

몇 가지 작물중 침투성 살충제 carbofuran의 잔류 및 안전성 평가

이재구^{*} · 최신종 · 경기성¹ · 안기창 · 권정욱

충북대학교 농화학과, 농업과학기술원 작물보호부 농약안전성과

요 약 : 침투성 살충제 carbofuran의 작물체중 잔류성과 그 안전성을 평가하기 위하여 carbofuran을 살포했을 것으로 간주되는 감자와 땅콩 및 마늘 시료를 주산지 부근의 대규모 시장에서 수집한 후 carbofuran과 carbofuran의 식물체중의 주 대사산물로 보고된 3-hydroxycarbofuran의 잔류량을 조사하고 carbofuran의 각 작물체내 대사 양상을 구명하기 위하여 각 작물의 phosphate buffer 추출액중 carbofuran의 분해실험을 수행하였다. 여러 지역의 시장으로부터 수집한 총 20 점의 완숙마늘 시료중 2점 (M-12와 M-16)의 시료에서 0.13과 0.07 mg/kg의 carbofuran이 검출되어 10%의 검출빈도를 보였으나, 그 잔류량은 잔류허용기준인 0.5 mg/kg 보다 훨씬 작았다. 3-Hydroxycarbofuran은 총 20점의 시료중 1점 (M-12)의 시료에서 0.13 mg/kg이 검출되어 5%의 검출빈도를 보였으며, 뜬마늘과 감자 및 땅콩 시료중 carbofuran과 3-hydroxycarbofuran의 잔류량은 분석결과 모든 시료에서 검출한계 미만이었다. 완숙마늘의 1일 섭취량에 근거한 carbofuran의 최대 섭취추정량은 0.0013 mg으로 1일 최대섭취허용량인 0.55 mg의 0.24%이었으며, 마늘과 감자 및 땅콩시료에서 carbofuran이 검출되지 않아 마늘과 감자 및 땅콩 경작시 carbofuran을 사용하여도 생산물을 안전한 것으로 평가되었다. Carbofuran은 각 작물의 phosphate buffer 추출액중에서 주로 가수분해에 의하여 주 대사산물인 carbofuran phenol (m/z 164)을 생성하였으며, 그 양은 배양기간에 비례하여 증가하였다.(1999년 5월 26일 접수, 1999년 7월 22일 수리)

Key words : carbofuran, 3-hydroxycarbofuran, carbofuran phenol, oxidative metabolism.

서 론

1969년 FMC사에서 개발한 carbofuran (2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-N-methylcarbamate)은 침투이행성이 있는 carbamate계 살충제 (Worthing, 1991)로서 살선충제로도 사용되며, 우리 나라에서는 1975년부터 벼 재배지의 벼멸구, 끝동매미충, 이화명나방과 각종 채소와 토양해충의 방제에 광범위하게 사용되고 있다 (농약공업협회, 1976).

Carbofuran의 반수치사량은 급성경구의 경우 rat에서 8 mg a.i./kg, mouse에서 14.4 mg/kg, 개에서 15 mg/kg으로 매우 높으나, 급성경피의 경우는 토끼에서 3,000 mg/kg으로 낮은 편이고 (Worthing, 1991) 어독성은 II급 농약으로 분류되어 있고 (농약공업협회, 1995) 주로 작물재배 토양에 입제로 사용한다 (IRRI, 1975; 농약공업협회, 1995).

Carbofuran은 작물에 의한 흡수이행성이 매우 높기 때문에 (이 등, 1987a; 이 등, 1987b) 작물이 생육중인

토양에 살포했을 때 작물의 뿌리에 흡수된 후 지상부로 신속하게 이행되어 가수분해, 허드록시화(hydroxylation), 산화, 접합(conjugation) 등의 과정을 통하여 여러가지 대사산물로 분해된다 (Dorough, 1968a; Dorough, 1968b). 주 대사산물은 식물체의 경우 3-hydroxycarbofuran (Knaak 등, 1970; Turner와 Caro, 1973; 박과 오, 1981; Lee 등, 1991)이나 토양의 경우는 연구자에 따라 3-ketocarbofuran (Freenhalgh 와 Belanger, 1981; Khan 등, 1984; 홍과 홍, 1984; Lee 등, 1991; 이와 박, 1995), 3-ketocarbofuran phenol (Yu 등, 1974; 이와 박, 1995), carbofuran phenol (Venkateswarlu 등, 1977; Venkateswarlu와 Sethunathan, 1978) 등으로 보고되어 있다. Turner와 Caro(1973)는 carbofuran을 살포한 토양에 옥수수를 재배하였을 때 주로 3-hydroxycarbofuran이 옥수수의 잎에서 검출되었다고 하였으며, Archer 등 (1977)은 성숙기의 3종 딸기에 carbofuran을 살포한 후 7일과 14일에 수확한 시료에서 3-hydroxycarbofuran phenol과 3-ketocarbofuran이 검출되었다고 하였다.

고품질의 농산물 생산과 경쟁력 있는 영농을 위해

*연락처자

불가피하게 사용되는 여러 농약들이 농산물과 그 가공식품중에 잔류하게 됨으로써 식품의 안전성을 위협하고 이를 섭취하는 인간의 건강에 해로울 수 있다는 견해가 다양하게 제기되고 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위해서는 농약을 전혀 사용하지 않거나 또는 생태계에 무해한 농약을 개발하여 사용해야 하나 이는 현실적으로 불가능하기 때문에 경작인들이 농약의 안전사용기준을 철저히 준수도록 하고, 출하전 농산물에 대한 농약잔류량을 엄격히 조사하여 농약잔류 허용량을 초과한 농산물의 시판을 금지도록 하여야 한다. 이러한 관점에서 보면 농산물중 유해농약의 잔류량 조사는 농약이 인체에 흡수되는 것을 차단하는 근본적인 대책은 아니나 농산물의 최종 소비자에게 유해농약의 섭취가능성과 그 정도를 예측하는 농약의 안전성 평가에 매우 중요한 방법이다.

본 연구에서는 재배과정에서 굽벵이와 고자리파리 등의 토양서식해충을 방제하기 위하여 carbofuran을 살포하는 감자와 땅콩 및 마늘을 주산지 부근의 대규모 시장에서 수집한 후 carbofuran과 carbofuran의 식물체중 주 대사산물로 보고된 3-hydroxycarbofuran의 잔류량을 조사하고, 아울러 carbofuran의 각 작물체중 대사과정을 *in vitro*로 비교 연구하기 위하여 상기 세 작물의 phosphate buffer 추출액 중에서의 대사를 구명하여 상기 작물의 안전성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

분석농약성분

Carbofuran과 식물체중 carbofuran의 주 대사산물 (Metcalf 등, 1968; Knaak 등, 1970)로 알려진

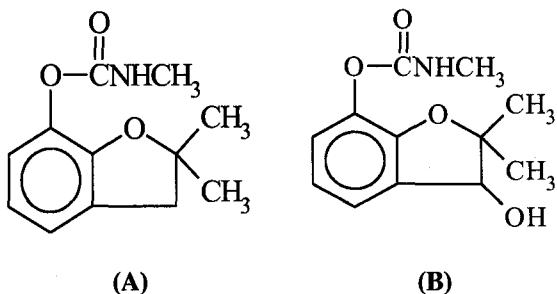


Fig. 1. Structural formulas of carbofuran (A) and 3-hydroxycarbofuran (B).

3-hydroxycarbofuran을 분석대상 화합물로 하였으며, 그 화학구조는 그림 1에서 보는 바와 같다.

시료의 수집

시료는 주산지 부근의 대단위 유통시장에서 수집하였다. 시료수집 내역은 표 1에서 보는 바와 같이 완숙마늘은 경북 의성, 충남 서산, 충북 충주의 3지역에서 20점, 풋마늘은 충남 서산과 충북 충주의 2지역에서 10점, 감자는 경북 김천과 강원 평창의 2지역에서 10점, 땅콩은 경기 여주, 이천의 2지역과 경북 예천과 전북 고창의 각 1지역에서 20점의 시료를 시장에서 무작위로 수집하였다. 시료는 마쇄 후 분석 전까지 -20°C의 냉동고에 보관하였다.

시료의 조제 및 분석

마늘 : 외피를 제거한 완숙마늘과 세절한 풋마늘을 Waring blender로 마쇄하여 각각 10 g씩을 삼각플라스크에 취한 후 80% acetonitrile 100 mL를 넣고 10

Table 1. Sampling details for the residue analysis of carbofuran and 3-hydroxycarbofuran in the three crops

| Sample No. | Crop | Location | Sampling date |
|-------------|-----------------|---------------------|---------------|
| M-1 ~ M-5 | Mature garlic | Seosan, Chungnam | Jul. 2, 1995 |
| M-6 ~ M-10 | " | Chungju, Chungbuk | Jul. 4, 1995 |
| M-11~M-15 | " | Euisung, Kyungbuk | May 29, 1995 |
| M-16~M-20 | " | Euisung, Kyungbuk | Jun. 26, 1995 |
| M-21~M-25 | Immature garlic | Seosan, Chungnam | May 8, 1995 |
| M-26~M-30 | " | Chungju, Chungbuk | May 15, 1995 |
| PT-1~PT-5 | Potato | Pyungchang, Kangwon | Jul. 25, 1995 |
| PT-6~PT-10 | " | Kimcheon, Kyungbuk | Jun. 24, 1995 |
| PN-1~PN-5 | Peanut | Yeoju, Kyungki | Oct. 18, 1995 |
| PN-6~PN-10 | " | Icheon, Kyungki | Oct. 18, 1995 |
| PN-11~PN-15 | " | Yecheon, Kyungbuk | Oct. 30, 1995 |
| PN-16~PN-20 | " | Kochang, Cheonbuk | Nov. 6, 1995 |

분간 ultrasonic cleaner (Branson 2200, Branson Ultrasonics Co., U.S.A.)로 초음파 추출한 다음 감압여과하고 잔사를 50 mL의 추출용매로 씻어 여액을 합하였다. 이 여액을 분액여두(2L)에 옮기고 중류수 500 mL와 포화식염수 100 mL를 넣어 혼화하고 100 mL와 200 mL의 ethyl acetate로 2회 분배추출하여 합한 유기용매총을 무수 sodium sulfate로 탈수하였다. 이를 약 1 mL 정도까지 감압농축한 후 Florisil 5 g을 n-hexane-ethyl acetate (70:30, v/v) 혼합용매로 습식충전한 유리 column (2 cm ID × 30 cm L)에 옮기고 상기 혼합용매를 용출용매로 사용하여 처음 10 mL의 용출액을 받아 버리고 연속하여 60 mL로 용출한 후 농축하였다.

감자 : 외피에 묻어 있는 흙을 물로 가볍게 세척한 후 Waring blender로 마쇄한 감자 10 g을 삼각플라스크에 취하여 80% acetonitrile 100 mL를 넣고 10분간 초음파 추출한 다음 감압여과하고 잔사를 50 mL의 추출용매로 씻어 여액을 합하였다. 여액은 전술한 바와 동일한 방법으로 분배추출한 후 감압농축하였다.

땅콩 : 분쇄기로 마쇄한 땅콩 10 g을 삼각플라스크에 취하여 80% acetonitrile 100 mL를 넣고 10분간 초음파추출한 다음 감압여과하고 잔사를 50 mL의 추출용매로 씻어 여액을 합하였다. 이 여액을 분액여두(2L)에 옮겨 중류수 500 mL와 포화식염수 100 mL를 넣어 혼화하고 200 mL와 100 mL의 dichloromethane

으로 2회 분배추출하여 합한 유기용매총을 무수 sodium sulfate로 탈수한 후 감압농축하였다. 상기한 각각의 농축액은 n-hexane-ethyl acetate (70:30, v/v) 혼합용액으로 1.5 cm 높이로 습식충전한 Florisil 미니 컬럼 (0.5 cm ID × 14 cm L)에 넣고 15 mL의 동 혼합용액으로 용출하여 농축한 후 이 조작을 1회 더 반복하고 농축하였다. 이를 2 mL의 acetone에 재용해한 후 질소-인 검출기 (Nitrogen phosphorus detector, NPD)가 장착된 gas chromatograph로 carbofuran과 3-hydroxycarbofuran을 분석하였으며, 그 분석조건은 표 2에서 보는 바와 같다.

회수율은 마쇄한 무처리 시료 각 10 g에 carbofuran과 3-hydroxycarbofuran을 각각 0.1과 1.0 mg/kg이 되도록 첨가하고 앞서의 방법과 동일하게 시료를 조제한 후 분석하여 산출하였으며, 최소검출량은 시료분석시와 동일한 기기조건에서 표준화합물을 각 농도별로 주입 분석한 후 chromatogram상의 peak가 인지되고 peak height 값이 재현성 있는 분석치의 최소량으로 하였다.

작물의 phosphate buffer 추출액중 carbofuran의 분해

시료추출시 효소의 변성을 방지하기 위하여 AOAC의 방법 (Cuniff, 1995)에 준하여 각 작물의 pH를 측정한 후 각각의 pH에 맞는 0.2 M phosphate buffer 용액 (감자, pH 5.8; 땅콩과 마늘, pH 6.4)을 조제하였

Table 2. GLC-NPD conditions for the residue analysis of carbofuran and 3-hydroxycarbofuran in crops

| | |
|--------------------|--|
| Column : | <ul style="list-style-type: none"> ● Potato and peanut Ultra 1, glass capillary column (cross-linked methyl silicone gum phase), 25 m (L) × 0.32 mm (ID) × 0.15 μm film thickness ● Garlic HP101, Glass capillary column (Methyl Silicone Fluid), 25m(L)×0.32 mm(ID) × 0.3 μm film thickness |
| Temperature : | Column : Initial temp. 130°C for 0.1 min, 10°C/min to 250°C maintained for 5 min in case of garlic, Initial temp. 110°C for 0.1 min, 10°C/min to 220°C maintained for 5 min in case of potato and peanut Injector : 220°C, Detector : 250°C |
| Flow rate : | Carrier (N ₂) : 2 mL/min, Make-up (N ₂) : 28 mL/min H ₂ : 3.7 mL/min, Air : 105 mL/min |
| Split ratio : | 5:1 |
| Purge valve : | Off for 0.7 min |
| Injection volume : | 1 μL |

다 (Perrin과 Dempsey, 1979). 즉 300 mL의 비이커를 얼음이 채워진 용기에 넣고 마쇄한 대조구 땅콩시료는 20 g, 그리고 감자와 마늘은 각각 50 g씩을 취하고 각 시료에 상기의 buffer 용액 100 mL씩을 가하여 Ultra-Turax T25 (Janke&Kunkel, IKA[®]-Labortechnik, Germany)를 이용하여 5분간 마쇄한 후 Whatman No. 1 여과지를 이용하여 흡인여과하였다. 이 여액 100 mL에 carbofuran을 100 ppm이 되도록 첨가하고 37°C의 incubator내에서 배양하면서 0.5, 1, 3, 5일 경과 후 시료를 유기용매로 추출하여 분석하였다.

추출방법으로는 배양이 끝난 시료를 분액여두 (2 L)에 옮기고 100 mL의 포화식염수와 800 mL의 중류수를 넣고 200 mL의 dichloromethane으로 3회 분배추출하여 유기용매층을 합한 후 HP 5972 Series mass selective detector가 장착된 GLC-MSD (HP 5890A Series II Gas Chromatograph, Hewlett Packard Co., U.S.A.)로 분석하였으며, 분석조건은 표 3에서 보는 바와 같다.

또한 대사산물의 정량을 위하여 GLC-MSD 분석이 끝난 시료를 표 4에 제시한 조건에서 GLC-FID (HP

5890A Series II Gas Chromatograph, Hewlett Packard Co., U.S.A.)로 분석하여 peak의 면적을 기준으로 대사산물을 정량하였다.

결과 및 고찰

회수율 및 검출한계

본 시험분석방법에 의한 carbofuran과 3-hydroxycarbofuran의 회수율은 모든 작물시료에서 각각 92~100%이었다. Carbofuran과 3-hydroxycarbofuran의 최소검출량은 각각 0.1과 0.3 ng이었으며, 검출한계는 각각 0.02와 0.06 mg/kg이었다.

작물체 시료중 잔류량

각 작물별 carbofuran과 3-hydroxycarbofuran의 잔류량을 분석한 결과는 표 5 및 표 6에 요약하였다.

완숙마늘 20점의 시료중 carbofuran은 경북 의성에서 채취한 2점 (M-12와 M-16)의 시료에서 0.13과 0.07 ppm이 검출되어 10%의 검출빈도를 보였으나, 그 잔류량은 식품의약품안전청에서 정한 잔류허용기준 (식

Table 3. GLC-MSD conditions for the analysis of the metabolites of carbofuran in the phosphate buffer extracts of the three crops

| | |
|--------------------|---|
| Column : | HP-1, glass capillary column (cross-linked methyl silicone gum phase), 25 m (L) × 0.2 mm (ID) × 0.33 μm film thickness |
| Temperature : | Column : Initial temp. 150°C for 0.1 min, 15°C/min to 250°C maintained for 15 min Injector : 220°C, Detector : 280°C |
| Flow rate : | Carrier (He) : 1 mL/min, Split vent : 7 mL/min, Septum purge : 1.5 mL/min |
| Injection volume : | 1 μL |

Table 4. GLC-FID conditions for the analysis of carbofuran and carbofuran phenol formed in the phosphate buffer extracts of the three crops

| | |
|--------------------|--|
| Column : | Ultra 1, glass capillary column (cross-linked methyl silicone gum phase), 25 m (L) × 0.32 mm (ID) × 0.15 μm film thickness |
| Temperature : | Column : Initial temp. 160°C for 0.1 min, 10°C/min to 260°C maintained for 5 min Injector : 220°C, Detector : 250°C |
| Flow rate : | Carrier (N ₂) : 2 mL/min, Make-up (N ₂) : 28 mL/min H ₂ : 3.7 mL/min, Air : 105 mL/min |
| Split ratio : | 5:1 |
| Injection volume : | 1 μL |

Table 5. Residues of carbofuran in the samples of the three crops

| Crop | Number of samples | Detection incidence (%) | Amount of carbofuran detected (mg/kg) | | | Maximum residue limit (mg/kg) |
|-----------------|-------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------------------------------|
| | | | Min. | Max. | Mean | |
| Immature garlic | 10 | 0 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.5 |
| Mature garlic | 20 | 10 | 0.07 | 0.13 | 0.10 | 0.5 |
| Peanut | 20 | 0 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.5 |
| Potato | 10 | 0 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.2 |

Table 6. Residues of 3-hydroxycarbofuran in the samples of the three crops

| Crop | Number of samples | Detection incidence (%) | Amount of 3-hydroxycarbofuran detected (mg/kg) | | |
|-----------------|-------------------|-------------------------|--|-------|-------|
| | | | Min. | Max. | Mean |
| Immature garlic | 10 | 0 | <0.06 | <0.06 | <0.06 |
| Mature garlic | 20 | 5 | 0.13 | 0.13 | 0.13 |
| Peanut | 20 | 0 | <0.06 | <0.06 | <0.06 |
| Potato | 10 | 0 | <0.06 | <0.06 | <0.06 |

Table 7. Intake of carbofuran from the three crops by Koreans

| Chemical | Crop | Intake of crop (g/day) | Intake of pesticide | | | |
|-----------------------------------|-----------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------------------|
| | | | Max. pesticide residue (mg/kg) | Max. intake of pesticide (mg/day) | Mean residue (mg/kg) | Intake of pesticide (mg/day) |
| Carbofuran + 3-hydroxy-carbofuran | Immature garlic | - | <0.02 | - | <0.02 | - |
| | Mature garlic | 5 | 0.26 | 0.0013 | 0.23 | 0.0012 |
| | Peanut | - | <0.02 | - | <0.02 | - |
| | Potato | - | <0.02 | - | <0.02 | - |

품의약품안전청, 1993a)인 0.5 ppm 보다 훨씬 적었다. 또한 3-hydroxycarbofuran은 총 20 점의 시료중 경북 의성에서 수집한 한 시료 (M-12)에서 0.13 mg/kg이 검출되어 5%의 검출빈도를 보였다. Carbofuran은 마늘 재배토양중 고자리파리를 제거하기 위하여 월동 후 피복물 제거시부터 수확 30일전까지 150 g/10a로 살포하는 약제 (농약공업협회, 1995)임을 고려할 때 완숙마늘에서 carbofuran과 그 대사산물인 3-hydroxycarbofuran이 검출된 것은 살포된 carbofuran이 마늘뿌리에 흡수된 후 3-hydroxycarbofuran으로 대사된 것으로 보인다. 특히 시료번호 M-12에서 carbofuran과 3-hydroxycarbofuran의 검출농도가 비슷한 것은 3-hydroxycarbofuran이 carbofuran보다 지상부로의 이행성이 현저히 작아 마늘의 뿌리에 흡수된

carbofuran은 지상부로 이행된 반면 3-hydroxycarbofuran은 지하부에 축적되었기 때문에 보이며, 이는 경작자가 carbofuran을 여러 차례 살포하였을 가능성을 시사한다. 그러나 풋마늘과 감자 및 땅콩 시료중 carbofuran과 3-hydroxycarbofuran의 잔류량을 분석한 결과 모든 시료에서 검출한계 미만이었다.

Carbofuran 잔류량의 안전성 평가

Carbofuran의 1일섭취허용량 (ADI)은 0.01 mg/kg/day이고 (Worthing, 1991) 이 값에 한국인의 평균체중 (55 kg)을 곱하여 구한 1인당 1일 최대섭취 허용량은 0.55 mg/man/day이다. 1973~1990년의 한국인 1인당 1일 평균 마늘섭취량은 5 g이고 (식품의약품안전청, 1993b; 이와 이, 1993), 경북 의성 (M-12)에

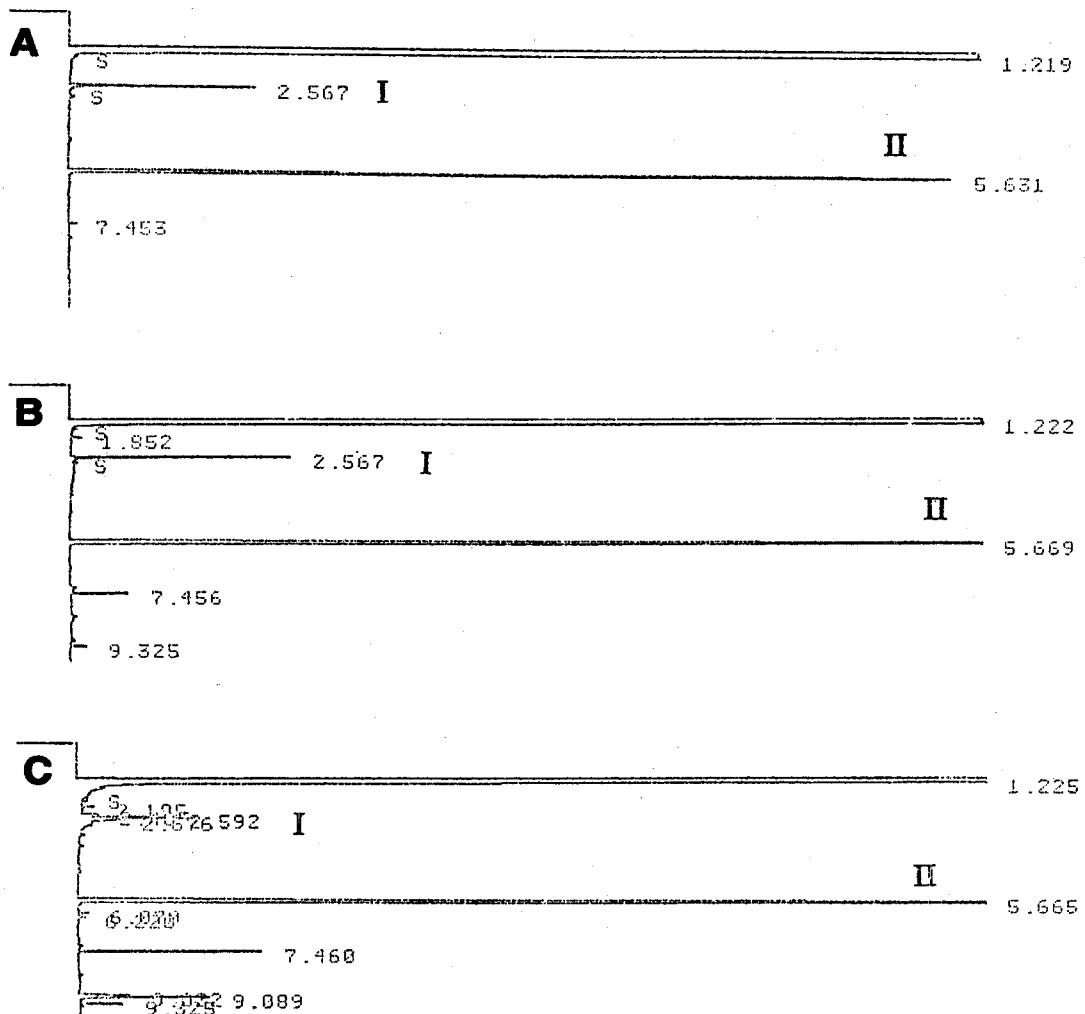


Fig. 2. Gas chromatograms of the phosphate buffer extracts of the three crops incubated with carbofuran.
A:Mature garlic sample incubated for 3 days, B:Potato sample incubated for 0.5 day, C:Peanut sample incubated for 0.5 day.

서 수집한 마늘시료에서 검출된 최대농도는 carbofuran 0.13 mg/kg과 3-hydroxycarbofuran 0.13 mg/kg이며 이 둘을 합하면 0.26 mg/kg이 되므로 마늘섭취에 의한 carbofuran의 최대 1일섭취량은 $0.26 \text{ mg/kg} \times 0.005 \text{ kg} = 0.0013 \text{ mg}$ 이 된다 (표 7). 즉 마늘 섭취에 의하여 한국인 한 사람이 하루에 섭취할 수 있는 carbofuran의 최대량은 $2 \mu\text{g}$ 미만임을 나타내며, 이 값은 carbofuran의 1일 최대섭취허용량인 0.55 mg의 0.24%에 해당된다. 따라서 마늘과 땅콩 및 감자 재배지에 굼벵이와 고자리파리 등의 토양서식해충을 방제하기 위하여 carbofuran을 사용하여도 생산물의 안전성에는 문제점이 없을 것으로 판단되었다.

작물의 phosphate buffer 추출액 중 carbofuran의 분해

각 작물의 phosphate buffer 추출액에 carbofuran을 첨가하고 일정기간 동안 37°C에서 배양한 후 유기용매로 추출하여 GLC-FID로 분석한 chromatogram은 그림 2에서 보는 바와 같으며, 이 시료의 GLC-MSD 분석으로 얻은 mass spectrum은 그림 3에 제시하였다. 그림 3에서 peak I의 mass spectrum을 보면 그 fragmentation pattern으로 보아 molecular ion (M^+)이 m/z 164인 carbofuran phenol (2,2-dimethyl-7-hydroxy-2,3-dihydrobenzofuran)으로 확인되었다. 또

한 그림 5의 II는 모화합물인 carbofuran의 mass spectrum이다. 이외의 다른 대사산물은 검출되지 않았다.

따라서 각 작물의 phosphate buffer 추출액중 carbofuran의 *in vitro* 대사경로는 그림 4에서 보는 바와 같이 모화합물이 가수분해를 받아 carbofuran phenol이 생성되는 것으로 판단되며, 이는 carbofuran이 두과 식물체중에서 분해되어 가수분해산물인 carbofuran phenol이 유리상태와 접합상태로 검출되었다는 Dorrough (1968b)의 연구결과와 일치하였다.

일찍이 여러 연구자들은 carbofuran이 동식물체내에서 히드록시화(hydroxylation)와 가수분해에 의하여

여 3-hydroxycarbofuran이 생성되고 이것이 산화되면 3-ketocarbofuran이 된다고 하였다. 즉 Metcalf 등 (1968)에 의하면 carbofuran의 식물체와 곤충 및 쥐의 체내대사에서 히드록시화와 가수분해가 주된 반응으로 3-hydroxycarbofuran이 가장 중요한 대사산물이고, 이것이 산화될 경우에는 3-ketocarbofuran이 형성된다고 하였다. Pree와 Saunders (1974)는 Mugho pine의 뿌리에 처리된 carbofuran의 대사산물로 3-hydroxycarbofuran, N-hydroxymethylcarbofuran, carbofuran phenol 등을 검출하였으며, 이들은 또한 carbofuran phenol이 carbofuran의 carbamyl ester가 직접 가수분해되어 형성되거나 또는 N-hydroxymethylcarbofuran

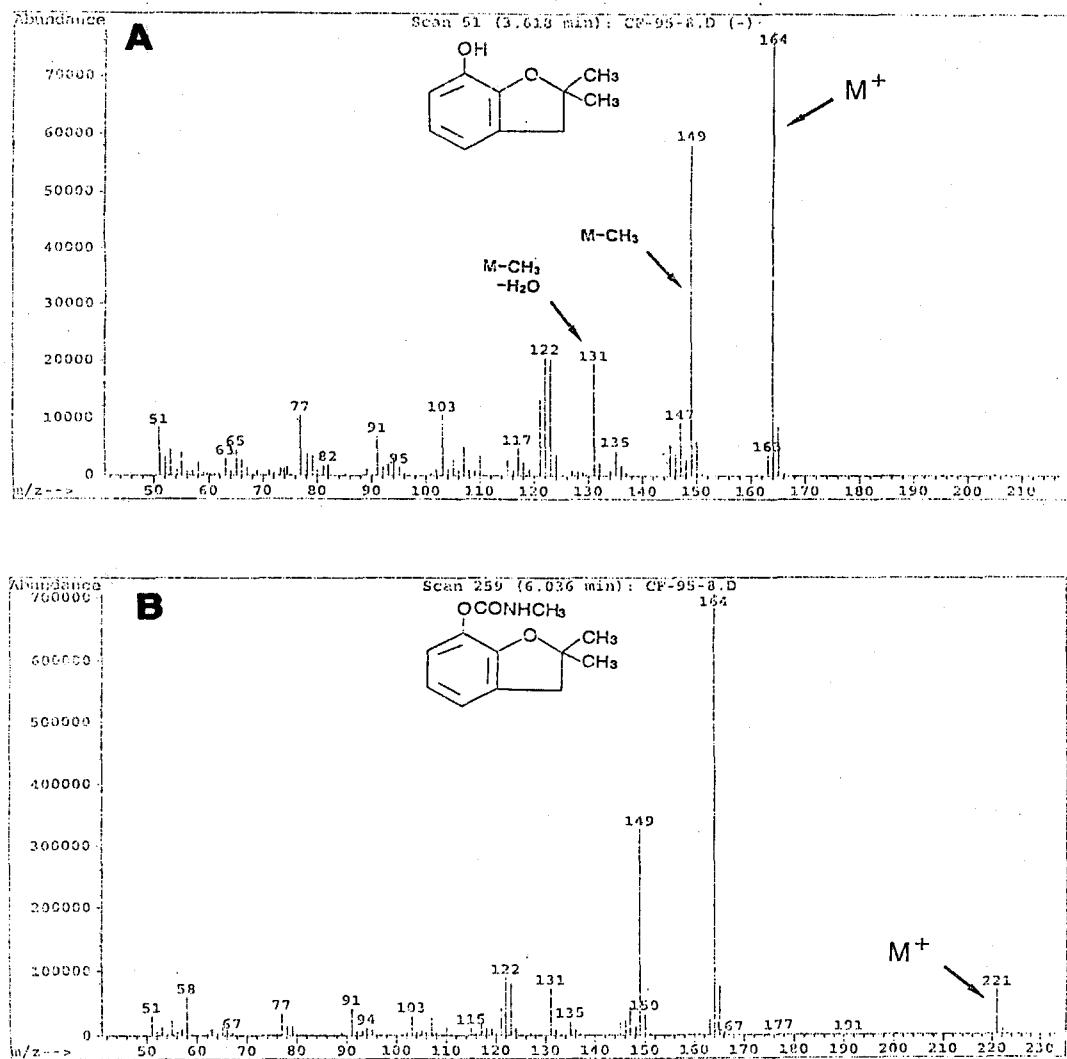


Fig. 3. Mass spectra of the major metabolite of m/z 164 (A, peak I of Fig. 2), carbofuran phenol, and the parent compound (B, peak II of Fig. 2), carbofuran.

을 거쳐서 형성될 수 있음을 암시하였다. Dorough (1968a; 1968b)는 carbofuran의 주와 접파리 체내 대사에서 가수분해와 산화반응이 주로 일어난다고 하였고 또한 carbofuran이 산화되면 3-hydroxycarbofuran 이 되고 이것은 직접 접합체를 형성하거나 또는 3-ketocarbofuran으로 대사된다고 하였다.

그러나 본 실험에서는 Metcalf 등 (1968)이 제시한

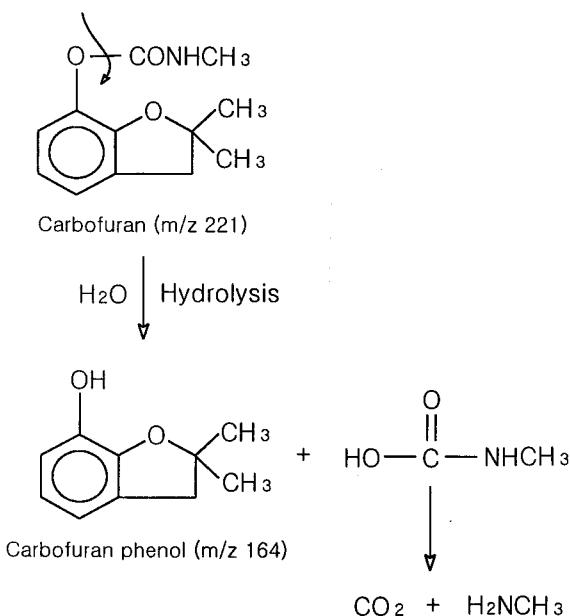


Fig. 4. Possible pathway for the formation of the major metabolite, carbofuran phenol, in phosphate buffer extracts of the three crops.

carbofuran의 식물체와 곤충 및 쥐의 체내대사과정에서 볼 수 있는 산화에 의한 대사산물인 3-hydroxycarbofuran과 3-ketocarbofuran은 검출되지 않고 가수분해산물인 carbofuran phenol만이 검출되었다.

일반적으로 농약을 위시한 외래물질이 생물체내에 들어오면 oxygenase가 작용하며, 그 중에서도 monooxygenase가 외래물질의 산화에 중요한 역할을 한다.

Carbofuran의 주요대사산물인 3-hydroxycarbofuran이 monooxygenase의 작용에 의하여 생성될 것으로 간주하면 본 실험에서 phosphate buffer로 마늘, 땅콩 및 감자를 추출했을 때 세포의 endoplasmic reticulum에 강하여 결합되어 있는 microsomal monooxygenase가 유리되어 나오지 않았을 가능성도 있고, 또한 이 효소가 추출되어 나왔다 하더라도 효소작용에 필요한 조효소인 FMNH₂나 FADH₂ 또는

NADH나 NADPH 등이 phosphate buffer 추출액에 있는 없어서 작용을 못했을 가능성도 있다. 이 문제를 구명하기 위해서는 앞으로 더 연구가 진행되어야 할 것이다.

배양기간에 따른 carbofuran phenol 생성량의 변화

각 작물의 phosphate buffer 추출액에 첨가된

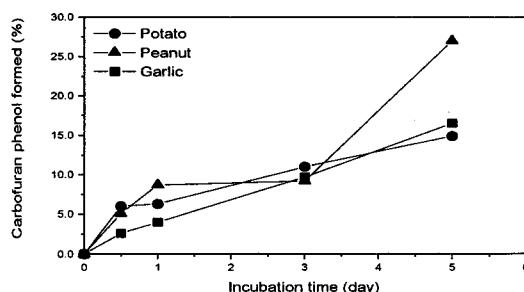


Fig. 5. Formation of the major metabolite, carbofuran phenol, in the phosphate buffer extracts of the three crops treated with carbofuran and incubated, as a function of the incubation time.

carbofuran은 그림 5에서 보는 바와 같이 배양기간이 증가함에 따라 carbofuran phenol의 생성량이 증가하는 경향을 보여 가수분해가 계속 진행중임을 시사하였으며, 특히 그 생성량은 5일간 배양한 땅콩시료에서 현저하였다.

인용문헌

- Archer, T. E., J. D. Stockes and R. S. Bringhurst (1977) Fate of carbofuran and its metabolites on strawberries in the environment. *J. Agric. Food Chem.* 25(3):536~541.
- Brahmaprakash, G. P. and N. Sethunathan (1985) Metabolism of carbaryl and carbofuran in soil planted to rice. *Agric. Ecosyst. Environ.* 13:33~42.
- Cuniff, P. (1995) Food composition; additives; national contaminants, p. 2. In official methods of analysis of AOAC international : 16th Ed., published by AOAC International, U.S.A.
- Dorough, H. W. (1968a) Metabolism of furadan (Nia-10242) in rats and house flies. *J. Agric. Food*

- Chem. 16:319~325.
- Dorough, H. W. (1968b) Fate of furadan(Nia-10242) in bean plants, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 3:164~173.
- Fuhremann, T. W. and E. P. Lichtenstein (1980) A comparative study of the persistence, movement, and metabolism of six carbon-14 insecticides in soils and plants. J. Agric. Food Chem. 28:446~452.
- Getzin, L. W.(1973) Persistence and degradation of carbofuran in soil, Entomol. 2(3):461~467.
- Greenhalgh, R. and A. Belanger (1981) Persistence and uptake of carbofuran in a humic mesisol and the effects of drying and soil samples on residue levels. J. Agric. Food Chem. 29:231~235.
- IRRI (1975) Annual Report of International Rice Institute, Los Baños, Philippines.
- Khan, S. U., G. D. Stratton, Jr. and W. B. Wheeler (1984) Characterization of bound (nonextractable) residues of dieldrin, permethrin, and carbofuran in radishes. J. Agric. Food Chem. 32:1189~1191.
- Knaak, J. B., D. M. Munger and J. F. McCarthy (1970) Metabolism of carbofuran in alfalfa and bean plants. J. Agric. Food Chem. 18:827~831.
- Lee, J. K., K. S. Kyung and W. B. Wheeler (1991) Rice plant uptake of fresh and aged residues of carbofuran from soil. J. Agric. Food Chem. 39:588~593.
- Metcalf, K. L., T. R. Fukuto, C. Collins, K. Borck, S. A. El-Aziz, R. Munoz and C. C. Cassil (1968) Metabolism of 2,2-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuranyl-7-N-methylcarbamate (Furadan) in plants, insects, and mammals. J. Agric. Food Chem. 16(2):300~311.
- Perrin, D. D. and B. Dempsey (1979) Buffers for pH and metal ion control. Chapman and Hall. p. 139.
- Pree, D. J. and J. L. Saunders (1974) Metabolism of carbofuran in mugho pine. J. Agric. Food Chem. 22(4):620~625.
- Turner, B. C. and J. H. Caro (1973) Uptake and distribution of carbofuran and its metabolites in field-grown corn plants. J. Environ. Quality 2:245~247.
- Venkateswarlu, K., T. K. S. Gowda and N. Sethunathan (1977) Persistence and biodegradation of carbofuran in flooded soils. J. Agric. Food Chem. 25:533~536.
- Venkateswarlu, K. and N. Sethunathan (1978) Degradation of carbofuran in rice soils as influenced by repeated applications and exposure to aerobic conditions following anaerobiosis. J. Agric. Food Chem. 26(5):1148~1151.
- Worthing, C. R. (1991) The Pesticide Manual, 9th Edition, British Crop Protection Council, p. 126.
- Yu, C. C., G. M. Booth, D. J. Hansen and R. Larsen (1974) Fate of carbofuran in model ecosystem. J. Agric. Food Chem. 22(3):431~434.
- 농약공업협회 (1976) 농약연보 p.84.
- 농약공업협회 (1995) 95농약사용지침서 p.173.
- 박창규, 오세랑 (1986) 담수토양에 표면처리한 C-14 표지 Carbofuran의 수도체 및 토양에서의 거취. 한국환경농학회지 5(2):85~94.
- 식품의약품안전청 (1993a) 보건복지부고시 제993-102 호.
- 식품의약품안전청 (1993b) 국민영양조사보고서.
- 이서래, 이미경 (1993) 한국인을 위한 식품계수의 최적화. 한국환경농학회지 12(2):184~192.
- 이영득, 박창규 (1995) 토양중 [¹⁴C]Carbofuran의 분해 및 비추출성 잔류분의 특성. 한국농화학회지 38(3): 263~268.
- 이영득, 박형만, 박영선, 박창규 (1987a) 소형수도재배 구조 Carbofuran의 흡수이행 및 잔류특성. 한국환경농학회지 6(1):31~37.
- 이영득, 이경희, 박창규 (1987b) 수도체 및 담수토양 중 ¹⁴C-Carbofuran의 행적에 관한 연구. 한국환경농학회지 6(1):7~16.
- 홍무기, 홍종욱 (1984) Carbofuran 입체의 수증용출과 토양중 분해특성. 한국환경농학회지 3(2):9~15.

Residue analysis of the systemic insecticide carbofuran in some crops and its safety evaluation

Jae-Koo Lee^{*} · Sin-Jong Choi · Kee-Sung Kyung¹ · Ki-Chang Ahn · Jeong-Wook Kwon(Department of Agricultural Chemistry, Chungbuk National University, 361-763 Cheongju, Korea, and ¹National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, 441-707, Korea)

Abstract : In order to ascertain the safety of the systemic insecticide carbofuran-treated crops, samples of garlic, peanut and potato were collected randomly from markets located in the main producing areas and analyzed for the residue of carbofuran and its main metabolite, 3-hydroxycarbofuran. The *in vitro* metabolism of carbofuran in phosphate buffer extracts of the crops was investigated. Two (M-12 and M-16) out of 20 mature garlic samples contained 0.13 and 0.07 mg/kg of carbofuran, respectively, showing a detection incidence of 10%. The residue levels were less than the maximum residue limit (0.5 ppm) set by Korean Food and Drug Administration. Only one sample of mature garlic (M-12) out of 20 contained 0.13 mg/kg of 3-hydroxycarbofuran. The residues of carbofuran and 3-hydroxycarbofuran in the immature garlic, peanut and potato samples were less than the detection limits, 0.02 mg/kg for carbofuran and 0.06 mg/kg for 3-hydroxycarbofuran. The application of carbofuran to the fields of garlic, peanut and potato would be safe, considering that the estimated maximum acceptable daily intake of carbofuran from garlic was 0.0013 mg which is 0.24% of the maximum acceptable daily intake (0.55 mg). Carbofuran was hydrolyzed *in vitro* mainly to carbofuran phenol (*m/z* 164) in the respective phosphate buffer extracts of the three crops in contrast to the major oxidative metabolism *in situ*. The amount of the metabolite increased with the incubation time.

*Corresponding author (Fax : +82-431-271-5921, E-mail : jklee@cbucc.chungbuk.ac.kr)