0	80.0 \pm 4.6

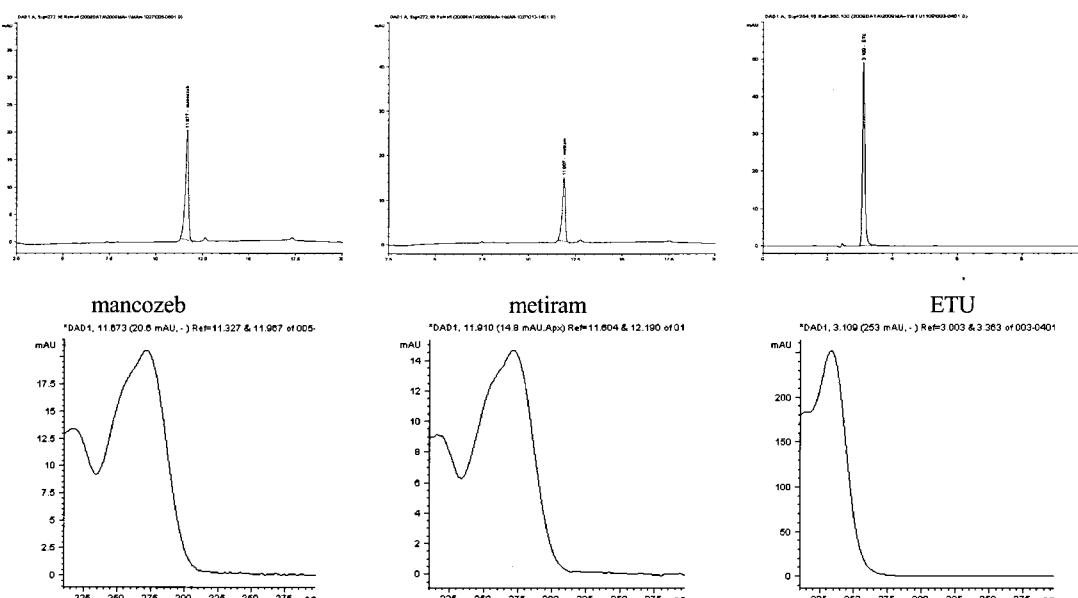


Fig. 1. HPLC Chromatograms and UV spectrum of EBDCs fungicides and ETU.

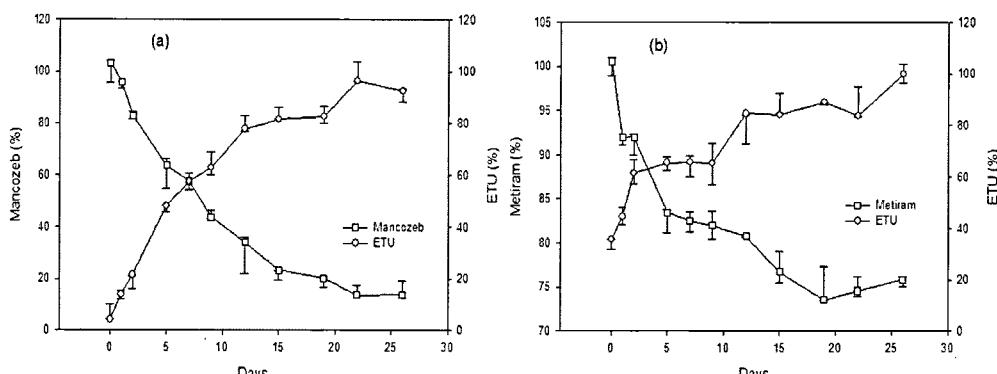


Fig. 2. Dissipation curve for mancozeb and formation curve for ETU (a); for metiram and ETU (b).

Table 6. Conversion rates of EBDCs fungicides to ETU

Pesticides	Conversion rate ^{a)} (%)										
	Days										
	0	1	2	5	7	9	12	15	19	22	26
Mancozeb	4.69	9.20	12.41	31.42	38.63	43.89	53.76	56.35	56.06	67.16	60.91
Metiram	7.52	16.36	22.77	23.88	23.57	23.82	28.80	32.52	32.44	32.73	34.63

^{a)} Conversion rate was calculated as division of residue of ETU into residue of EBDCs Fungicides and correction coefficient* was multiplied.

* Correction coefficient(2.655)= molecular weight of mancozeb / molecular weight of ETU

* Correction coefficient(10.657)= molecular weight of metiram / molecular weight of ETU

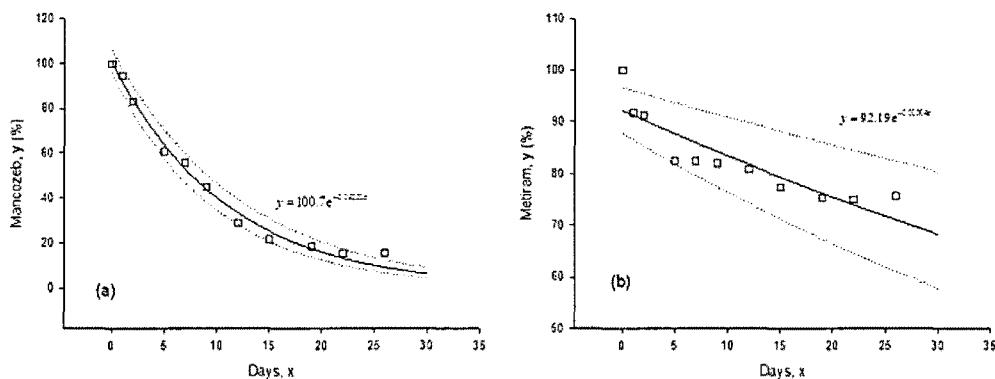


Fig. 3. Estimation of the first-order regression curve for mancozeb (a) and metiram (b).

Table 7. Regression equations and half-lives of EBDCs fungicides

Pesticides	Regression curve ^{a)}		Half-life (day)
	Equation	r^2	
Mancozeb	$y = 100.7e^{-0.09221x}$	0.9894	7.52
Metiram	$y = 91.87e^{-0.02494x}$	0.8684	27.79

^{a)} Based on first-order kinetics

ETU 농도는 22일에 17.6 mg/kg로 최고치에 도달하였으며 67% 전환율을 나타내었고 그 이후는 감소함을 확인하였다. 이는 Hanumantharaju와 Awasthi(2004)의 연구결과인 mancozeb를 토양에 처리하였을 때 ETU의 생성이 30일까지 증가한 후 그 이후에 감소했다는 연구 결과와 비슷하였지만, 이(2000)의 연구결과인 10%미만보다 매우 높게 나타났다. 이것은 이(2000)의 연구에서는 오이와 같은 작물 재배시 농약의 순수분해보다는 작물의 증체량에 따른 희석효과의 역할이 ETU의 전환율 감소에 영향을 미쳤을 것으로 생각되며, 이는 “apparent elimination”이라고 하며 급격히 성장하는 작물에 있어서 아주 중요한 효과로 알려져 있다(Marin 등, 2003).

Metiram을 표준 방법으로 조제한 용액의 초기 농도는 239.0 mg/kg으로 mancozeb 보다는 높게 나타났으며, 26일 후에도 70.2 mg/kg수준으로 최초량의 약 40%까지만 감소되어 같은

EBDC계 살균제라도 mancozeb와는 다른 분해경향을 나타내었다. 이것은 각 화합물이 함유하는 금속성분의 조성에 따른 분자량의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 한편, metiram의 분해산물인 ETU농도는 26일에 7.9 mg/kg으로 35% 전환하여, mancozeb보다는 동일 기간의 전환율이 낮게 나타났다.

Mancozeb와 metiram의 잔류량은 대체로 1차 감쇄반응의 양상을 보이며 지수함수적으로 그 수준이 감소하였다(Fig. 3 (a)(b)). 따라서 시간의 경과에 따른 잔류량의 변화를 1차 반응으로 가정하여 회귀식을 구하고 반감기(Half-life)를 Table 7에 나타내었다. Mancozeb의 소실곡선식은 $y = 100.7e^{-0.09221x}$ ($r^2=0.99$)이었으며 소실곡선식에 의한 반감기는 7.5일이었다. Mancozeb는 환경 중에서 가수분해, 산화 및 광분해에 의해 빨리 분해되며 토양 중에서 분해 반감기는 6-15일 정도로 알려져 있는데(Worthing, 1991), 실험실 조건에서도 비슷한 결과를 나타내었다. Metiram의 소실곡선식은 $y = 91.87e^{-0.02494x}$ ($r^2=0.87$)이었으며, 소실곡선식에 의한 반감기는 27.8일이었다. Metiram의 수용성 광분해에 의한 반감기는 17.4일로 알려져 있으며(Tomulin, 2003) 이에 비해 실험실 조건에서는 10일 정도 길게 나타났다. 실제 작물에 살포시는 시험약제의 시간에 따른 분해보다는 작물의 생육에 따른 희석효과 등으로 반감기가 짧아질 것으로 생각된다. 또한 농약의 작물잔류성은 농약의

작용특성, 작물의 형태, 재배방법, 작물의 성장률, 농약제형, 살포방법 및 기상 등 다양한 요인의 영향을 받으므로 실제 작물 살포시에는 다른 경향을 보일 수 있을 것이라 생각된다.

결 론

본 연구에서는 EBDC계 살균제 중 mancozeb, metiram의 분해특성 및 ETU 생성정도와 전환율을 조사하였다. Mancozeb와 metiram의 반감기는 각각 7.5일, 27.8일로 서로 차이가 있었다. Mancozeb는 15일 경과 후 80%이상 감소되었으나 metiram은 약 35%정도만이 감소됨을 알 수 있었다. Mancozeb의 ETU 생성은 22일에 17.65 mg/kg로 최고치에 도달하였으며, 전환율은 4.7-67.2% 수준이었고, metiram의 ETU 생성은 26일에 7.9 mg/kg을 나타냈으며, 전환율은 7.5-34.6% 수준이었다. Metiram의 반감기는 mancozeb에 비해 3배 이상 길고 ETU로의 전환율도 낮은 것으로 나타나 수확전 안전기간이 알려진 것과는 다소 차이가 있었다. 따라서 metiram의 안전사용기준 조정을 위한 연구가 더 필요할 것으로 생각된다.

본 연구에서 산출된 농약의 경시적인 잔류량 변화에 관한 감소 회귀식은 수확 전 검사농산물의 출하시점에서 잔류농약과 ETU생성 정도를 예측하는 기초자료로 활용되어, 농산물에 잔류하는 EBDC계 살균제와 ETU로부터 농산물의 안전성을 확보할 수 있을 것으로 기대된다. 더불어 농약의 분해 양상은 다양한 요인의 영향을 받으므로 향후 이러한 복합적인 요소를 고려한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

>> 인 / 용 / 문 / 현

Ankumah, R.O. and Marshall, W.D. (1984) Persistence and fate

- of ethylenethiourea in tomato sauce and paste, *J. Agric. Food Chem.*, 32(5):1194~1198.
- Dithiocarbamate Pesticides, Ethylenethiourea and Propylenethiourea (1988) A General Introduction, Environmental Health Criteria 78, World Health Organization Geneva.
- Habball, K.A. (1990) The Biochemistry and Uses of Pesticides (Ed. 2nd), pp.288, Macmillan Press, London.
- Hanumantharaju, T.H. and Awasthi, M.D. (2004) Persistence and degradation of metalaxyl, mancozeb fungicides and its metabolite ethylenethiourea in soils, *J. Envi. sci. & eng.* 46 (4):312~321.
- Kobayashi, H., Nishida, M., Matano, O. and Goto, S. (1992) Effect of cysteine on the stability of ethylenethiourea and ethylenebis (dithiocarbamate) in crops during storage and/or analysis, *J. Agric. Food Chem.*, 40(1):76~80.
- Marin, A., Jose, O., Carlos (2003) Dissipation rates of cyprodinil and fludioxonil in lettuce and table grape in the field and under cold storage condition. *J. Agric. Food Chem.*, 51 (16):4708~4711.
- Nash, R.G. and Beall, M.L. (1980) Fate of maneb and zineb fungicides in microagroecosystem chambers, *J. Agric. Food Chem.*, 28(2):322~330.
- Tomulin, C.D.S. (2003) The Pesticide Manual(13th ED.), pp.666, The British Crop Protection Council, UK.
- Worthing, C.R. (1991) The Pesticide Manual(9th ED.), pp.529, The British Crop Protection Council, England.
- 한국작물보호협회 (2009) 농약연보.
- 식품의약품안전청 (2008) 식품공전.
- 유영아, 엄정훈, 김경식, 김정현, 박석기, 김민영 (2008) HPLC를 이용한 농산물 중 dithiocarbamate계 농약의 분석. Report of S.I.H.E., 44:27~34.
- 이남기 (2000) 농산물중 EBDC계 살균제의 ETU로의 전환. 경북대학교 석사학위논문.
- 정영호, 박영선 (1990) 농약학, pp.161, 전국농업기술자협회, 서울.
- 최영희, 박주성, 황래홍, 홍채규, 조인순, 김연천, 한선희, 박석기 (2003) HPLC를 이용한 채소류 중 dithiocarbamate 분석법 연구. Report of S.I.H.E., 39:193~198.

EBDC계 살균제 mancozeb와 metiram의 ETU 전환특성

장미라* · 황광호 · 이은순 · 김은희 · 육동현 · 김정현 · 박석기

서울시보건환경연구원 강남농수산물검사소

요 약 EBDC계 살균제 중 국내에서 사용하고 있는 mancozeb와 metiram을 사용하여 실험실 조건에서 이들의 반감기 및 분해대사 산물인 ETU로의 전환특성을 조사하였다. EBDC계 살균제 및 분해대사 산물인 ETU에 대한 분석은 상온에 보관한 시료를 0, 1, 2, 5, 7, 9, 12, 15, 19, 22, 26일 경과 후에 HPLC-DAD로 분석하였다. EBDC계 살균제인 mancozeb, metiram과 그 분해산물인 ETU에 대한 정량회수율은 각각 86.9-90.2, 85.2-98.6 및 64.1-80.0% 범위를 나타내었다. Mancozeb와 metiram의 반감기는 각각 7.5일, 27.8일이었다. Mancozeb의 ETU 전환율은 4.7-67.2% 수준이었고, metiram의 ETU 전환율은 7.5-34.6% 수준이었다.

색인어 Mancozeb, Metiram, Ethylenethiourea, 반감기
