

## 포도의 재배기간 중 살충제 bifenthrin의 생산단계 농약잔류허용기준의 설정

김성우 · 이은미 · Yang Lin<sup>1</sup> · 박희원 · 이혜리 · 류명주 · 나예림 · 노재역<sup>2</sup> · 금영수 · 송혁환 · 김정환\*

서울대학교 농생명공학부, <sup>1</sup>Qingdao Agricultural University, <sup>2</sup>국립농산물품질관리원

(2009년 12월 18일 접수, 2009년 12월 23일 수리)

### Establishment of Pre-Harvest Residue Limit (PHRL) of Insecticide Bifenthrin during Cultivation of Grape

Sung-Woo Kim, Eun-Mi Lee, Yang Lin<sup>1</sup>, Hee-Won Park, Hye-Ri Lee, Myoung-Joo Riu, Ye-Rim Na, Jae-Eok Noh<sup>2</sup>, Young-Soo Keum, Hyuk-Hwan Song and Jeong-Han Kim\*

Department of Agricultural Biotechnology, Seoul National University, 599 Gwanakno, Gwanak-gu, Seoul, 151-742, Korea, <sup>1</sup>Qingdao Agricultural University, China, <sup>2</sup>National Agricultural Products Quality Management Service Experiment Research Institute

#### Abstract

Pre-Harvest Residue Limit (PHRL) of bifenthrin during cultivation of grape was established by utilizing the dissipation curve and biological half-life of bifenthrin calculated from the analysis of 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15 days after treatment of bifenthrin. Grape sample was extracted and partitioned with acetonitrile and dichloromethane, respectively, and bifenthrin was determined with GC/ECD. Limit of quantitation (LOQ) of bifenthrin was 0.01 ng. Recoveries at two fortification levels of 0.1 and 0.5 mg kg<sup>-1</sup> were 104.08 ± 1.24 and 92.25 ± 3.13%, respectively. The biological half-lives of bifenthrin were about 21 days at standard application rate, while, 23 days at double application rate. Dissipation of bifenthrin on grape was not influenced by growth dilution effect. The PHRLs of bifenthrin were recommended as 0.60 and 0.55 mg kg<sup>-1</sup> for 10 and 5 days before harvest, respectively.

**Key words** bifenthrin, Pre-Harvest Residue Limit (PHRL), biological half-lives

### 서론

병해충 및 잡초로부터 농작물을 보호하여 농업 생산물의 양적증대와 함께 품질을 향상시키고 농작업을 생력화하기 위하여 사용되는 농약은 현대 농업에 있어서 없어서는 안 될 중요한 농업자재로서 농약 없이는 농업경영이 불가능하게 되었다.

하지만 농업용으로 사용되는 약제는 다양한 종류의 병해충 및 잡초를 효과적으로 방제하기 위하여 여러 형태의 화학

구조를 가지고 있고 사용되고 난 후에도 환경조건 등에 따라 환경 및 농작물 중에 잔류되는 경우가 있다(정 등, 2004), (Kim과 Choi, 1992).

따라서 농약이 지나치게 잔류된 농작물·식품을 섭취한다면 건강상의 문제가 발생할 수 있는 가능성이 있기 때문에 농작물 중 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limit; MRL)을 설정하여 국제적 수준에서는 물론, 국가차원에서도 관리 감독을 하고 있다. MRL은 수확 후 소비되는 농산물·식품에 잔류가 허용되는 최대 농약잔류농도를 말하며, 2009년 12월 10일 현재 418종의 농약에 대해 농산물의 농약잔류허용기준

\*연락처 : Tel. +82-2-880-4644, Fax. +82-2-873-4415

E-mail: kjh2404@snu.ac.kr

이 설정되었으며, 포도에는 약 160여종의 농약에 대해 잔류 허용기준이 설정되어 있다(식품의약품안전청, 2009). MRL을 만족하는 농산물·식품의 확보를 위해 잔류농약검사가 이루어 지는데, 농산물 식품 중 잔류농약의 검사는 식품의약품안전청, 시도 보건환경 연구원, 국립농산물 품질관리원 등에서 수행을 하고 있으며, MRL을 초과한 부적합 농산물은 대부분 폐기처분하게 되고 이러한 결과는 농산물 생산비와 유통비용은 물론 그 처리비용으로 인하여 생산자 농민에게 막대한 손실을 입히게 된다. 또한 잔류농약검사가 진행되는 동안 수거할 시간이 없어 MRL이 초과된 상태로 농산물이 소비되어 소비자의 건강 위해성 문제를 일으킬 수 있기 때문에 농산물 식품 중 잔류농약은 국가 사회전반에 걸친 중요한 사안이다(Lee 등, 2008). 즉, MRL을 초과한 농작물이 시중에 유통될 수도 있는 현실은 농작물 중 농약잔류량 조사를 수확 후 또는 유통단계에서 수행하기 때문에 발생한다.

이와 같은 문제점을 해결하는 방법은 재배기간 중에 살포된 농약의 잔류량을 수확 전 일정기간동안 조사해서 잔류농약 감소 회귀식과 생물학적 반감기(biological half-life)를 산출하여 이를 바탕으로 합리적인 잔류감소 예측식을 만들면, 수확 시 잔류량을 예측하여 MRL을 초과할 가능성이 있는 농산물을 판단해 출하 연기 또는 폐기처분 등의 조치를 미리 취하는 것이다(Choi 등, 2000), (Choi 등, 2002), (Kim 등,

2002), (Ko 등, 2003), (Seong 등, 2004), (Lee 등, 2008). 이러한 개념으로 만들어진 기준이 ‘생산단계 농약잔류허용기준; pre-harvest residue limit(PHRL)’이고 국립농산물 품질관리원에서는 현재 43개 작물, 115성분 583개의 PHRL을 설정고시하고 있다(농림수산식품부, 2009 고시).

본 연구는 살충제 bifenthrin의 포도 중 정밀분석법을 개발 및 확립하고, 비가림 재배되고 있는 포도에 살포하여 일정시점별로 포도 중의 잔류된 bifenthrin의 수준을 조사하고, 분해감소회귀식과 생물학적 반감기를 산출하여 비가림 재배 포도에 대한 bifenthrin의 수확 전 생산단계 농약잔류허용기준을 설정하여 추천하였다.

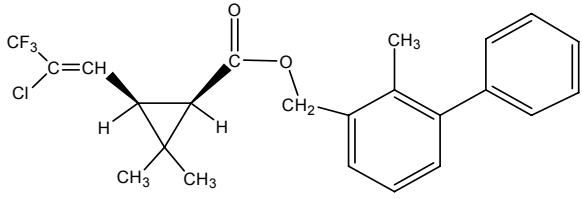
**재료 및 방법**

**시험농약, 시약 및 기구**

Bifenthrin(표준품 순도 99.0%)는 Sigma Aldrich에서 구입하여 분석용 표준품으로 사용하였다(Table 1).

Acetonitrile, dichloromethane, hexane, methanol은 HPLC 급을, sodium chloride, sodium sulfate anhydrous는 GR급을 사용하였다. Waring blender(51BL30, WARING, USA), 감압농축기(R-114, Buchi, Switzerland) 및 질소증발기(Pierce, USA)는 시료 추출 및 농축 시 사용하였다.

**Table 1.** Uses and Characteristic properties of bifenthrin (Tomlin. C, 2006)

Common name	Bifenthrin (insecticide)	
Uses	Foliar pests, including Coleoptera, Diptera, Heteropter, Homoptera, Lepidoptera and Orthoptera	
Physical chemistry	Molecular weight : 422.9	Log Pow : 6
	Water solubility : <1 ug L <sup>-1</sup>	Vapor pressure : 0.024 mp (25°C)
Toxicology	LD <sub>50</sub> for rats : 54.5 mg kg <sup>-1</sup>	LC <sub>50</sub> for bluegill sunfish : 0.35 ug L <sup>-1</sup> (96hr)
Residue	DT <sub>50</sub> in soil 65-125 days	MRL (grpe) : 0.5 mg kg <sup>-1</sup>
Structure		

**Table 2.** Formulation and safe use guideline (Korea Crop Protection Association, 2009)

Pesticide	Formulation type	A.I. <sup>a)</sup> contents (%)	Dilution (product, g in 20 L water)	Safe use guideline	
				PHI <sup>b)</sup> (day)	MAF <sup>c)</sup> (time)
Bifenthrin	WP <sup>d)</sup>	2%	20	14	3

<sup>a)</sup>Active ingredient; <sup>b)</sup>Pre-harvest interval; <sup>c)</sup>Maximum application frequency; <sup>d)</sup>Wettable powder.

살포용 농약 bifenthrin 2% 수화제(상표명 ‘타스타’)는 수원시 소재 농약상에서 구입하였다(Table 2).

### 시험작물 및 작물재배

시험작물인 포도는 ‘캠벨’로서 수원시 권선구 서둔동에 위치한 서울대학교 농업생명과학대학 과수원에서 비가림 재배하였다. 길이 70 m × 폭 5 m(포도나무 총 24그루)의 시험포장에 시험구를 약체처리별로 3반복 배치하고 교차오염을 방지하기 위하여 완충지대로 포도나무 1그루를 두었다(Fig. 1). 또한 시험기간 중 과수원의 온도 및 습도를 측정하기 위하여 SATO 사의 온습도계(SK-L200THIIa)를 이용하여 1시간 간격으로 온도와 습도를 측정하였다.

### 농약살포, 시료채취 및 증체율조사

농약의 안전사용기준에 따라 기준량 및 배량으로 조제한 bifenthrin 2% 수화제 살포용액을 분무기를 이용하여 살포농약이 작물에 충분히 흐를 정도로 1회 살포하였다.

농약살포 후 3시간 이내(0일차) 및 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15일 차에 시료를 1 kg 이상씩 채취하여 각각의 무게를 측정하고 후생장곡선을 작성하였다.

### Bifenthrin의 검출한계(LOD; Limit of Detection) 및 정량한계(LOQ; Limit of Quantitation) 측정

Bifenthrin 표준용액 0.01, 0.05, 0.1 mg L<sup>-1</sup>을 1 µL씩 GC-ECD에 주입하여 크로마토그램 상의 signal과 noise의

	14 m	2.5 m	14 m	2.5 m
2.5 m	Bifenthrin 기준량	안전 지대	Bifenthrin 배량	안전 지대

Fig. 1. Experimental plot.

비를 구하여 LOD 및 LOQ를 계산하였다.

### 재현성(Reproducibility)의 검정

Bifenthrin 표준용액 0.01 mg L<sup>-1</sup>을 연이어 6번 GC-ECD에 1 µL씩 주입하여 크로마토그램 상의 머무름시간(t<sub>r</sub>), peak의 면적 및 높이를 비교하였다.

### 표준검량선 작성

Bifenthrin 표준물질을 acetone에 녹여 1,000 mg L<sup>-1</sup>의 농도로 조제한 stock solution을 acetone으로 희석하여 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 mg L<sup>-1</sup>의 농도가 되도록 한 후 1 µL씩 GC-ECD에 주입하여 나타난 크로마토그램상의 peak면적을 기준으로 표준검량선을 작성하였다.

### 분석정량한계(MQL : Method Quantitative Limit)

정량한계(LOQ)와 시료량 및 분석조작 중의 희석배율을 고려하여 식 (1)에 의하여 계산하였다.

$$MQL(mg\ kg^{-1}) = \frac{\text{정량한계} \times GC\ \text{주입전시료용액량}(mL) \times \text{희석배수}}{GC\ \text{주입량}(\mu L) \times \text{시료량}(g)} \quad (1)$$

### 포도 중 bifenthrin의 회수율

무처리 포도 시료 20 g을 마쇄한 후 각각 시료기준으로 0.1 mg kg<sup>-1</sup> 및 0.5 mg kg<sup>-1</sup>이 되도록 bifenthrin 표준용액을 처리한 다음 100 mL의 acetonitrile을 첨가하여 30분간 진탕 추출하였다. 진탕이 끝난 균질시료를 Whatman GF/A filter paper와 celite 545를 이용하여 흡입여과한 후, 50 mL의 acetonitrile로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하여 40°C 이하에서 감압농축 하였다. 농축시료에 포화식염수 30 mL 및 증류수 100 mL 첨가한 후 분액여두에 옮기고 dichloromethane

Table 3. GC condition for the analysis of the bifenthrin residue in grape

Instrument	HP 6890 Series II, Hewlett Packard, U.S.A
Column	HP-1, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm
Detector	Electron capture detector
Temperature (°C)	Oven : Initial temperature 150, increased to 280 at rate of 15 min <sup>-1</sup> , maintained for 5min. Injector : 260 Detector : 300
Flow rate	Carrier gas (N <sub>2</sub> ) 1 mL min <sup>-1</sup> , Make-up gas (N <sub>2</sub> ) : 60 mL min <sup>-1</sup>
Split ratio	20:1
Injection volume	1 µL

100 mL와 50 mL로 2회 분배·추출하였으며, dichloromethane 분배액을 무수 sodium sulfate로 탈수하여 40°C 이하에서 감압농축 하였다. 농축 건고된 시료를 20 mL acetone에 용해하고 1 µL를 GC-ECD에 주입하여 분석하였다.

**GC-ECD 기기분석 조건**

포도 중 bifenthrin의 분석은 electron capture detector (ECD)가 장착된 HP 6890 Series II(Hewlett Packard, U.S.A) GC를 사용하였다(Table 3).

**포도 중 bifenthrin 분석**

살포 후 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15일에 포도 시료를 채취하여 bifenthrin의 회수율 분석과 동일한 방법으로 분석하였다.

**포도 중 bifenthrin 희석효과 분석**

일자별 bifenthrin 잔류농도와 포도 무게 변화를 고려하여 dilution effect(A)는 식 (2) 그리고 dilution effect를 배제한 bifenthrin의 잔류농도(B) 식 (3)에 의하여 산출하고 이를 근거로 잔류감소곡선을 작성하였다.

$$A = \frac{\text{0일차 bifenthrin 잔류량} \times \text{0일차 포도 무게}}{\text{수확 일자별 포도 무게}} \quad (2)$$

$$B = \frac{\text{0일차 bifenthrin 잔류량} - (\text{수확 일자별 dilution effect} - \text{수확 일자별 bifenthrin 잔류량})}{\text{수확 일자별 dilution effect} - \text{수확 일자별 bifenthrin 잔류량}} \quad (3)$$

**생물학적 반감기 및 Pre-Harvest Residue Limit(PHRL) 산출**

Bifenthrin 분해감소의 생물학적 반감기는 Excel(Microsoft 사)을 이용해 회귀식을 작성하고 계산하였고 PHRL은 앞에서 산출한 잔류감소회귀식에 국립농산물품질관리원에서 규정하고 있는 회귀계수(Fig. 2)의 신뢰구간을 적용하여 설정하였다.

**결과 및 고찰**

**포도 재배기간 과수원의 기상조건과 포도의 증체율**

시험기간 15일 동안 과수원의 기온은 21.0-26.4°C, 습도는 63.9-86.5%범위이었다(Fig. 3). 약제 살포일부터 살포 후 15일까지 포도시료의 무게는 0일차에 비해 89 g(29.6%) 증가한 것으로 나타났다(Fig. 4).

**분석법 확립 및 검증**

**검출한계(LOD), 정량한계(LOQ) 및 재현성(Reproducibility)**

검출한계는 기기 상에서 signal과 noise 비(S/N)가 2-3배 이상을 나타내는 분석물질의 양이고, 정량한계는 기기 상 S/N이 10배 이상(LOD의 3-5배이상)을 나타내는 분석물질의 양

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
4	대상작물	포도		기준량		0.5	21.3일					
5	일반명	Bifenthrin										
6	No.	t <sub>i</sub>	y <sub>i</sub>	ln(y <sub>i</sub> )	t <sub>i</sub> <sup>2</sup>	t <sub>i</sub> *ln(y <sub>i</sub> )	ln(y <sub>i</sub> ) <sup>2</sup>	ln(Y <sub>i</sub> )	e <sub>i</sub>	e <sub>i</sub> <sup>2</sup>	SST(ln(y <sub>i</sub> ))	SST(t)
8	1	0	0.35	-1.0498	0	0.0000	1.1021	-1.1865	0.1366	0.0187	0.0971	28.8906
9	2	1	0.3	-1.2040	1	-1.2040	1.4496	-1.2190	0.0151	0.0002	0.0248	19.1406
10	3	2	0.26	-1.3471	4	-2.6941	1.8146	-1.2516	-0.0955	0.0091	0.0002	11.3906
11	4	3	0.26	-1.3471	9	-4.0412	1.8146	-1.2842	-0.0629	0.0040	0.0002	5.64063
12	5	5	0.25	-1.3863	25	-6.9315	1.9218	-1.3494	-0.0369	0.0014	0.0006	0.14063
13	6	7	0.24	-1.4271	49	-9.9898	2.0367	-1.4145	-0.0126	0.0002	0.0043	2.64063
14	7	10	0.23	-1.4697	100	-14.6968	2.1599	-1.5122	0.0426	0.0018	0.0117	21.3906
15	8	15	0.19	-1.6607	225	-24.9110	2.7580	-1.6751	0.0144	0.0002	0.0896	92.6406
16	9											
17	10											
18	sum	43	2.08	-10.89176	413	-64.46836	15.0573406	-10.892542	0.0007818	0.035506	0.2285358	181.875
19	aver.	5.375	0.26	-1.36147	51.625	-8.058544	1.88216757	-1.3615677	9.773E-05	0.004438	0.028567	22.7344
20												
21		회귀방정식		ln(y <sub>i</sub> )=-bt + ln(a)		분산분석표						
22		y=ae <sup>-bt</sup> 에서		b=	0.0326	변동원인	제공합	자유도	분산	F값	F <sub>(1,7;95%)</sub>	
23				a=	0.3053	독립변수	0.1930	1	0.1930	32.6194	>>5.5914	
24		표본회귀방정식		y = 0.3053e <sup>-0.0326t</sup>		외생요인	0.0355	6	0.0059			
25				R <sup>2</sup> = 0.8446		합계	0.2285	7				
26												
27	구분	s	SSt	D	s <sub>m</sub>	t	t <sub>(6, 0.025)</sub>	회귀계수의신뢰구간		회귀계수 최소값		
28	value	0.07693	181.875	1455	0.0057	5.7113	2.44691	0.0326± 0.0140		42.8%		0.0186

Fig. 2. Regression analysis table for pesticide residue test results.

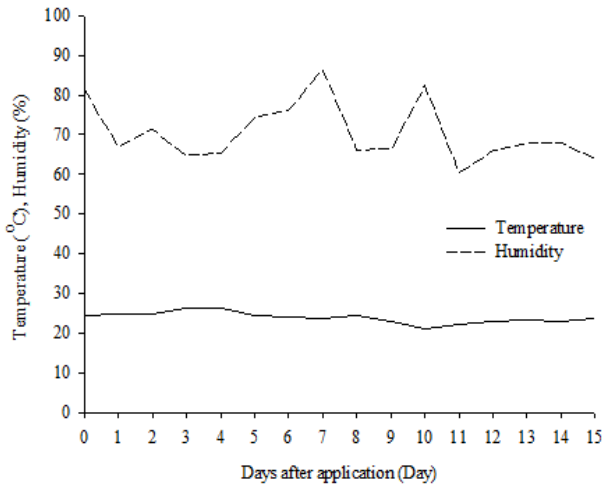


Fig. 3. Air temperature and humidity during cultivation period for grape.

Table 4. LOQ and Reproducibility

LOQ	Reproducibility[Average±SD% <sup>a)</sup> ]	
	t <sub>r</sub> (min)	10.34 ± 0.00
0.01 ng	Area	1.33 ± 0.05
	Height	0.70 ± 0.01

<sup>a)</sup>Standard deviation

을 말한다(Miller, 2005). 본 연구에서 설정한 정량한계(LOQ)는 0.01 ng (LOD = 1/3LOQ, 0.003 ng)이었으며, 분석의 재현성을 알아보기 위해 본 연구에서 설정한 정량한계의 양(0.01 ng)을 연속으로 6번 분석한 결과 머무름 시간(t<sub>r</sub>), peak의 면적(Area), peak의 높이(Height)간의 오차가 작아 기기가 매우 안정되어 정밀한 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다(Table 4).

### 검량선 작성

Bifenthrin 표준용액(0.01-1.0 mg L<sup>-1</sup>)을 분석하여 얻은 검량선의 회귀방정식은  $Y = 151x + 5.14$  ( $R^2=0.997$ )로 직선성이 양호하였다.

### 분석정량한계(Method Quantitative Limit; MQL)의 설정

분석정량한계(주)랩프런티어, 2004)는 정량한계, 시료량 및 분석 조작 중 회석비율 등을 감안하여 본 연구에서 사용한 분석방법으로 신뢰성 있게 정량할 수 있는 한계를 의미하며, 식품의약품안전청에서는 0.05 mg kg<sup>-1</sup> 이하 또는 MRL의 1/2 이하까지 검출이 가능하도록 추천하고 있다(이영득, 2009).

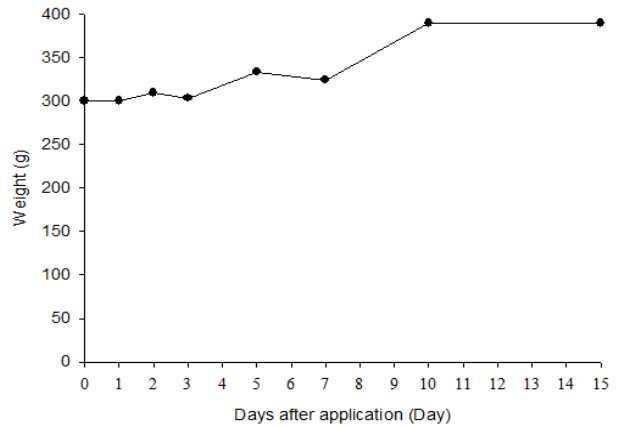


Fig. 4. Growth curve of grape during cultivation period.

본 연구의 분석정량한계는(식 (1)) 0.01 mg kg<sup>-1</sup>으로서 잔류 분석법 기준에 적합하였고, MRL 1/2 이하까지 검출이 가능하였다.

### 분석법의 회수율 검증

회수율 검증을 위해 마쇄한 무처리 시료에 bifenthrin 표준용액 10 MQL(0.1 mg kg<sup>-1</sup>)과 50 MQL(0.5 mg kg<sup>-1</sup>)이 되도록 첨가하고 각각 3회 반복하여 분석하였다. 포도 시료용액의 분석 크로마토그램에서 bifenthrin의 머무름 시간은 10.43 min이었고, bifenthrin peak과 중첩되는 방해물질은 없었다(Fig. 5). 회수율 시험결과 0.1 및 0.5 mg kg<sup>-1</sup> 두 수준에서 각각 회수율은  $104.08 \pm 1.24$ 와  $92.25 \pm 3.13\%$ (Table 5)으로 식약청(이영득, 2009)에서 권고하는 70-120%, 변이계수 10% 이내의 수준을 만족하여 분석방법의 효율성을 입증하였다.

### 포도 재배기간 중 잔류량 변화

작물 재배기간동안 살포된 농약의 작물체 중 잔류특성은 농약자체의 물리화학적 특성에 의해 영향을 받는 것은 물론 제제형태, 처리방법 및 조건, 작물의 재배조건, 기상조건, 처

Table 5. Recoveries and MQL for bifenthrin on grape

Pesticide	MQL (mg kg <sup>-1</sup> )	Fortification level (mg kg <sup>-1</sup> )	Recovery±CV <sup>a)</sup> (%)
Bifenthrin	0.01	0.10	104.08 ± 1.24
		0.50	92.25 ± 3.13

<sup>a)</sup>Coefficient of variation = (Standard deviation / average) × 100

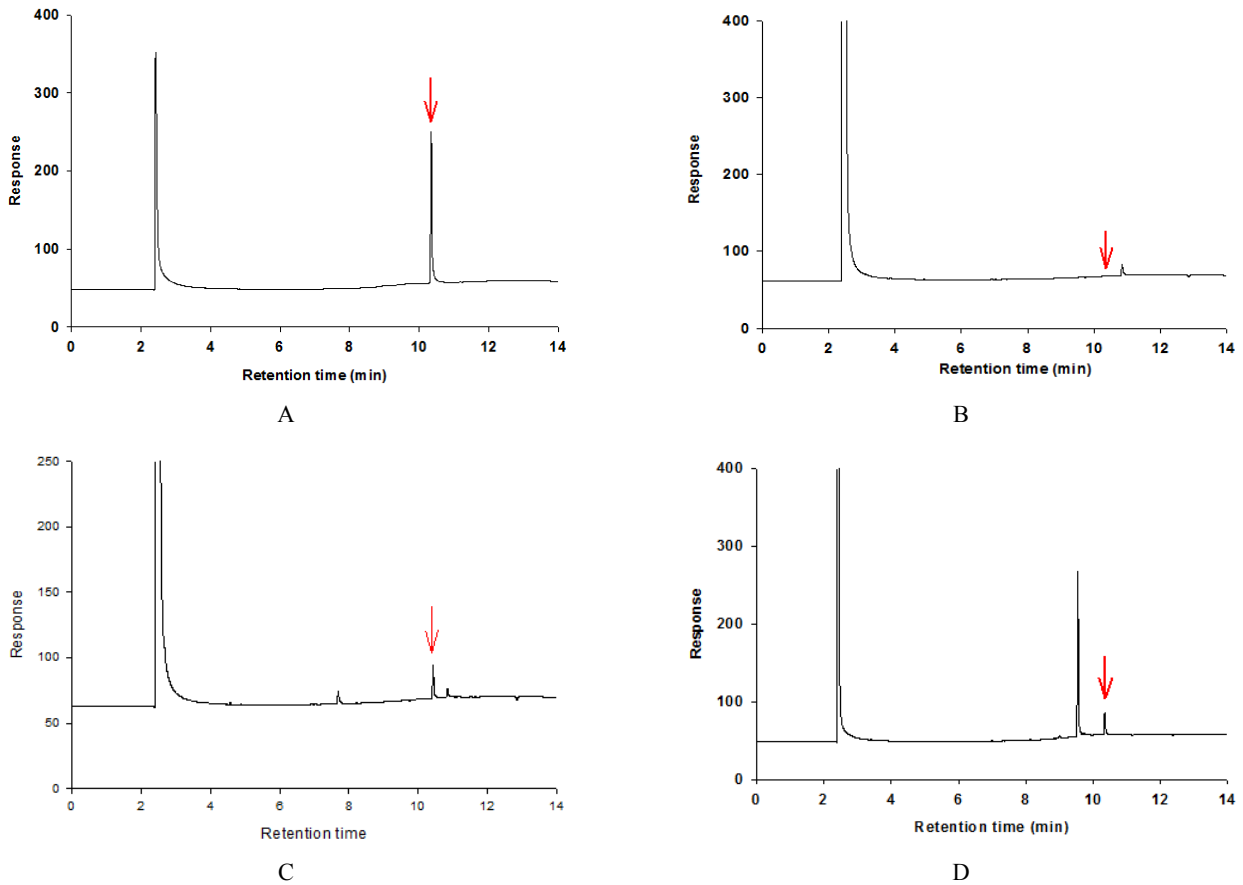


Fig. 5. GC-ECD chromatograms of bifenthrin. A; standard (5 mg kg<sup>-1</sup>), B; control, C; recovery (0.5 mg kg<sup>-1</sup>), D; sample.

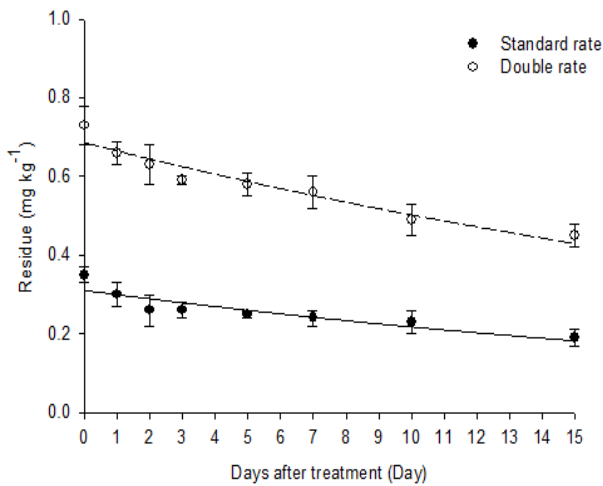


Fig. 6. Dissipation curve of bifenthrin on grape during cultivation period.

리 후 수확까지의 경과일수 및 작물의 비대생육 등에 의해 좌우된다(정 등, 2004).

포도 재배 시 살충제 bifenthrin 수화제를 기준량과 배량 살포한 후 일정 간격마다 시험농약의 잔류량을 측정하여 농

약잔류의 소실 양상을 파악한 결과 bifenthrin 기준량 살포시 초기 잔류농도는 0.35 mg kg<sup>-1</sup>로 MRL 이하였으나, 배량 살포시 초기 잔류농도는 0.73 mg kg<sup>-1</sup>으로 MRL보다 높았다 (Fig. 6).

Bifenthrin의 잔류 감소 회귀식은 기준량 살포시  $y = 0.3053e^{-0.03258t}$  ( $R^2=0.8446$ ), 배량 살포시  $y = 0.6805e^{-0.02970t}$  ( $R^2=0.9390$ )이었고, 이 식에 의해 산출된 bifenthrin의 재배 중 생물학적 반감기는 기준량과 배량 처리 시 각각 21일과 23일로 계산되었다. 다른 작물에서의 bifenthrin의 반감기를 살펴보면, 들깨잎은 기준량 2.24일과 배량 4.83일, 배추는 기준량 2.5일과 배량 3.1일로 포도 중 bifenthrin의 반감기보다 짧은 것으로 나타났다(Ko 등, 2003), (Kim 등, 2007).

### 포도의 증체율에 의한 bifenthrin의 희석효과

농약의 작물잔류성에 영향을 주는 중요한 요인으로 작물, 특히 과실의 비대생장에 따른 희석효과가 중요하다.

기준량 처리시의 bifenthrin 잔류감소곡선을 기준으로 하여 포도 무게증가에 따른 bifenthrin의 희석효과를 배제할 감

소곡선을 비교해보면 두 잔류감소곡선간의 잔류량 감소차이는 크지 않았다(Fig. 7). 포도는 시험약제 살포 시점부터 수확 시 까지 비대 생장이 급격한 농작물이 아니기 때문에 중량 증가에 의한 잔류농약의 희석효과는 오이(Lee 등, 2008)와 같

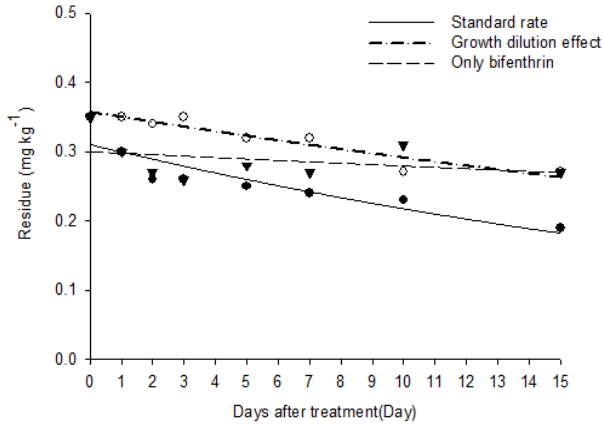


Fig. 7. Dilution effect for the dissipation of bifenthrin during cultivation period.

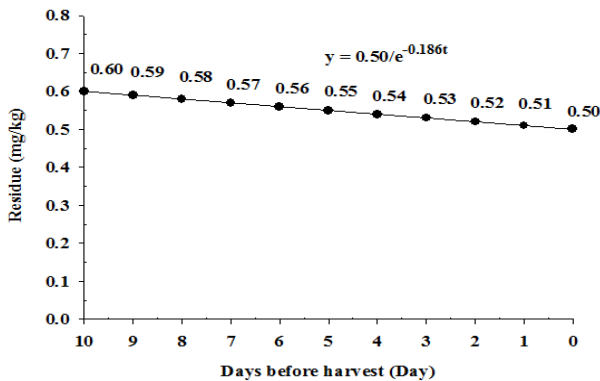
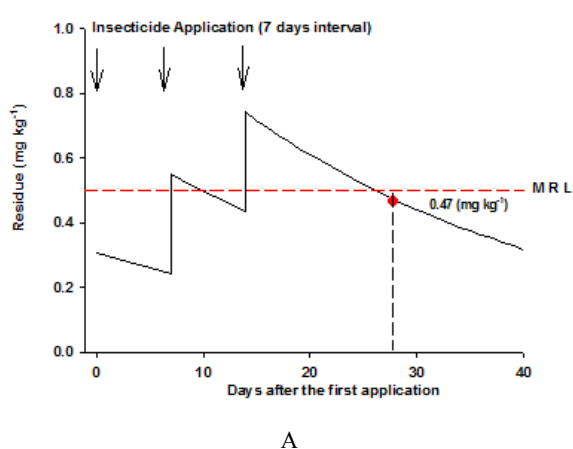


Fig. 8. Pre-harvest residue limit curve of bifenthrin in grape.



이 급격히 성장하는 작물에 비해 크지 않은 것으로 판단된다.

### Pre-Harvest Residue Limit(PHRL) 산출

PHRL은 수확 시 잔류량이 MRL을 초과하지 않도록 수확 전 일정 시점의 잔류량을 설정한 기준수치로서 bifenthrin 기준량 살포 시 포도 중 bifenthrin의 잔류감소회귀식에 신뢰구간을 적용한 회귀식은  $y = 0.50/e^{-0.186t}$  (Fig. 7)이며, 이를 이용하여 PHRL 곡선을 작성하였다(Fig. 8). PHRL 곡선을 근거로 하여 생산단계 농약잔류허용기준을 추천한다면 수확 10일전 잔류량이  $0.60 \text{ mg kg}^{-1}$  또는 5일전  $0.55 \text{ mg kg}^{-1}$  이하이면 수확 시 bifenthrin의 잔류농도가 MRL 수준 이하로 잔류할 것으로 예측된다.

### 농약안전사용기준에 따른 잔류수준 예측

앞에서 산출한 감소회귀식을 적용하여 안전사용기준에 따라 bifenthrin 기준량을 수확 14일전 까지 7일 또는 10일 간격으로 3회 처리 하였을 경우에 수확 시 최종잔류농도를 예측해보면, 각각  $0.47$ 과  $0.43 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fig. 9)으로 MRL 이하로 나타나, 현재 설정된 안전사용기준을 준수하면 수확 시 bifenthrin의 잔류문제가 없을 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구결과는 2009년 생산단계 농산물의 농약잔류허용기준 설정연구 결과의 일부이며, 연구비를 지원해주신 국립농산물품질관리원에 감사드립니다.

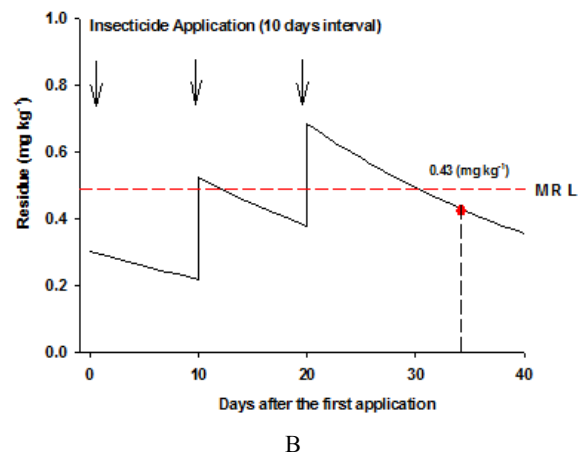


Fig. 9. Predicted final residue levels of bifenthrin in grape when calculated by dissipation curve utilizing 'safe use guideline' (A; 7 days interval, B; 10 days interval).

## &gt;&gt; 인 / 용 / 문 / 헌

- Tomlin, C (2006) The pesticide manual: A world compendium (14th edition). pp. 94, 321.
- Choi, K. I., J. H. Lee, H. S. Kim, H. R. Bae, K. D. Kim and K. Y. Seong (2000) Investigation of pesticide residue half lives in perilla leaf and lettuce leaf during cultivation. *Annual report of NAQS*, National Agricultural products Quality management Service; 5~15.
- Choi, K. I., K. Y. Seong, T. K. Jeong, J. H. Hur, K. Y. Ko and K. S. Lee (2002) Dissipation and removal rate of dichlorofluanid and iprodione residues on greenhouse cherry tomato. *Korea Journal of Environmental Agriculture*. 21: 231~236.
- Lee, J. H., H. W. Park, Y. S. Keum, C. H. Kwon, Y. D. Lee and J. H. Kim (2008) Dissipation pattern of boscalid in cucumber under greenhouse condition. *The Korea Journal of Pesticide Science*. 12(1):67~73.
- Miller, J. M. (2005) Chromatography : concepts and contrasts (2nd), Wiley Interscience, pp. 286~287, U.S.A.
- Kim, D. K., J. K. Kim, E. Y. Lee, I. Y. Park, H. H. Noh, Y. S. Park, T. H. Kim, C. W. Jin, K. I. Kim, S. S. Yun, S. K. Oh and K. S. Kyung (2007) Residual characteristics of some pyrethroid insecticides in Korea cabbage. *The Korea Journal of Pesticide Science*. 11(3):154~163.
- Kim, J. E., T. H. Choi (1992) Behavior of synthetic pyrethroid insecticide bifenthrin in soil Environment. I) Degradation pattern of bifenthrin and cyhalothrin in soils and aqueous media. *Korea Journal of Environmental Agriculture*. 11(2): 116~124.
- Kim, Y. S., J. H. Park, J. W. Park, Y. D. Lee, K. S. Lee and J. E. Kim (2002) Persistence and dislodgeable residues of chlorpyrifos and procymidone in lettuce leaves under greenhouse condition. *Koera Journal of Environmental Agriculture*. 21:149~155.
- Ko, K. Y., Y. J. Lee, D. J. Won, H. J. Park and K. S. Lee (2003) Residual pattern of procymidone and bifenthrin in perilla leaf during cultivating and storage. *Korea Journal of Environmental Agriculture*. 22:47~52.
- Seong, K. Y., K. I. Choi, M. H. Jeong, J. H. Hur, J. G. Kim and K. S. Lee (2004) Residue and half-lives of bitertanol and tebuconazole in greenhouse-grown pepper. *Journal of the Korea society for applied biological chemistry*. 47(1): 113~119.
- 농림수산식품고시 (2009) 생산단계 농산물의 유해물질 잔류허용기준, 제 2009-66호.
- 식품의약품안전청 (2009) 식품의 농약 잔류허용기준.
- 이영득 (2009) 식품공전 잔류농약분석법 실무 해설서 pp.3, 식품의약품안전청.
- (주) 랩프런티어 (2004) 식품 중 동시다성분 분석법 개선연구 pp.89, 식품의약품안전청.
- 정영호, 김장역, 김정환, 이영득, 임치환, 허장현 (2004) 최신농약학. pp.5, 339~342.
- 한국작물보호협회 (2009) 농약사용지침서.

## 포도의 재배기간 중 살충제 bifenthrin의 생산단계 농약잔류허용기준의 설정

김성우 · 이은미 · Yang Lin<sup>1</sup> · 박희원 · 이혜리 · 류명주 · 나예림 · 노재역<sup>2</sup> · 금영수 · 송혁환 · 김정환\*서울대학교 농생명공학부, <sup>1</sup>Qingdao Agricultural University, <sup>2</sup>국립농산물품질관리원

**요 약** 본 연구는 포도 재배 중 살충제 bifenthrin을 살포하고, 살포 후 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15일에 포도 시료를 채취하여 bifenthrin을 분석하고 bifenthrin의 생물학적 반감기를 산출한 다음 생산단계 농약 잔류허용기준(PHRL; Pre-Harvest Residue Limit)을 설정하였다. 포도 중 bifenthrin은 acetonitrile과 dichloromethane 으로 추출 및 분배 하여 GC/ECD로 분석 하였다. Bifenthrin의 정량한계는 0.01 ng이었고, 평균 회수율은 0.1 및 0.5 mg kg<sup>-1</sup> 두 수준에서 각각 104.08 ± 1.24% 와 92.25 ± 3.13%이었다. 포도 중 bifenthrin의 기준량 및 배량 살포시 생물학적 반감기는 각각 21일과 23일로 계산되었다. 또한 증체량에 따른 희석효과가 bifenthrin의 잔류량 감소에 있어 주요인자로 작용하지는 않았다. 잔류감소 회귀식을 이용한 생산단계 농약 잔류허용기준은 수확 10일전 0.60 mg kg<sup>-1</sup>, 또는 5일전 0.55 mg kg<sup>-1</sup>으로 제안하였다.

**색인어** bifenthrin, 생산단계 농약잔류허용기준 [PHRL(Pre-Harvest Residue Limit)], 생물학적 반감기