

애호박 중 Chlorpyrifos의 잔류특성 및 수확전 잔류량 예측

박효경 · 노현호 · 이광현 · 이재윤 · 박영순¹ · 강경원² · 이은영³ · 윤상순⁴ · 진충우⁴ · 경기성*

충북대학교 농업생명환경대학, ¹(재)금산국제인삼약초연구소, ²(주)한얼싸이언스,
³(주)동부한농, ⁴국립농산물품질관리원 충북지원

(2011년 12월 5일 접수, 2011년 12월 15일 수리)

Residual Characteristic of Chlorpyrifos in Squash and Estimation of Its Residues Before Harvest

Hyo Kyoung Park, Hyun Ho Noh, Kwang Hun Lee, Jae Yun Lee, Young Soon Park¹, Kyung Won Kang², Eun Young Lee³, Sang Soon Yun⁴, Chung Woo Jin⁴ and Kee Sung Kyung*

Department of Environmental & Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environment Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, ¹International Ginseng and Herb Research Institute, Geumsan 312-804, ²HANEARL SCIENCE Ltd., Sungnam 462-120, ³AgroLife Research Institute, Dongbu Advanced Research Institute, Dongbu Hannog Co., Ltd., Daejeon 305-708, ⁴National Agricultural Products Quality Management Service, Cheongju 361-856

Abstract

This study was carried out to survey the residual characteristic of chlorpyrifos and estimate their residues in squash before harvest. The pesticide was sprayed onto the crop at the recommended and its double rates 10 days before the prearranged harvest and sampling was done at 0, 2, 3, 5, 6, 7 and 10 days after spraying. The amounts of the chlorpyrifos residue in the crop was analyzed by chromatographic method. Limit of detection (LOD) of chlorpyrifos was 0.005 mg/kg and its recovery ranged from 95.21 to 102.69%. The initial concentration of chlorpyrifos sprayed with recommended dose exceeded its MRL of 0.1 mg/kg but its concentration was less than its MRL 10 days after application. However its concentration in case of the double dose was over its MRL both immediately and 10 days after application. Biological half-lives of chlorpyrifos sprayed onto squash was 2.5 and 2.9 days at the recommended and double doses, respectively. Ten days later, the residual concentration of chlorpyrifos in squash was decreased substantially. The concentration of chlorpyrifos was estimated in squash at the given day using its regression equations. The estimated concentration of chlorpyrifos in case of application with recommended dose was below its MRL at 10 days after application but its concentration in case of application with double dose was over its MRL at 10 days of the prearranged harvest. The rate of the estimated daily intake (EDI) of chlorpyrifos to its acceptable daily intake (ADI) was 282% right after application but it decreased to less than 18% at 10 days of the prearranged harvest.

Key words squash, pesticide residue, estimated concentration, EDI, ADI

서 론

농약은 병해충이나 잡초로부터 농작물을 보호하고 노동력

을 줄여주고 생산량을 증대 시켜 줄 뿐만 아니라 고품질 농산물 생산에도 기여하고 있다(이 등, 2008; 김 등, 2009). 이에 따라 국내외를 통틀어 세계 농약시장의 성장률은 1970년대 부터 현재까지 꾸준히 상승하였으며(한국작물보호협회, 2010),

*연락처 : Tel. +82-43-261-2562, Fax. +82-43-271-5921

E-mail: kskyung@cbnu.ac.kr

최근 10년간 농약시장의 성장률은 약 3.5%이고 매출액은 약 10,000백만 달러이었다(한국작물보호협회, 2011).

하지만 농약은 병균이나 해충을 방제하는 유기합성화학물이기 때문에 화학적 혹은 환경적 특성에 따라 환경 중 잔류될 수 있고(이 등, 2008; 김 등, 2009) 사람이나 동물에 과다하게 노출되거나 농약이 잔류한 농작물을 섭취하면 인체에 유해할 수 있다(Jeyaratnam, 1990). 작물에 살포된 농약은 대부분 시간이 지남에 따라 대기 중으로 확산 되거나 강우에 의해 유실되며, 미생물 분해, 광분해 및 가수분해 등을 거치고 수세, 가열 등의 가공과정을 거치면서 그 양이 감소한다(박 등, 2002; 김 등, 2003). 하지만 소비자들은 잔류량이 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 초과 하였는지의 여부에 상관없이 농산물에서 농약이 검출되었다는 사실만으로 안전을 위협한다고 불안해하고 있는 실정이다(서울시보건환경연구원, 2006).

농산물 중 잔류농약의 안전성을 확보하기 위하여 우리나라를 포함한 세계 각국 및 국제기구에서는 농약의 잔류허용기준을 설정하고 잔류농약 분석을 통하여 농산물 중 잔류농약을 규제함으로써 안전한 농산물을 소비자에게 공급될 수 있도록 제도화하고 있다(이 등, 2007). 1999년부터 농림수산식품부는 농산물품질관리법 제12조에 근거하여 생산단계 농산물의 잔류허용기준을 설정하고 있고 제14조에 의거 농산물 안전성 조사를 실시하여 MRL을 초과한 농산물은 폐기, 용도 전환, 출하 연기하여 행정적 조치를 취하고 있다(국립농산물품질관리원, 2011). 하지만 농산물은 공산품과 달리 이미 유통된 부적합 농산물의 수거 및 폐기가 어려운 실정이며, 유통된 부적합 농산물을 섭취하면 인위적으로 위해성을 제거하거나 감소시키는 것은 거의 불가능하다. 이러한 문제로 인하여 출하전 생산단계 농산물의 잔류농약에 대한 중요성이 지속적으로 제기되고 있다.

이를 위해서는 생산단계에서 농산물을 채취·분석한 결과를 잔류허용기준과 비교하여 출하시기와 안전성을 판단하여야 한다. 하지만 이러한 방법으로는 출하시기의 잔류량을 작물 재배 단계에서 정확히 판단하기가 어려워 적절한 출하시기를 예측하는데 무리가 있다. 실제로 2009년도에 88종의 농산물 1,503건이 고발, 폐기, 출하연기 및 용도전환의 행정적 처분을 받았으며, 2010년도에는 86종의 농산물 1,134건이 행정처분을 받았다(국립농산물품질관리원, 2010).

수확 전 작물재배 시기에 출하시기의 잔류량을 예측하기 위하여 일차별 잔류량을 이용하여 회귀곡선을 작성하고 생물학적 반감기(biological half-life)를 산출하여 과학적인 근거를 바탕으로 출하시기를 조절해야 한다. 이러한 과학적인 근거

로 농민은 부적합 농산물 생산을 줄여 행정적 처벌을 피할 수 있을 뿐만 아니라 경제적 손실을 줄일 수 있게 된다. 또한 부적합 농산물이 생산단계에서부터 차단되어 소비자는 안전한 먹거리를 제공받을 수 있게 된다(농림부, 2003; 이 등, 2009).

따라서 이 연구는 애호박 중 chlorpyrifos의 수확 전 최종 농약 살포일로부터 수확 일까지 농약의 경시적 잔류 특성을 구명하고 애호박 중 시험농약의 생물학적 감소곡선식을 이용하여 수확전 농산물 중 농약의 잔류량을 예측하는 모델을 개발하며, 농산물의 섭취에 따른 농약의 위해성을 판단하기 위하여 수행하였다.

재료 및 방법

시험농약

시험농약은 유기인계 살충제인 chlorpyrifos(Dr. Ehrenorfer, 순도 99.5%)이었으며, 포장시험용 농약은 질풍 15% 수화제((주)동부정밀)를 사용하였다. 또한 시험 농약의 안전사용기준 및 잔류허용기준은 Table 1에 제시하였다(식품의약품안전청, 2009; 한국작물보호협회, 2009).

시험 작물 및 포장

시험 작물은 애호박(미소)이었으며, 포장시험은 충북 청원군 강외면 궁평리에 위치한 비닐하우스를 임차하여 수행하였다. 비닐하우스 내 온도 및 습도를 측정하기 위하여 Thermo Recorder(T&D Corp., Japan)를 설치하여 1시간 간격으로 온도 및 습도를 측정하였다. 처리구는 기준량 및 배량 처리구를 3반복 배치하였고 반복 및 처리구 간 교차살포를 방지하기 위하여 완충대를 설치하였다. 또한 무처리구는 처리구와 다른 비닐하우스에 배치하여 시험 농약으로부터 오염을 차단하였으며, 시험 포장 배치도는 Fig. 1에 제시하였다.

약제살포 및 시료채취

농약사용지침서(한국작물보호협회, 2009)의 안전사용기준에 따라 동력분무기(MS 597H Maruyama, Japan)를 이용하여 4.0 kg/m²(56 psi) 압력으로 시험 농약의 기준량 및 배량을 살포하였으며, 약제 살포 후 0, 2, 3, 5, 6, 7, 10일차까지 경시적으로 시료를 채취하였다.

표준용액 조제 및 검량선 작성

Chlorpyrifos 표준품 20.1005 mg을 20 mL volumetric flask에 acetone으로 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을

Table 1. Pre-harvest interval of the commercial products of chlorpyrifos and its MRLs for squash

| Active ingredient content (%) | Standard dilution rate | Pre-harvest interval | | MRL ^{a)} (mg/kg) |
|-------------------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | | Last spraying day before harvest | Maximum application time | |
| 15 | 1,000 | 7 | 3 | 0.1 |

^{a)}Maximum residue limit.

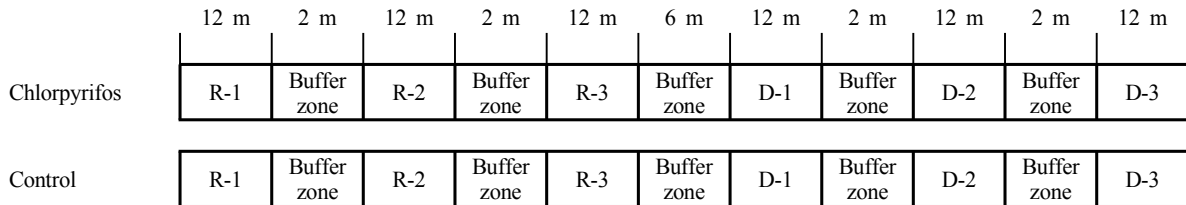


Fig. 1. A diagram showing the test plots of chlorpyrifos and its dimension in field experiment. The capital letters, R and D, in each test plot represent the recommended and double doses, respectively.

Table 2. Gas chromatographic conditions for the analysis of chlorpyrifos in squash

| | |
|------------------|---|
| Instrument | Agilent 6890 Gas chromatograph equipped with electron capture detector (ECD), Agilent, USA |
| Column | HP-5 capillary column, 30 m L. × 0.25 mm I.D. × 0.25 μL film thickness |
| Temperature | Oven Initial 180°C increased to 270°C at a rate of 10°C/min, hold for 5 min Detector 310°C |
| Flow rate | Carrier gas (N ₂) 1 mL/min |
| Injection volume | 1 μL |
| Split ratio | 50:1 |

조제하였다. 시험 농약의 stock solution을 acetone을 이용하여 각각 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 mg/L으로 희석한 후 기기에 주입하여 나타난 크로마토그램상의 피크면적을 기준으로 검량선을 작성하였다.

분석 시료 조제 및 기기분석

세절하여 마쇄한 애호박 20 g을 300 mL tall beaker에 넣고 100 mL의 acetone을 넣어 10,000 rpm에서 3분간 균질화한 후 Celite 545을 통과시켜 흡인 여과하였으며, 50 mL의 acetone으로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하였다. 여과액은 100 mL의 포화식염수와 400 mL의 증류수가 들어 있는 1 L 분액 여두에 옮기고 50 mL의 dichloromethane을 가한 후 Resipro shaker를 이용하여 270 rpm에서 10분간 진탕하는 방법으로 2회 분배하였다. Dichloromethane 분배액은 무수 sodium sulfate로 탈수한 후 35°C에서 감압농축 하였다.

130°C에서 5시간 이상 활성화한 Florisil 5 g을 glass column (1 cm I.D.×22 cm L.)에 건식 충전한 후 약 2 g의 무수 황산나트륨을 Florisil 상부에 넣고 n-hexane 50 mL로 컬럼

을 세척하여 안정화 시켰다. 상기 농축시료 잔사를 10 mL의 n-hexane에 녹여 column 상부에 가하여 흘러버리고 n-hexane: dichloromethan:acetonitrile(49.65:50:0.35, v/v/v) 45 mL로 chlorpyrifos를 용출하여 35°C에서 감압농축 하였다. 농축 건고된 시료는 2 mL의 acetone에 재용해한 후 GC-ECD로 분석하였으며, 기기분석 조건은 Table 2와 같다.

회수율 시험

무처리 애호박 시료에 시험 농약의 표준용액을 검출한계의 10배, 50배 수준이 되도록 처리한 후 앞서 언급한 잔류농약 분석법과 동일한 방법으로 수준별 3반복 분석하였다(농촌진흥청, 2010). 유럽연합(European Union, EU) 및 국제연합식량농업 기구(United National Food and Agriculture Organization, FAO)의 회수율과 변이계수의 기준은 70-120%와 20%이내이며, 미국 식품의약국(Food and Drug Administration, FDA)의 적합한 회수율 범위 기준은 80-110%이다(FAO, 2000; Lee, 2003). 우리나라의 경우 회수율 70-120%, 변이계수(변이계수 = 표준편차/평균치×100) 10% 이내로 권고하고 있다(농촌진흥청, 2010).

수확적 잔류량 예측

회귀곡선의 회귀식을 기준으로 수확전 시료 채취 날짜를 대입한 후 잔류량을 역으로 산출하여 수확전 잔류량을 예측하였다.

안전성 평가

일일섭취추정량(estimated daily intake, EDI)은 작물 내에 잔류하는 농약의 평균 잔류량에 일일식품섭취량(food daily intake)을 곱하고 1,000으로 나누어 식 (1)과 같이 산출하였다. 국민 1일 평균 식품 섭취량은 1998년-2002년에 국민영양조사의 결과를 바탕으로 작성한 농산물 중 중금속 실태조사에서 농산물 중 중금속 노출 위해성 및 기준·규격 평가방법조사(식품의약품안전청, 2005) 보고서를 이용하였고 호박의 1일 평균 식품 섭취량은 12.73 g/일이었다.

$$\text{일일섭취추정량} = \frac{\text{평균잔류량(mg/kg)} \times \text{식품일일섭취량(g/일)}}{1,000} \quad (1)$$

최대섭취허용량(maximum permissible intake, MPI)은 농약의 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI)에 한국인의 평균 체중 55 kg(식품의약품안전청, 2004)을 곱하여 식

(2)와 같이 산출하였다. 일일섭취허용량은 식품의약품안전청 잔류농약 데이터베이스(Pesticide Residue Database)를 참고하였으며, chlorpyrifos의 ADI는 0.01 mg/kg이었다(Tomlin, 2006).

$$\text{최대섭취허용량} = \frac{\text{일일섭취허용량}}{(\text{mg/kg 체중/일})} \times \text{한국인의 평균체중} \quad (2)$$

결과 및 고찰

검출한계, 정량한계 및 회수율

Table 3에 제시한 바와 같이 시험농약의 검출한계는 0.005 mg/kg이었고, 정량한계는 0.165 mg/kg이었다. 회수율은 95.2-102.7%이었고 변이계수는 2%미만으로 농촌진흥청에서 권고한 사항과 부합하여 분석법은 양호한 것으로 판단되었다(농촌진흥청, 2010). 또한 표준 검량선의 직선식은 양호하였다(R²=0.9958).

시료의 일자별 무게 변화

애호박은 시간이 경과함에 따라 무게가 약 18배 증가하였고 Fig. 2에 시료채취 일자별 무게 변화 그래프를 제시하였다.

Table 3. Limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ) and recovery of chlorpyrifos in squash

| LOD (mg/kg) | LOQ (mg/kg) | Fortification (mg/kg) | Recovery (%) | | | | CV (%) |
|-------------|-------------|-----------------------|--------------|-------------|-------------|---------------|--------|
| | | | Replicate 1 | Replicate 2 | Replicate 3 | Mean ± SD | |
| 0.005 | 0.165 | 0.05 | 98.66 | 101.12 | 102.69 | 100.82 ± 2.03 | 2.02 |
| | | 0.25 | 95.21 | 96.94 | 97.11 | 95.21 ± 1.05 | 1.10 |

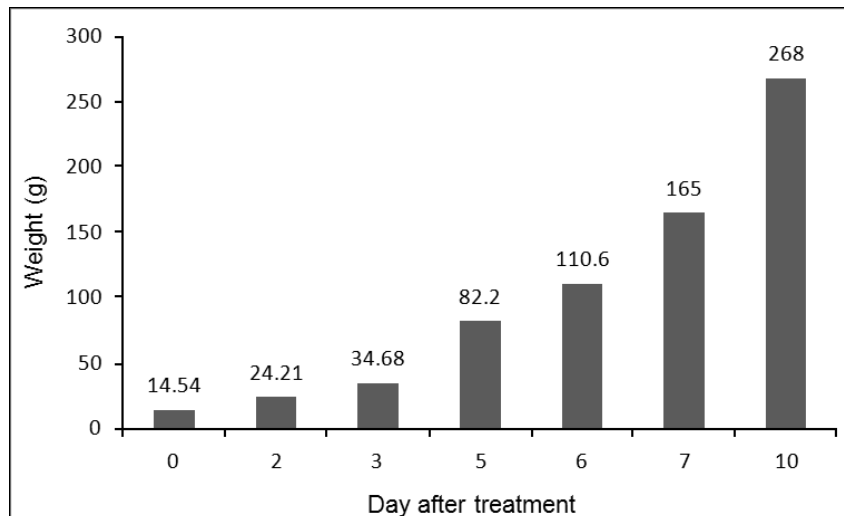


Fig. 2. Time-course changes in squash weight under greenhouse conditions.

시험농약의 경시적 잔류특성 및 생물학적 반감기

Chlorpyrifos의 잔류량은 Table 4에 제시한 바와 같이 약제 살포 당일 기준량 처리구 1.36 mg/kg, 배량 처리구 2.22 mg/kg으로 MRL인 0.1 mg/kg을 초과하였다. 또한 수확 예정일인 최종 약제 살포 후 10일차의 잔류량은 기준량 처리구의 경우 0.04 mg/kg로 MRL 이하였다. 배량 처리구의 잔류량은 0.14 mg/kg으로 MRL을 초과하였으며, 대표적인 시료 분석 크로마토그램을 Fig. 3에 제시하였다. 애호박 중 시험농약의 잔류량을 바탕으로 회귀곡선을 작성하였으며, 반감기는 기준량과 배량 각각 2.5일과 2.9일이었다(Fig. 4). 이는 김 등(2003)이 보고한 chlorpyrifos 및 chlorothalonil의 사과 생산단계별 잔류특성에 관한 연구에서 약제 살포 후 8일차에 잔류량이 MRL 이하였으나 수확 예정일인 7일차에는 MRL을 초과할 가능성이 있다는 내용과 유사하였으며, 이 등(2003)이 보고한 복숭아의 재배 및 저장기간 중 procymidone, chlorpyrifos 및 cypermethrin의 잔류량 변화에 관한 연구에서 최종 약제 살포 후 15일차의 기준량과 배량 처리구의 잔류량이 MRL 이하였으나 수확 예정일인 14일차에는 MRL을 초과할 가능성이 있다는 내용과 유사하였다.

수확전 잔류량 예측

시험농약의 잔류량을 잔류성 시험성적 회귀 검정표(농산물 품질관리원, 2010)에 대입하여 Fig. 5와 같이 회귀곡선을 도출하였고 이를 역으로 추정하여 수확전 잔류량을 예측한 결과

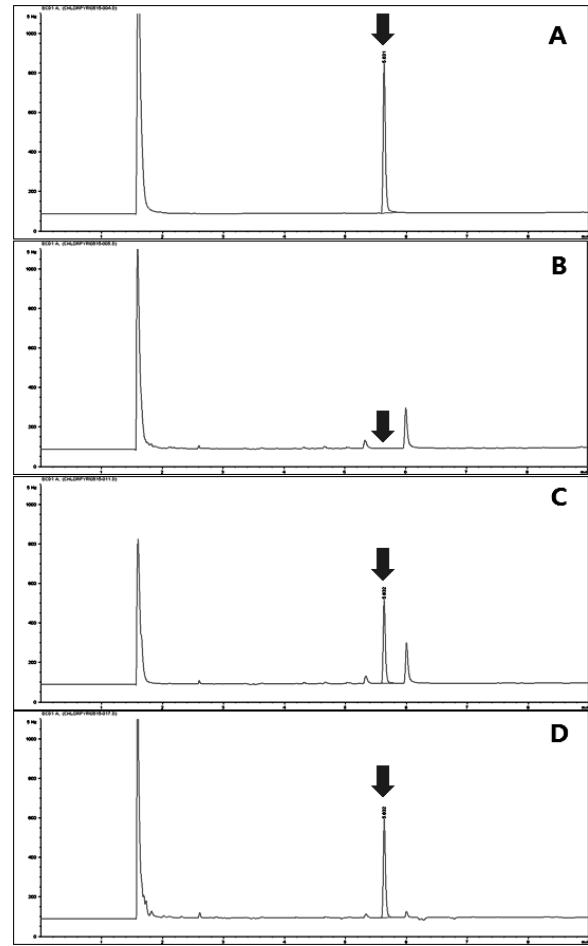


Fig. 3. Typical chromatograms of chlorpyrifos in squash. A, Standard chlorpyrifos; B, control; C, recovery and D, sample.

Table 4. Time-course concentration of chlorpyrifos in squash under greenhouse conditions

| Application | Days after treatment | Concentration (mg/kg) | | | | Half-life (day) |
|-------------|----------------------|-----------------------|-------------|-------------|---------------|-----------------|
| | | Replicate 1 | Replicate 2 | Replicate 3 | Average ± SD | |
| Recommended | 0 | 1.336 | 1.376 | 1.380 | 1.364 ± 0.025 | 2.5 |
| | 2 | 0.293 | 0.331 | 0.368 | 0.330 ± 0.038 | |
| | 3 | 0.231 | 0.235 | 0.250 | 0.239 ± 0.010 | |
| | 5 | 0.126 | 0.124 | 0.127 | 0.126 ± 0.002 | |
| | 6 | 0.101 | 0.111 | 0.112 | 0.108 ± 0.006 | |
| | 7 | 0.094 | 0.105 | 0.109 | 0.102 ± 0.008 | |
| | 10 | 0.044 | 0.037 | 0.039 | 0.040 ± 0.003 | |
| Double | 0 | 2.240 | 2.216 | 2.188 | 2.215 ± 0.026 | 2.9 |
| | 2 | 0.790 | 0.778 | 0.777 | 0.782 ± 0.007 | |
| | 3 | 0.741 | 0.766 | 0.753 | 0.753 ± 0.012 | |
| | 5 | 0.605 | 0.597 | 0.600 | 0.601 ± 0.004 | |
| | 6 | 0.545 | 0.539 | 0.540 | 0.541 ± 0.003 | |
| | 7 | 0.190 | 0.227 | 0.229 | 0.216 ± 0.022 | |
| | 10 | 0.133 | 0.149 | 0.148 | 0.143 ± 0.009 | |

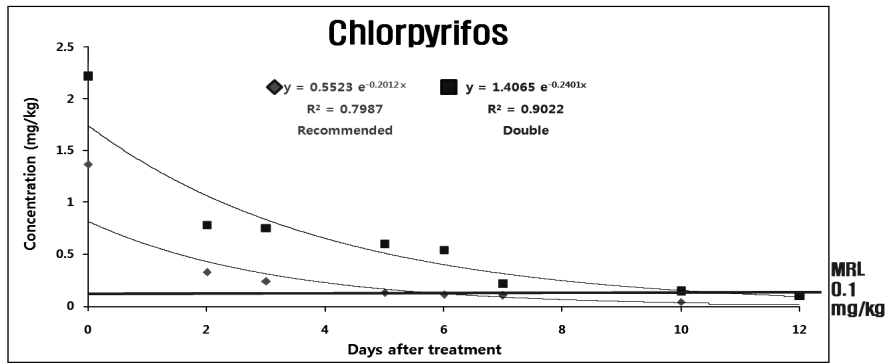


Fig. 4. Dissipation of the test pesticides in squash under greenhouse conditions.

| ID | CBNU | Treatment | MRL | Half-lives | | | | | | | |
|---------------------------------|----------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------|
| Crop | Squash | Recommended | 0.1 | 2.5 | | | | | | | |
| Pesticide | Chlorpyrifos | | | | | | | | | | |
| No. | t _i | y _i | ln(y _i) | t _i ² | t _i ln(y _i) | ln(y _i) ² | ln(Y _i) | e _i | e _i ² | SST(ln(y _i)) | SST(t) |
| 1 | 0 | 1.364 | 0.3104 | 0 | 0.0000 | 0.0964 | -0.5937 | 0.9041 | 0.8174 | 4.1158 | 16 |
| 2 | 1 | 0.330 | -1.1087 | 1 | -1.1087 | 1.2291 | -0.8748 | -0.2338 | 0.0547 | 0.3717 | 9 |
| 3 | 2 | 0.239 | -1.4313 | 4 | -2.8626 | 2.0486 | -1.1560 | -0.2753 | 0.0758 | 0.0824 | 4 |
| 4 | 3 | 0.126 | -2.0715 | 9 | -6.2144 | 4.2910 | -1.4372 | -0.6343 | 0.4023 | 0.1247 | 1 |
| 5 | 5 | 0.108 | -2.2256 | 25 | -11.1281 | 4.9534 | -1.9995 | -0.2261 | 0.0511 | 0.2574 | 1 |
| 6 | 7 | 0.102 | -2.2828 | 49 | -15.9795 | 5.2111 | -2.5618 | 0.2791 | 0.0779 | 0.3186 | 9 |
| 7 | 10 | 0.040 | -3.2189 | 100 | -32.1888 | 10.3612 | -3.4054 | 0.1865 | 0.0348 | 2.2516 | 36 |
| sum | 28 | 2.309 | -12.0283 | 188 | -69.48202 | 28.19075208 | -12.0283881 | 9.9627E-05 | 1.51395 | 7.52222 | 76 |
| aver. | 4 | 0.32986 | -1.71833 | 26.8571 | -9.926003 | 4.027250297 | -1.71834116 | 1.4232E-05 | 0.216279 | 1.0746029 | 10.857143 |
| Curvilinear regression | | ln(y _i) = -bt + ln(a) | | Analysis of variance | | | | | | | |
| y = ae ^{-bt} | | b = 0.2812 | Source of variation | | Sum of square | Degree of freedom | Variance | F | F _(1,7.95%) | | |
| Standard curvilinear regression | | a = 0.5523 | between treat | 6.0083 | 1 | 6.0083 | 19.8430 | >> | 5.9874 | | |
| y = 0.5523e ^{-0.2812t} | | R ² = 0.7987 | | experimnetal error | 1.5140 | 5 | 0.3028 | | | | |
| Classification | | s | SSt | D | s _m | t | t _(6, 0.025) | confidence interval | | minimum of regression coefficient | |
| value | | 0.55026 | 76 | 532 | 0.0631 | 4.4546 | 2.57058 | 0.2812 ± 0.1623 | 57.7% | 0.1189 | |

| ID | CBNU | Treatment | MRL | Half-lives | | | | | | | |
|---------------------------------|----------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------|
| Crop | Squash | Double | 0.1 | 2.9 | | | | | | | |
| Pesticide | Chlorpyrifos | | | | | | | | | | |
| No. | t _i | y _i | ln(y _i) | t _i ² | t _i ln(y _i) | ln(y _i) ² | ln(Y _i) | e _i | e _i ² | SST(ln(y _i)) | SST(t) |
| 1 | 0 | 2.215 | 0.7953 | 0 | 0.0000 | 0.6324 | 0.3411 | 0.4541 | 0.2063 | 2.0010 | 16 |
| 2 | 1 | 0.782 | -0.2459 | 1 | -0.2459 | 0.0605 | 0.1010 | -0.3469 | 0.1203 | 0.1394 | 9 |
| 3 | 2 | 0.753 | -0.2837 | 4 | -0.5674 | 0.0805 | -0.1391 | -0.1446 | 0.0209 | 0.1126 | 4 |
| 4 | 3 | 0.601 | -0.5092 | 9 | -1.5275 | 0.2592 | -0.3792 | -0.1299 | 0.0169 | 0.0121 | 1 |
| 5 | 5 | 0.541 | -0.6143 | 25 | -3.0717 | 0.3774 | -0.8594 | 0.2451 | 0.0601 | 0.0000 | 1 |
| 6 | 7 | 0.216 | -1.5325 | 49 | -10.7273 | 2.3485 | -1.3396 | -0.1928 | 0.0372 | 0.8339 | 9 |
| 7 | 10 | 0.143 | -1.9449 | 100 | -19.4491 | 3.7827 | -2.0599 | 0.1150 | 0.0132 | 1.7572 | 36 |
| sum | 28 | 5.251 | -4.33522 | 188 | -35.588886 | 7.541189275 | -4.3352162 | -5.8403E-06 | 0.474871 | 4.856311 | 76 |
| aver. | 4 | 0.75014 | -0.61932 | 26.8571 | -5.0841266 | 1.077312754 | -0.6193166 | -8.3433E-07 | 0.067839 | 0.693759 | 10.857143 |
| Curvilinear regression | | ln(y _i) = -bt + ln(a) | | Analysis of variance | | | | | | | |
| y = ae ^{-bt} | | b = 0.2401 | Source of variation | | Sum of square | Degree of freedom | Variance | F | F _(1,7.95%) | | |
| Standard curvilinear regression | | a = 1.4065 | between treat | 4.3814 | 1 | 4.3814 | 46.1330 | >> | 5.9874 | | |
| y = 1.4065e ^{-0.2401t} | | R ² = 0.9022 | | experimnetal error | 0.4749 | 5 | 0.0950 | | | | |
| Classification | | s | SSt | D | s _m | t | t _(6, 0.025) | confidence interval | | minimum of regression coefficient | |
| value | | 0.30818 | 76 | 532 | 0.0354 | 6.7921 | 2.57058 | 0.2401 ± 0.0909 | 37.8% | 0.1492 | |

Fig. 5. Standard curvilinear regression using the concentration of chlorpyrifos in squash at recommended and double dose.

Table 5. The estimated concentration of chlorpyrifos in squash at the given day using its regression equations

| Treatment | Days before harvest | | | | | | | MRL ^{c)} (mg/kg) |
|-----------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| | 10 | 8 | 7 | 5 | 4 | 3 | 0 | |
| R ^{a)} | 0.552 | 0.369 | 0.302 | 0.202 | 0.165 | 0.135 | 0.074 | 0.1 |
| D ^{b)} | 1.407 | 0.870 | 0.684 | 0.423 | 0.333 | 0.262 | 0.127 | |

^{a)}Recommended dose, ^{b)}double dose and ^{c)}maximum residue limit.

Table 6. Risk assessment of chlorpyrifos in squash at days after treatment

| Treatment | Days after treatment | Residue (mg/kg) | MRL ^{c)} | Food daily intake | EDI ^{d)} | ADI ^{e)} | MPI ^{f)} | %ADI ^{g)} | %MPI ^{h)} |
|-----------|----------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| R | 0 | 1.364 | 0.1 | 12.73 | 0.01736 | 0.01 | 0.55 | 173.637 | 3.157 |
| | 10 | 0.040 | | | 0.00051 | | | 5.092 | 0.093 |
| D | 0 | 2.215 | 0.1 | 12.73 | 0.02820 | 0.01 | 0.55 | 281.970 | 5.127 |
| | 10 | 0.143 | | | 0.00182 | | | 18.204 | 0.331 |

^{a)}Recommended dose, ^{b)}double dose, ^{c)}maximum residue level (mg/kg), ^{d)}estimated dietary intake (mg/kg b.w./day), ^{e)}acceptable daily intake (mg/kg b.w./day), ^{f)}maximum permissible intake (mg b.w./day), ^{g)}%acceptable daily intake = EDI/ADI*100 and ^{h)}maximum permissible intake = (EDI/MPI)*100.

는 Table 5에 나타내었다. 애호박 중 chlorpyrifos의 수확전 잔류량 예측 결과 수확 당일 기준량 처리구에서 MRL 이하였으며, 배양 처리구에서는 수확 예정일에 MRL인 0.1 mg/kg을 초과하는 0.127 mg/kg이었다. 이와 같이 수확전 잔류량을 예측하여 잔류허용기준의 초과여부를 판정함으로써 잔류허용기준을 초과하는 농약이 함유된 농산물의 유통을 차단하여 소비자에게 안전한 먹거리를 제공하는데 기여할 수 있다고 판단되었다.

잔류농약의 안전성 평가

애호박 중 잔류농약의 안전성 평가 결과는 Table 6에 나타냈으며, 일일섭취허용량(ADI) 대비 일일섭취추정량(EDI)인 %ADI는 최종 약제 살포 당일 배양 처리구에서 약 282%로 높았으나 수확 예정일인 10일차에 약 18%로 현저히 감소하였으며, %MPI는 약 5%로 수확 시기의 애호박은 해당 농약에 대하여 안전한 것으로 평가되었다. 김 등(2011)은 다류에 존재하는 잔류농약 노출 안전성 평가에서 시중에 유통중인 다류 65건(국내산 47건, 수입산 18건)을 대상으로 동시분석이 가능한 218종의 잔류농약을 모니터링 하였고 그 결과 시료에서 chlorpyrifos를 포함한 15종이 검출되었으나 검출 농약의 안전성 평가 결과 %ADI는 약 0.09% 이하로 모두 안전하다고 보고하였다. 또한 한 등(2003)이 충남지역 생산농산물에 대한 chlorpyrifos의 위해성을 평가한 결과 2001-2002년에 수행한 기타채소류(들깨잎 및 취나물) 중 chlorpyrifos의 %ADI는 약 0.3% 이하로 위해성이 매우 낮았다는 보고와 유사하였다.

감사의 글

이 논문은 2009년 국립농산물품질관리원 용역과제인 생산 단계 농산물의 농약 잔류허용기준설정연구 결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

FAO (2000) Joint FAO/WHO food Standards Programme Codex Alimentem.

Jeyaratnam, J. (1990) Acute pesticide poisoning : A major global health problem, World health statistics quarterly 43(3): 139-144.

Lee, P. W. (2003) Handbook of residue analytical methods for agrochemicals, John Wiley & Sons 1:13-37.

Tomlin, C. (2006) The pesticide manual (14th ed.), British Crop Protection Council. UK., pp.186-187.

국립농산물품질관리원 (2010) 잔류성 시험성적 회귀분석 검토보고서.

국립농산물품질관리원 (2011) 농산물품질관리법 pp.11-12.

김성우, 이은미, Yang Lin, 박희원, 이혜리, 류명주, 나예림, 노재역, 금영수, 송혁환, 김정환 (2009) 포도의 재배기간 중 살충제 bifenthrin의 생산단계 농약잔류허용기준의 설정 13(4):241-248.

김영숙, 박주황, 박종우, 이영득, 이규승, 김장익 (2003) Chlorpyrifos 및 chlorothalonil의 사과 생산단계별 잔류특성, 한국환경농학회지 22(2):130-136.

김재관, 오문석, 김기유, 김영수, 손미희, 배호정, 강충원, 박용복, 윤미혜, 이정복, 정주연 (2011) 다류에 존재하는 잔류농약 노출

- 안전성 평가, 농약과학회지 15(1):28-35.
- 농림부 (2003) 작물의 생산단계 잔류농약 허용기준 설정 연구 p.11.
- 농촌진흥청 (2010) 농약관리법령 및 고시훈령집 p.291, 336.
- 박종우, 주리아, 김장익 (2002) 배추김치의 담금 및 숙성과정중 유기인계 농약의 제거, 한국식품위생·안전성학회지 17(2):87-93.
- 서울시보건환경연구원 (2006) 채소류의 잔류농약 안전실태 조사, pp.1-6.
- 식품의약품안전청 (2004) 국가 잔류농약 안전관리망 구축 사업 중 식품 중 농약잔류기준 체계개선 연구.
- 식품의약품안전청 (2005) 농산물 중 중금속 노출 위해성 및 기준·규격 평가방법 조사.
- 식품의약품안전청 (2009) 식품의 농약잔류허용기준 p.54, 67, 76.
- 이민호, 김석호, 박영균, 조경연, 신병곤, 김종한, 권찬혁, 손재근, 김장익 (2007) 들깨잎 재배 중 chlorfluazuron의 잔류량 변화 및 잔류분석법 시험, 농약과학회지 11(2):106-116.
- 이용재, 고광용, 원동준, 길근환, 이규승 (2003) 복숭아의 재배 및 저장기간 중 procymidone, chlorpyrifos 및 cypermethrin의 잔류량 변화, 한국환경농학회지 22(3):220-226.
- 이종화, 박희원, 금영수, 권찬혁, 이영득, 김정한 (2008) 시설 내 오이 재배 중 살균제 boscalid의 잔류특성, 농약과학회지 12(1):67-73.
- 이주희, 전영환, 신갑식, 김효영, 박은정, 김태화, 김장익 (2009) 시설재배 참외 중 살균제의 생물학적 반감기, 한국환경농학회지 28(4):419-426.
- 한국작물보호협회 (2009) 농약사용지침서 p.460, 582.
- 한국작물보호협회 (2010) 생활과 농약, pp.30-33.
- 한국작물보호협회 (2011) 생활과 농약, pp.26-29.
- 한국탁, 이규승, 조성민, 김구섭, 이은경 (2003) 충남지역 생산농산물에 대한 chlorpyrifos의 위해성 평가, 한국농약과학회 학술발표대회 논문집 p.64.

애호박 중 Chlorpyrifos의 잔류특성 및 수확전 잔류량 예측

박효경 · 노현호 · 이광현 · 이재운 · 박영순¹ · 강경원² · 이은영³ · 윤상순⁴ · 진총우⁴ · 경기성*

충북대학교 농업생명환경대학, ¹(재)금산국제인삼약초연구소, ²(주)한얼씨어нс,
³(주)동부한농, ⁴국립농산물품질관리원 충북지원

요 약 본 연구는 애호박 중 chlorpyrifos의 수확 전 최종 농약 살포일로부터 수확 일까지 농약의 잔류량 감소 추이를 파악하여 생산단계 농산물 중 농약의 잔류 특성 조사, 수확전 수확 예정일의 잔류량 예측 및 생산단계 농산물의 안전성을 평가하기 위하여 수행하였다. Chlorpyrifos의 검출한계는 0.005 mg/kg이었고, 검출한계의 10배와 50배 수준으로 농약을 처리하여 수행한 회수율은 95.2-102.7%로 양호하였다. 최종 약제 살포 당일 기준량 및 배량 처리구의 잔류량은 MRL인 0.1 mg/kg을 초과하였으나 수확 예정일인 10일차의 기준량 처리구는 MRL 이하였으며, 배량 처리구의 경우 MRL을 초과하였다. 애호박 중 chlorpyrifos의 생물학적 반감기는 기준량과 배량 처리구 각각 2.5일과 2.9일이었다. 최종 약제 살포 후 애호박 중 chlorpyrifos의 잔류량은 시간이 경과되면서 감소하는 경향이었는데, 이는 농약의 분해와 더불어 애호박이 증체함에 따라 잔류농약의 농도가 희석된 결과라고 판단되었다. 잔류시험 후 시험농약의 잔류량을 바탕으로 작성한 회귀곡선을 이용하여 수확전 잔류량을 예측한 결과 수확 당일 기준량 처리구에서 MRL 이하였으나 배량 처리구에서는 수확 예정일에 MRL을 초과하였다. 또한 애호박 중 chlorpyrifos의 잔류량으로 산출한 일일섭취허용량(ADI) 대비 일일섭취추정량(EDI)은 배량 처리구에서 282%로 높았으나 수확 예정일에는 18%로 감소하였다.

색인어 애호박, 잔류농약, 잔류량예측, 일일섭취허용량, 일일섭취추정량