

## 경엽 및 관주처리에 따른 배추 중 Trifloxystrobin의 안전성 평가

안설화\* · 이상복 · 안문호<sup>1</sup> · 김재덕

작물과학원 호남농업연구소, <sup>1</sup>전북대학교 환경공학과

요약 : HPLC에 의한 배추 중 trifloxystrobin의 회수율은 84.6~95.3%이었고 대사산물인 CGA321113의 회수율은 86.4~87.3%이었으며, 검출한계는 모두 0.04 mg kg<sup>-1</sup>이었다. 경엽처리시 배추 중 trifloxystrobin 잔류량은 수확 5일과 6일전 2회 처리, 수확 3일과 7일전 3회 처리에서 모두 농약잔류허용기준(temporary MRL, 0.5 mg kg<sup>-1</sup>)을 초과하였다. 관주처리 배추에서의 trifloxystrobin 잔류량은 기준량(1500배 희석액 주당 150 mL) 및 배량(1500배 희석액 주당 300 mL)처리에서 각각 0.16, 0.31 mg kg<sup>-1</sup>으로 MRL 미만이었다. 따라서 살균제 trifloxystrobin(22% 액상수화제)를 사용하여 배추 재배시 농약잔류허용기준에 의하여 토양처리가 안전할 것으로 사료되며 경엽처리시 안전사용기준으로 부적합하다고 판단된다. (2007년 1월 16일 접수, 2007년 3월 12일 수리)

색인어 : 배추, 잔류, trifloxystrobin

### 서 론

농약은 식량의 안정적 생산을 위해 그 사용이 필요 불가결하며, 품질 및 생산성 확보를 동시에 보장하는 중요한 농자재라는 사실에는 의심할 여지가 없다(Lee 등, 2004). 현대농업에서 농약 사용은 인구의 증가에 따른 농산물 수요의 증가로 계속 유지될 것이므로 우리 나라에서는 농산물 생산과정의 안전성을 확보하고 국제적으로 인정되는 고품질 농산물 생산을 통한 수출 확대 및 농가 경쟁력제고를 위해 2002년부터 미생물, 농약, 비료를 체계적으로 관리하는 우수농산물관리제도(good agricultural practices)를 도입하기로 결정하였다(오, 2004).

배추는 우리 나라 4대 채소작물 중의 하나이며, 한국 고유 식품인 김치의 주원료로서 국민의 식생활에 없어서는 안 되는 주요 채소이다. 우리 나라에서 배추의 재배면적은 약 5만 ha이고 생산량은 연간 약 25만 톤이며, 유통액은 약 6,000억원에 달하고 있는 주요 경제작물이다. 그리고 최근에는 김치산업이 발전하여 1억달러 이상의 대외 수출을 기록하고 있으며, 수출량은 급속하게 증가하는 추세에 있다. 그러나 배추의 무사마귀병은 한번 걸리면 회복이 불가능하고 치명적인 피해를 주며, 계절에 관계없이 발생하고 있다. 병원성 곰팡이 *Plasmodiophora brassicat* Woronin에 의해 발생하는 균으로써 배추의 뿌리털로 침투하여

뿌리에 여러 개의 크고 작은 부정형의 혹을 형성시키고 이 뿌리혹이 부패됨에 따라 토양에 확산되어 월동한 후 다음 작기에 전염원이 되는 병이다(Young 등, 1991).

최근 국내에 도입되어 사용되는 strobilurins 계통의 trifloxystrobin은 미토콘드리아의 호흡을 억제하는 대표적인 새로운 광범위 살균제이다. Trifloxystrobin은 거의 모든 진균강(자낭균, 담자균강, 관균강) 병해, 예를 들면 흰가루병, 얼룩병, 도열병 등에 좋은 저해활성을 보인다. 본 연구는 trifloxystrobin의 배추 중 잔류량 분석을 위한 분석법의 효율을 검토함과 동시에 처리방법에 따른 안전성 평가를 하여 안전사용을 위한 자료로 활용하고자 수행하였다.

### 재료 및 방법

#### 잔류분석 대상 농약

본 실험의 시험약제인 살균제 trifloxystrobin(22% 액상수화제)과 표준품 trifloxystrobin(97.5%) 및 대사산물인 CGA321113(99.0%)는 Bayer AG에서 분양 받아 사용하였으며, 그 화학구조는 그림 1과 같다.

#### 시험작물 및 약제처리

본 시험은 2005년 2월에 노랑봄 배추를 trifloxystrobin을 사용한 적이 없는 비닐하우스에서 6~8 mm

\* 연락처

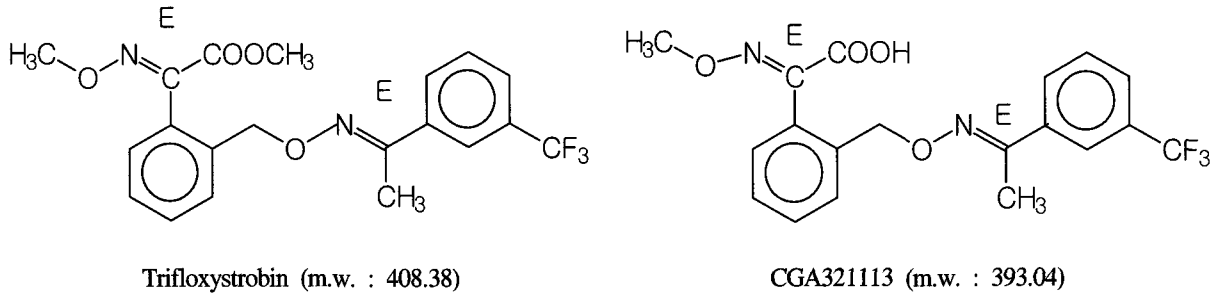


Fig. 1. Chemical structures of trifloxystrobin and CGA321113.

Table 1. Physicochemical characteristics of the soil used

Soil texture	Particle size distribution (%)			pH (H <sub>2</sub> O,1:5)	Organic carbon (%)	CEC (me 100g <sup>-1</sup> )
	Sand	Silt	Clay			
SL	76.6	9.2	14.2	7.0	3.1	12.3

깊이로 직파하였고 숙음은 본엽이 5~6매가 될 때까지 2~3회 정도 실시하였다. 그 외의 재배법은 배추의 표준재배법에 준하였으며, 약제처리는 배추 직파 40일 후에 처리하였고 처리구당 3반복으로 수행하였다. 토양의 이화학적 특성은 농촌진흥청 표준분석법(1988)에 따라 분석하였으며, 그 특성은 표 1과 같다.

약제처리는 경엽과 토양관주 두 처리로 나누어 실행하였다. 경엽처리는 본 약제를 1,500배(0.0015 g a.i. 10 a<sup>-1</sup>)로 희석하여 배부식 분무기 NWSP 1을 이용하여 경엽에 약액이 흐를 때까지 충분히 묻도록 수확 12, 5일전과 수확 10, 6전일에 2회씩, 그리고 수확 21, 14, 7일전과 수확 17, 10, 3일전에 각각 3회씩 살포하였다. 토양관주처리는 1,500배 희석 약제를 기준량처리(주당 150 mL)와 배량처리(주당 300 mL)를 하였으며, 수확 21일 전에 1회 처리하였다.

실험기간 중 온실내의 온습도는 자동기록장치 (Thermo recorder TR 72S, Japan)을 이용하여 측정하였으며, 자동기록장치 온습도계는 지표에서 1.5 m 높이에 설치하였다. 약제 살포 후 실험기간 중 비닐하우스내의 평균온도는 24.0°C이며 최고온도 34.3°C, 최저온도 18.3°C이었으며, 상대습도는 평균 87.0%, 최고 97%, 최저58%이었다.

**진류분석법**

시료의 추출 및 분배

배추 시료를 각 처리구별로 채취하여 뿌리를 제거하고 마쇄하여 취한 20 g에 acetonitrile 80 mL와 0.085% phosphoric acid 10 mL를 가하여 추출하였다.

이 추출액을 20 mL까지 감압농축한 후 NaCl 3 g, 증류수 100 mL를 첨가하여 dichloromethane 50 mL로 2회 분배하였으며, 분배액을 농축하여 70 mL *n*-hexane로 재용해하였다. 그리고 acetonitrile 50 mL로 2회 분배하여 농축한 다음 *n*-hexane/ethyl acetate(9/1, v/v) 5 mL에 재용해하였다.

시료 정제

Glass column(i.d. 1.5 cm)에 silica gel 7.5 g을 *n*-hexane으로 습식 충전하였으며, 농축한 상기 용액을 glass column에 loading하고, 전개용매 *n* hexane/ethyl acetate(9/1,v/v) 35 mL로 세정하였다. 이 후 전개용매 *n*-hexane/ethyl ether(8/3,v/v) 80 mL를 이용하여 trifloxystrobin을 용출시킨 후 이 용출액을 감압농축하고 건고물을 acetonitrile 4 mL에 재용해하였다. CGA321113은 trifloxystrobin을 용출시킨 후의 glass column에 acetonitrile 20 mL로 세정한 후 0.085% phosphoric acid/acetonitrile(7/3, v/v) 150 mL를 이용하여 용출시켰다. 이 용출액을 dichloromethane 100 mL로 추출하여 감압농축한 잔류물을 acetonitrile 4 mL로 정용하였다. Trifloxystrobin과 CGA321113 모두 HPLC로 분석하였으며, 기기분석 조건은 표 2와 같다.

**표준검량선, 회수율 및 검출한계**

Trifloxystrobin과 CGA321113을 acetonitrile에 용해하여 100 µg mL<sup>-1</sup>의 stock solution을 제조하였고 동일한 용매로 희석하여 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 µg mL<sup>-1</sup>의 working solution을 제조한 후 10 µL씩 HPLC에 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak area값을 기준으로 검량선을 작성하였다.

Table 2. HPLC conditions of residue analysis for trifloxystrobin and CGA321113

Detector	LINEAR UVIS 200(USA)
Column	Inertsil ODS-2 column (Methachem cat.#0296-1505046)
Wavelength	254 nm
Mobile phase	Acetonitrile : methanol : water(4:2:3; v/v/v) + 0.1% phosphoric acid
Injection volume	10 $\mu$ L
Flow rate	1.0 mL min <sup>-1</sup>

무처리 시료 20 g에 trifloxystrobin과 CGA321113을 0.5, 1.0  $\mu$ g mL<sup>-1</sup> 수준으로 처리하여 30분간 방치한 후 위 분석법에 따라 HPLC로 분석하여 회수율을 구하였으며, 시험은 각 처리농도별 3반복으로 수행하였다.

**결과 및 고찰**

**Trifloxystrobin과 CGA321113의 표준검정곡선**

분석대상 성분인 trifloxystrobin의 농도별 peak area로 표준검정곡선을 작성한 결과(그림 1), 이 실험의 농도 범위(2~100 ng)에서 결정계수(R<sup>2</sup>)가 0.9989\*\*로 높은 상관관계를 보였으며, 그 회귀방정식은 Y = 2365.6X - 3058.3(Y: peak area, X: amount of trifloxystrobin)이었다. Trifloxystrobin의 대사산물인 CGA 321113의 농도별 peak area로 표준검정곡선을 작성한 결과, 이 실험의 농도범위(2~100 ng)에서 결정계수 (R<sup>2</sup>)가 0.9991\*\*로 높은 상관관계를 보였으며, 그 회귀방정식은 Y = 3168.8X - 5843.7(Y: peak area, X: amount of CGA321113)이었다.

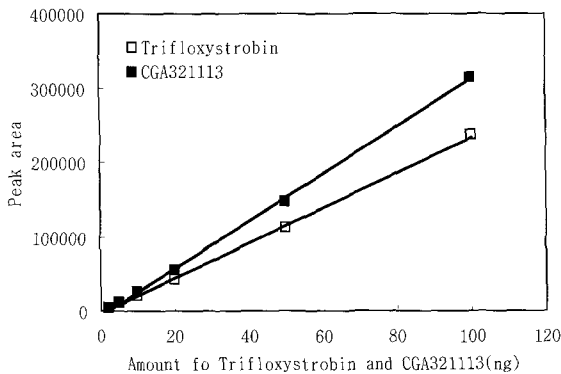


Fig. 1. Standard curve for trifloxystrobin and CGA321113.

**회수율 및 검출한계**

잔류분석법의 적합성을 검증하기 위하여 실시한 회수율과 검출한계를 조사한 결과 trifloxystrobin과

CGA321113의 분석법상의 최소검출한계는 아래 식에 의해 모두 0.04 mg kg<sup>-1</sup>으로 산출되었다. 배추 시료 중 농도에 따른 평균회수율은 0.5 및 1  $\mu$ g mL<sup>-1</sup>에서 trifloxystrobin는 각각 95.3±3.5%, 84.6±4.3%, CGA 321113은 각각 86.4±1.1%, 87.3±5.7%이었으며, 두 처리 농도에 따른 분석오차는 5% 미만으로 농촌진흥청 고시 농약잔류성시험의 기준 (농촌진흥청·농약공업 협회, 2003)에 적합하였다.

검출한계 산출근거 :

$$\text{검출한계 (mg kg}^{-1}\text{)} = A(\text{ng}) \times \frac{C(\text{mL})}{D(\mu\text{L})} \times \frac{1}{B(\text{g})} \times E$$

A: 최소검출량, B: 시료의 양, C: 최종부피, D: 주입량, E: 희석배수

**HPLC를 이용한 잔류량 분석 및 안전성 평가**

Trifloxystrobin 22% 액상수화제를 배추에 경엽처리, 토양관주처리 후 trifloxystrobin과 대사산물인 CGA 321113의 처리 횟수 및 일정에 따라 채취한 시료 중 잔류량은 표 3과 표 4에서 나타내었다. Trifloxystrobin 22% 액상수화제를 7일 간격으로 2회 경엽살포(표 3) 하고 3, 5일이 경과 후 채취한 시료 중 trifloxystrobin의 잔류량은 17.49~23.50 mg kg<sup>-1</sup>, CGA231113의 잔류량은 0.11~0.14 mg kg<sup>-1</sup>로서 대사산물의 1%에도 미치지 못하였다. 대사산물을 모화합물로 환산하여 합산한 총 trifloxystrobin 잔류량은 국내의 배추에 대한 trifloxystrobin의 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)이 0.5 mg kg<sup>-1</sup> (식품의약품안전청, 2007)임을 감안할 때 MRL의 35.3~54.0배 높게 나타났다. 약제 살포 후 시간의 경과에 따른 trifloxystrobin의 작물 중 잔류량은 감소추세를 나타냈으며, 살포 횟수가 많고 최종 살포 후 경과 일수가 적을수록 잔류량이 많은 전형적인 경향을 나타내었다.

살균제 trifloxystrobin을 토양관주처리(표 4) 후 배추에서 trifloxystrobin의 잔류량은 기준량처리시 0.16 mg

Table 3. Residual amounts of trifloxystrobin and CGA321113 in chinese cabbage by foliar application

Treatment frequency	Spraying (DBH <sup>a</sup> )	Residual amount of trifloxystrobin (mg kg <sup>-1</sup> )	Residual amount of CGA321113 (mg kg <sup>-1</sup> )	Total amount of trifloxystrobin <sup>b</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Maximum residue limit (mg kg <sup>-1</sup> )
0	Untreated	<0.04	<0.04	<0.04	
2	12-5	17.49±0.04 <sup>c</sup>	0.14±0.03	17.63±0.07	
2	10-3	23.50±0.04	0.11±0.04	23.62±0.08	0.5 <sup>d</sup>
3	21-14-7	24.83±0.08	0.65±0.09	24.95±0.17	
3	17-10-3	26.58±0.12	0.39±0.09	26.98±0.21	

<sup>a</sup>)Days before harvest

<sup>b</sup>)Total amount of trifloxystrobin (mg kg<sup>-1</sup>) = Residual amount of trifloxystrobin (mg kg<sup>-1</sup>) + Residual amount of CGA321113 (mg kg<sup>-1</sup>) × 1.039

<sup>c</sup>)Mean of triplicates±S.D.

<sup>d</sup>)Set by KFDA(2007)

Table 4. Residual amount of trifloxystrobin and CGA321113 in chinese cabbage by treatment with drench

Spraying amount (g a.i. 10a <sup>-1</sup> )	Spraying (DBH <sup>a</sup> )	Residual amount of trifloxystrobin (mg kg <sup>-1</sup> )	Residual amount of CGA321113 (mg kg <sup>-1</sup> )	Total amount of trifloxystrobin <sup>b</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Maximum residue limit (mg kg <sup>-1</sup> )
0	Untreated	<0.04	<0.04	<0.04	
0.0015	21	0.16±0.01 <sup>c</sup>	<0.04	0.16±0.01	0.5 <sup>d</sup>
0.0030	21	0.21±0.02	0.10±0.01	0.31±0.03	

<sup>a</sup>)Days before harvest

<sup>b</sup>)Total amount of trifloxystrobin (mg kg<sup>-1</sup>) = Residual amount of trifloxystrobin (mg kg<sup>-1</sup>) + Residue amount of CGA321113 (mg kg<sup>-1</sup>) × 1.039

<sup>c</sup>)Mean of triplicates±S.D.

<sup>d</sup>)Set by KFDA(2007)

kg<sup>-1</sup>, 배량처리시 0.21 mg kg<sup>-1</sup>이 검출되었고, 대사산물인 CGA321113은 기준량처리시 최소검출한계미만 (<0.04 mg kg<sup>-1</sup>), 배량처리시 0.10 mg kg<sup>-1</sup>이 검출되었다. 대사산물을 모화합물로 환산하여 합산한 총 trifloxystrobin 잔류량은 0.16~0.31 mg kg<sup>-1</sup>이었으며 MRL에 크게 미치지 못하였다.

이들 결과를 감안할 때 배추에 대한 무사마귀병 방제를 위하여 trifloxystrobin 22% 액상수화제를 처리할 경우 잔류허용기준에 의하여 경엽처리는 농약잔류허용기준을 모두 초과하여 안전하지 않으나, 토양관주 처리에서 농약잔류허용기준 이하로 검출되어 안정성에는 문제가 없을 것을 판단되었다. 작물 중 농약의 분해, 소실에 영향을 주는 기본적 요인이 온도, 습도, 일조(Jeong과 Park, 1990)등 뿐만 아니라 처리시기, 처리량, 사용패턴, 대상작물, 강우, 휘발성, 풍속, 저장조건, 표면적 등 여러 요인이 관여되어 있음(Oh, 2000)을 감안하면 trifloxystrobin 잔류량은 환경요인 변동과

살포시기의 조절에 의해 더 낮아질 수 있어 안전성에 문제는 없을 것으로 보인다.

## 인용문헌

- Jeong, Y. H. and Y. S. Park (1990) Pesticide science. p. 102, Korea Association of Farmers, Korea.
- Lee, H. D., K. S. Kyung, H. Y. Kwon, Y. B. Ihm, J. B. Kim, S. S. Park and J. E. Kim (2004) Residue characteristics of hexaconazole and chlorothalonil in several fruits, The Korean Journal of Pesticide Science 8(2):107~111.
- Oh, B. Y. (2000) Assessment of pesticide residue for food safety and environment protection, The Korean Journal of Pesticide Science 4(4):1~11.
- Young, C. C., K. T. Cheng, and G. R. Waller (1991) Phenolic compounds in conducive and suppressive

- soils on clubroot disease of crucifers. *Soil Biol. and Biochem.* 23:1183~1189.
- 농촌진흥청 (1988) 토양화학분석법. pp.215.
- 농촌진흥청 · 농약공업협회 (2003) 농약등록시험담당자 교육자재. pp.173~200.
- 식품의약품 안전청 (2007) 식품의 농약잔류허용기준. pp.104.
- 오경석 (2004) 안전농산물 생산을 위한 병해충종합관리 (IPM) · 우수농산물관리 제도(GAP). *농약정보* 199: 14~17.

---

#### Risk Assessment of Trifloxystrobin in Chinese Cabbage by Foliar Application and Drenching

Xue Hua An\*, Sang Bok Lee, Wen Hao An<sup>1</sup>, Sun Kim and Jai Duk Kim (*Honam Agricultural Research Institute, NICS RDA, Iksan 570 080, Korea, <sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561 756, Korea*)

**Abstract :** Trifloxystrobin standard was analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). The recovery of the trifloxystrobin and its metabolite CGA321113 were 84.6~95.3% and 86.4~87.3% and their detection limits for both of them were 0.04 mg kg<sup>-1</sup>. In case of foliar application in the chinese cabbage (*Brassica campestris* L. ssp *pekinensis* (Lour.) Rupr.), the amount of the residue of trifloxystrobin was above the maximum residue level (temporary MRL, 0.5 mg kg<sup>-1</sup>) when it was treated either two times three to five days before harvest or three times three to seven days before harvest. Whereas in case of drenching the amount of the residue was below the temporary MRL, the residues in the cabbage in both the cases where the recommended amount (150 mL of the solution diluted 1500 times) and double of the amount were treated were 0.16 and 0.31 mg kg<sup>-1</sup>, respectively. In conclusion, it should be safe to apply the trifloxystrobin (22% WP) in the soil of cabbage field abiding by the tentative recommendation level, but for the foliar application it appeared inappropriate.

Key words : Chinese cabbage, residue, trifloxystrobin.

---

\*Corresponding author (Fax : +82-63-840-2118, E-Mail : axh99@rda.go.kr)