

Research Article

Open Access

취나물의 재배기간 중 살충제 Chlorfenapyr와 살균제 Fenarimol의 생산단계 농약잔류허용기준의 설정

임종성,¹ 홍지형,¹ 이초룡,¹ 한국탁,² 이유리,² 이규승^{1*}

¹충남대학교 농화학과, ²국립농산물품질관리원 충남지원

Establishment of Pre-Harvest Residue Limit(PHRL) of Insecticide Chlorfenapyr and Fungicide Fenarimol during Cultivation of Chwinamul(*Aster scaber*)

Jong-Sung Lim,¹ Ji-Hyung Hong,¹ Cho-Rong Lee,¹ Kook-Tak Han,² Yu-Ri Lee,² and Kyu-Seung Lee^{1*} (¹Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, 220 Kung-dong Yusung-ku, Daejeon 305-764. Republic of Korea, ²Chungnam Provincial Office, National Agricultural Products Quality Management Service)

Received: 23 February 2011 / Accepted: 20 March 2011

© The Korean Society of Environmental Agriculture

Abstract

BACKGROUND: This study was performed to investigate pre-harvest residue limit (PHRL) in Chwinamul, to estimate biological half-life for residue of each pesticide. Chwinamul was sprayed with pesticides of standard and double application rate. Chlorfenapyr and fenarimol were sprayed once on Chwinamul at 10 days before harvest, and it was sampled 7 times and analysed the residual change of two pesticides.

METHODS AND RESULTS: Chwinamul sample was extracted with acetonitrile and partitioned with dichloromethane, and pesticide residues were determined with GC-ECD. Method quantitation limit (MQL) of chlorfenapyr was 0.10 mg/kg and that of fenarimol was 0.02 mg/kg. Recoveries of chlorfenapyr at two fortification levels of 1.0 and 5.0 mg/kg were 94.2±1.70 and 99.0±1.61%, respectively. Recoveries of fenarimol at two fortification levels of 0.2 and 1.0 mg/kg were 92.1±2.14 and 83.1±1.98%, respectively.

CONCLUSION(s): The biological half-lives of chlorfenapyr were about 3.5 days at standard application rate,

and 3.4 days at double application rate. The biological half-lives of fenarimol were about 6.0 days at standard application rate, and 5.9 days at double application rate. The PHRLs of chlorfenapyr were recommended as 13.02 and 6.25 mg/kg for 10 and 5 days before harvest, respectively. And the PHRLs of fenarimol were recommended as 2.80 and 1.67 mg/kg for 10 and 5 days before harvest, respectively.

Key Words: Biological half-lives, Chlorfenapyr, Fenarimol, MRL, Pre-Harvest Residue Limit(PHRL)

서론

농약은 병해충 및 잡초를 방제하여 농작물을 보호하여 농업 생산성을 증대함과 동시에 농산물의 품질 향상에 사용되어 현대 농업에서는 없어서는 안되는 중요한 농자재 중 하나이다. 그러나 농업용으로 사용되는 약제는 다양한 종류의 병해충 및 잡초를 효과적으로 방제하기 위하여 여러 형태의 화학 구조를 가지고 있고 사용된 후에도 환경조건에 따라 환경 및 농작물 중에 잔류되는 경우가 있다(Jeong *et al.*, 2004). 따라서 농약이 지나치게 잔류된 농작물을 섭취한다면 건강상의 문제가 될 수 있기 때문에 농작물 중 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limit; MRL)을 설정하여 국제적 수준에서는 물론, 국가차원으로 관리 감독하고 있다.

*교신저자(Corresponding author):

Tel: +82-42-821-6735 Fax: +82-42-822-5781

E-mail: kslee@cnu.ac.kr

소면적 재배작물은 경지면적 1,000 ha 미만으로 재배되는 작물을 말하며, 근대, 들깨, 미나리, 상추, 취나물 등의 채소류가 이에 속한다. 소면적 재배작물이 신선채소로서 생식으로 소비되고 있는 상황에서 등록약제의 부족으로 인한 농약의 오남용에 따라 소비자의 안전성에 문제가 제기될 수 있으며, 분석결과 당해 품목에 잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 경우에는 식품의약품안전청의 적용지침에 따라 채소류의 경우 소분류 중 가장 낮은 최저 기준이 적용되므로 소면적 재배작물 중 채소작물에 해당하는 취나물은 부적합률이 높게 나타났다(Lee *et al.*, 2007). 식약청에서는 2010년 12월 31일 기준으로 420종의 농약에 대해 농산물의 농약잔류허용기준을 설정하였고, 취나물에는 2010년 현재까지 약 19여종의 농약에 대해 잔류허용기준이 설정되어 있다. MRL을 만족하는 농산물과 식품의 확보를 위해 잔류농약검사가 이루어지는데, 농산물 식품 중 잔류농약의 검사는 식품의약품안전청, 시도 보건환경연구원, 국립농산물품질관리원 등에서 수행하고 있다. 국내에서 생식용으로 주로 소비되는 채소류 중 엽채류에 해당되는 취나물은 재배특성상 연속 수확작물이며 성장속도가 빨라 수확간 소요일수가 상당히 짧은 특징이 있다. 취나물의 이러한 소비 및 재배특성을 감안할 때, 취나물 재배시 사용되는 농약들의 수확물 중 잔류수준의 안전성 평가는 타 작물에 비하여 상대적으로 중요성이 크다고 할 수 있다(Lee *et al.*, 2000). 수확 후 및 유통단계에서 주로 농약잔류검사를 하게 되는데 그 결과 MRL을 초과한 부적합 농산물은 대부분 폐기처분하게 되고, 이런 과정은 농산물 생산, 유통, 처리비용으로 인해 생산자인 농민에게 막대한 손실을 주게 된다. 특히, 취나물과 같은 농산물은 수확물의 신선도상 유통기간이 매우 짧으므로 출하 후 농약잔류검사제도로는 그 분석결과가 산출되는 시점에 이미 유통이 종료되어 시기상 관리 및 제재 조치를 하기가 어렵다. 잔류농약검사가 진행되는 동안 이미 출하된 농산물이 소비자에게 유통되면 건강위해성을 야기할 수 있기 때문에 농식품 중 잔류농약조사는 국민 보건상 아주 중요한 사안이다(Ko *et al.*, 2003; Lee *et al.*,

2008).

따라서 이러한 농작물들의 잔류농약에 대한 안전성 평가는 출하 전에 검사하는 것이 바람직할 것으로 생각된다(Kim *et al.*, 2002). 이러한 문제점을 해결하는 가장 적절한 방법은 생산기간 중에 살포된 농약의 잔류량을 수확전 일정기간 조사하여 잔류농약의 감소회귀식과 생물학적 반감기를 산출하여 합리적인 잔류감소 예측식을 만드는 것이다. 즉, 수확시 잔류량을 예측하여 MRL을 초과할 가능성이 있는 농산물을 판별해 출하연기 또는 폐기처분 등의 조치를 조기에 취할 수 있는 것이다(Choi *et al.*, 2002; Ko *et al.*, 2003; Seong *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2009). 이런 이유로 만들어진 기준이 '생산단계 농약잔류허용기준, Pre-Harvest Residue Limit(PHRL)'이며, 2010년까지 국립농산물품질관리원에서 46개 작물, 120성분에 대해 681개의 생산단계 농약잔류허용기준을 설정고시했다. 이와 같이, 농약잔류문제는 자칫 생산자와 소비자 모두에게 피해를 줄 수 있으므로 좀 더 효과적인 농약잔류평가체계를 확립하여 일반소비자들이 우리농산물에 대해 가지고 있는 불안감을 해소시키는데 큰 도움이 될 것으로 판단된다.

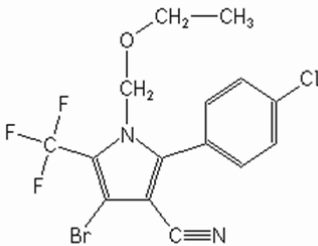
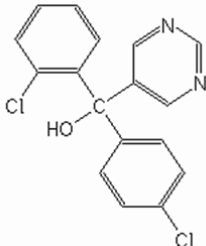
본 연구는 살충제 chlorfenapyr와 살균제 fenarimol의 취나물 중 잔류농약분석법을 개발하여 확립하고, 시설재배되고 있는 취나물에 살포하여 일정한 시점별로 취나물 중 잔류된 각 농약의 잔류량 수준을 조사하여 잔류농약 감소회귀식과 생물학적 반감기를 산출하여 시설재배 취나물에 대한 chlorfenapyr와 fenarimol의 수확전 생산단계 농약잔류허용기준을 설정하여 추천하였다.

재료 및 방법

시험약제, 시약 및 기구

Chlorfenapyr(표준품 순도 99.7%)와 fenarimol(표준품 순도 99.5%)은 분석용 표준품을 사용하였다(Table 1). Chlorfenapyr와 fenarimol분석에 사용된 시약 및 기구는 dichlo-

Table 1. Characteristic properties of chlorfenapyr and fenarimol (Tomlin, C.D.S., 2009)

Common names	Chlorfenapyr(insecticide)	Fenarimol(fungicide)
Physical chemistry	M.W. : 407.6, Log Pow : 4.83, Vapor pressure : <1.2 × 10 ⁻² mPa (20°C)	M.W. : 331.2, Log Pow : 3.69, Vapor pressure : 0.065 mPa (25°C)
MRL(Chwinamul)	3 mg/kg	1 mg/kg
Structure		

romethane(Merck, HPLC grade), acetone(Burdick&Jackson, HPLC grade), *n*-hexane(SKY SOLTECH, for pesticide residue analysis), ethyl acetate (Burdick&Jackson, High Purity Solvent), sodium chloride(Junsei GR, Japan), sodium sulfate(Junsei GR, Japan), SPE cartridge (SPELCO ENVI-Carb SPE Tubes), Rotary vacuum evaporator(EYELA, Japan)를 사용하였다.

살포용 농약은 논산시 소재 농약사에서 구입하였고, 취나물에 대한 제품의 안전사용기준은 chlorfenapyr 5% 유제(상표명; 렘페이지 유제)가 20 L의 물에 약제 20 mL를 섞어 1000배 희석 수확전 7일 3회 살포, fenarimol 12.5% 유제(상표명; 동부훼나리 유제)는 20 L의 물에 약제 6.7 mL를 섞어 3000배 희석 수확전 3일 2회 살포이다.

시험작물재배

시험작물은 취나물(학명: *Aster scaber*)로서 충청남도 논산시 양촌면 채광리에 위치한 시설재배지 1동을 임차하였다. 길이 70 m 폭 5 m = 350 m²의 시험포장에 시험구를 약제처리별 기준량과 배량으로 3반복 배치하고 교차오염을 방지하기 위하여 완충지대로 처리구마다 2 m씩 거리를 두었다. 또한, 온습도계로 시험기간 중 시설재배동의 온도와 습도 측정을 실시하였다.

약제살포 및 시료채취

Chlorfenapyr 5% 유제와 fenarimol 12.5% 유제를 안전사용기준에 따라 기준량과 배량으로 조제하여 동력분무기를 이용하여 농약이 충분히 작물에 묻도록 흐를 정도로 1회 살포하였다. 농약살포 후 약제가 마른 것을 확인하고 2시간 이내(0일차), 1, 2, 3, 5, 7, 10일차(0일차에 샘플링한 때와 동일한 시간; 오전 10시)에 시료를 처리구별로 1 kg 정도씩 채취하여 각각의 무게를 측정 후 생장곡선을 작성하였다.

표준검량선 작성

Chlorfenapyr 표준품 100.3 mg을 100 mL acetone에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 만들었다. 이를 단계별로 희석하여 0.05, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 mg/L의 working solution을 만들고, fenarimol은 표준품 100.5 mg을 100 mL acetone에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 만들었다. 이를 단계별로 희석하여 0.01, 0.05, 0.1, 1.0, 3.0 및 5.0 mg/L의 working solution을 만든 후 각각 1 µL씩 GC-ECD에 주입하여 나타난 크로마토그램상의 peak면적을 기준으로 검량선을 작성하였다.

정량분석한계(MQL : Method Quantitation Limit)

정량분석한계는 최소검출량, 시료량 및 분석조작 중의 희석 배율을 고려하여 식(1)에 의해 계산하였다.

$$\text{최소검출량(ng)} = \frac{\text{최종희석량(mL)}}{\text{기기주입량(µL)}} \times \frac{\text{희석배수}}{\text{분석시료(g)}} = \text{MQL(mg/kg)} \quad (1)$$

취나물 중 chlorfenapyr와 fenarimol의 회수율

무처리 취나물 시료를 마쇄한 후 20 g을 칭량하여 검출한계의 10배, 50배가 되도록 처리, 혼화하여 1.0 mg/kg 및 5.0 mg/kg이 되도록 chlorfenapyr 표준용액을 처리하고, 0.2 mg/kg 및 1.0 mg/kg이 되도록 fenarimol 표준용액을 처리한 다음, 70 mL의 acetonitrile을 첨가하여 30분간 충분히 진탕하였다. 특히, fenarimol의 경우 태양광에서 급속히 분해되는 물리화학적 특성(Tomlin, C.D.S., 2009) 때문에 실험에 사용되는 초자기구를 알루미늄 호일로 포장하여 빛의 노출을 최대한 막았다. 진탕 후 균질시료를 Whatman GF/A filter paper와 celite 545를 이용하여 Büchner funnel에서 흡인여과한 후, 20 mL의 acetonitrile로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하여 40°C에서 감압농축하였고, 농축시료에 포화식염수를 50 mL, 증류수 400 mL를 첨가한 후, 분액여두에 옮겨 dichloromethane 70, 30 mL씩으로 2회 분배한 후 유기용매층을 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 수분을 제거하여 40°C에서 rotary vacuum evaporator를 이용하여 감압농축하였다. 농축 건조된 시료를 *n*-hexane 8 mL에 재용하였다. 상기 재용액 중 1 mL만을 *n*-hexane으로 충진시킨 Envi-Carb SPE cart.에 loading한다. dichloromethane:ethyl acetate = 7:3로 15 mL를 받아서 감압농축하였다. 건조물을 다시 acetone 5 mL로 용해한 다음 상기 재용액을 GC-ECD에 1 µL를 주입, chromatogram상에 나타난 peak의 면적을 측정하고 표준검량선에 의해 함유농도를 산출하였다. 그리고 앞서의 분석과정을 3회 행하여 회수율을 구하였다.

기기분석 조건(GC-ECD)

취나물 중 chlorfenapyr와 fenarimol의 분석은 micro-electron capture detector(µ-ECD)가 장착된 Agilent 6890 plus with 7683B autosampler(USA) GC를 사용하였다 (Table 2).

Table 2. GC conditions for the analysis of the pesticide residue in Chwinamul

Instrument	Agilent 6890 plus with 7683B autosampler
Detector	Electron Capture Detector(µ-ECD)
Column	DB-5 (30 m 0.25 mm, 0.25 µm)
Temperature(°C)	INJ (260°C), DET (280°C), Oven 80°C(2 min) - 15°C/min - 250°C - 10°C/min - 280°C(5 min) - 15°C/min - 300°C(10 min)
Flow rate	Carrier gas(N ₂), column (1 mL/min), total (53.3 mL/min)
Split ratio	50:1
Injection volume(µL)	1

취나물 중 chlorfenapyr와 fenarimol의 분석

약제 살포 후 0(2시간 이내), 1, 2, 3, 5, 7, 10일차에 취나물 시료를 채취하여 chlorfenapyr와 fenarimol의 회수율분석과 동일한 방법으로 분석을 실시하였다.

취나물 중 chlorfenapyr와 fenarimol의 희석효과 분석

일자별 chlorfenapyr와 fenarimol의 잔류농도와 취나물의 무게 변화를 고려하여 growth dilution effect(I)는 식(2), growth dilution effect를 배제한 농약만의 잔류농도(II)는 식(3)에 의하여 산출하였고, 이를 근거로 잔류감소곡선을 작성하였다(Kim *et al.*, 2009).

$$I = \frac{0\text{일차 농약의 잔류량} \times 0\text{일차 취나물 무게}}{\text{수확 일자별 취나물 무게}} \quad (2)$$

$$II = \frac{0\text{일차 농약의 잔류량} - (I \text{식} - \text{수확 일자별 농약의 잔류량})}{\text{농약의 잔류량}} \quad (3)$$

생산단계 농약잔류허용기준

생산단계 농약잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit)은 chlorfenapyr와 fenarimol의 생물학적 반감기에서 산출한 잔류감소회귀곡선을 국립농산물품질관리원에서 개발한 SafeQ IN의 SPSS통계프로그램에 적용하여 설정하였다.

결과 및 고찰

취나물 재배기간 중 시설재배동의 기상조건 및 생체량 증체율

10일간의 시험기간 동안 취나물 재배시설내의 평균기온은 23.8-45.1℃, 평균습도는 53.8-95.1%이었다. 약제살포 10일 후의 취나물 단위개체당 무게는 초기약제 살포일에 비하여 2.91g(155.6%)증가하였다.

검량선 작성

Chlorfenapyr표준용액 0.05-10.0 mg/L을 분석하여 얻은 검량곡선의 회귀방정식은 $y = 32398x - 348.13$ ($R^2 = 1.0000$), fenarimol표준용액 0.01-5.0 mg/L을 분석하여 얻은 검량곡선의 회귀방정식은 $y = 25751x - 70.259$ ($R^2 = 0.9996$)로 직선성이 상당히 양호하였다.

정량분석한계의 설정

국내 잔류농약 분석법의 기준은 분석기기의 검출한계를 GLC의 경우 $S/N \geq 3$ 인 화합물의 양으로 규정하고 있다. 또한 분석법의 검출한계는 식품의 경우 0.05 mg/kg 이하를 만족하면서 동시에 잔류허용기준(MRL)의 1/2-1/10까지 검출하도록 규정하고 있다(Lee, 2009). 본 연구의 정량분석한계(MQL)는 식(1)에 대입하면 chlorfenapyr가 0.10 mg/kg이고, fenarimol이 0.02 mg/kg으로서 식품의약품안전청에서 추천하는 잔류분석법 기준을 만족하였다.

분석법의 회수율 검증

회수율 검증을 위하여 마쇄한 무처리 취나물 시료 20 g에 chlorfenapyr와 fenarimol 표준용액을 검출한계의 10배, 50배가 되도록 처리하고 균질하게 혼합한 후 각각 앞서의 분석과정을 3회 반복하여 회수율을 산출하였다. 취나물 시료에서의 chlorfenapyr의 머무름 시간은 15.37 min, fenarimol은 18.55 min이었으며, 두 약제의 peak와 중첩되는 방해물질은 없었는데 크로마토그램은 (Fig. 1)에 제시하였다. Chlorfenapyr의 회수율 결과 1.0, 5.0 mg/kg의 두 수준에서 각각 $94.2 \pm 1.70\%$ 와 $99.0 \pm 1.61\%$, fenarimol은 0.2, 1.0 mg/kg에서 각각 $92.1 \pm 2.14\%$ 와 $83.1 \pm 1.98\%$ 으로 식품의약품안전청에서 권장하는 회수율 70-120%, 변이계수(CV) 10% 이내의 수준을 모두 만족하여서 분석법상의 신뢰성과 효율성을 입증하였다(Lee, 2009), (Table 3).

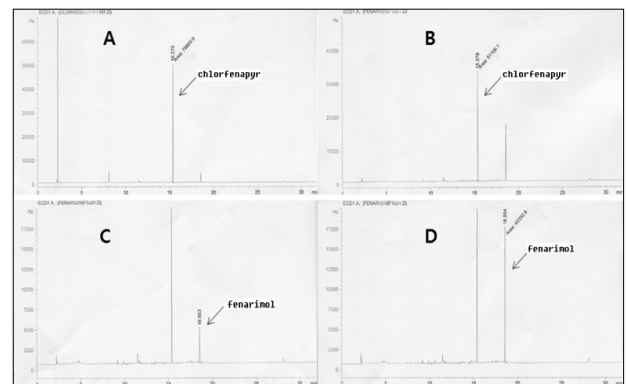


Fig. 1. GC-ECD chromatograms of chlorfenapyr(A; recovery, B; sample) and fenarimol(C; recovery, D; sample).

Table 3. Recoveries and MQLs for chlorfenapyr and fenarimol on Chwinamul

Pesticide	MQL(mg/kg)	Fortification level(mg/kg)	Recovery \pm CV ^{a)} (%)
Chlorfenapyr	0.10	1.0	94.2 \pm 1.70
		5.0	99.0 \pm 1.61
Fenarimol	0.02	0.2	92.1 \pm 2.14
		1.0	83.1 \pm 1.98

^{a)}Coefficient of variation = (Standard deviation / average) 100

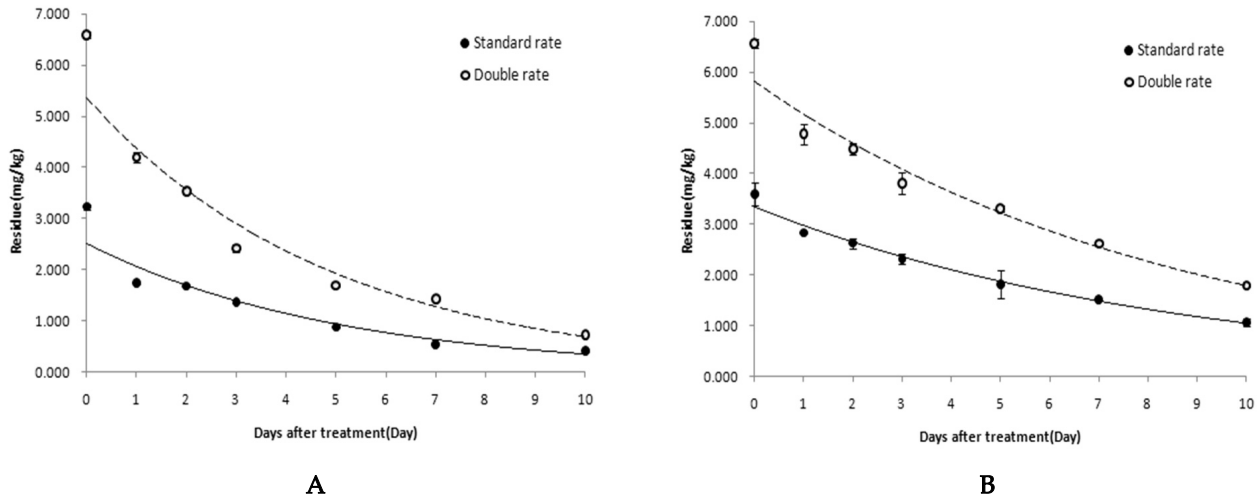


Fig. 2. Dissipation curves of chlorfenapyr(A) and fenarimol(B) on Chwinamul during cultivation period.

취나물 중 농약 잔류량 변화

농산물의 재배기간 중 살포된 농약의 잔류량은 약제의 물리 화학적 특성, 제형, 기상상황, 약제처리방법, 재배조건, 약제살포 후 수확의 경과일수 및 작물체의 생육으로 인한 생체량 증가에 의해 영향을 받는다(Jeong *et al.*, 2004). 취나물 재배시 chlorfenapyr 유제를 기준량과 배량 살포한 다음 일정한 기간이 지난 후 농약의 잔류량을 측정하여 약제의 잔류양상을 분석한 결과 chlorfenapyr 기준량 살포시 초기 잔류량은 3.23 mg/kg로 MRL 3 mg/kg보다 약간 높은 수치였으나, 배량 살포시 초기 잔류량은 6.59 mg/kg로 MRL보다 두배를 상회하는 수치를 나타내었지만, 10일 후에는 기준량과 배량에서 각각 0.41 mg/kg, 0.73 mg/kg으로 모두 MRL 이하로 낮아졌으며, 기준량은 초기 잔류량보다 1/7.87, 배량은 초기 잔류량보다 1/9.02로 낮아졌다(Fig. 2). chlorfenapyr의 잔류감소 회귀식은 기준량에서 $y = 2.5155e^{-0.1966x}$ ($R^2 = 0.9536$), 배량은 $y = 5.3734e^{-0.2048x}$ ($R^2 = 0.9671$)이었고, 이 식을 이용하여 산출된 chlorfenapyr의 재배 중 생물학적 반감기는 기준량과 배량 처리시 각각 3.526일과 3.384일이었다.

Fenarimol 유제를 기준량과 배량 살포하고 일정 간격마다 농약 잔류량을 측정하여 농약 잔류양상을 파악한 결과 fenarimol 기준량 살포시 초기 잔류량은 3.59 mg/kg로 MRL 1.0 mg/kg 보다 3배 높은 수치였으며, 배량 살포시 초기 잔류량은 6.56 mg/kg으로 MRL보다 6배를 상회하는 수치를 나타내었지만, 10일 후에는 기준량과 배량에서 각각 1.07 mg/kg, 1.80 mg/kg으로 모두 MRL에 근접하게 낮아졌으며, 기준량은 초기 잔류량보다 1/3.35, 배량은 초기 잔류량보다 1/3.64로 낮아졌다(Fig. 2). 이로써 미루어 볼 때 초기 부착량이 많은 상태에서 취나물의 생체량 증가 또한 크지 않아 잔류량이 예상보다 많은 것으로 예측된다. Fenarimol의 잔류감소 회귀식은 기준량에서 $y = 3.3446e^{-0.1157x}$ ($R^2 = 0.991$), 배량은 $y = 5.822e^{-0.1178x}$ ($R^2 = 0.9746$)이었고, 이 식을 이용하여 산출된 fenarimol의 재배 중 생물학적 반감기는 기준량과 배량 처리시 각각 5.993일과

5.884일이었다.

취나물의 증체율에 의한 chlorfenapyr와 fenarimol의 희석 효과

농약의 작물잔류성에 영향을 주는 가장 큰 요인 중에는 작물의 비대생장에 따른 약제의 희석효과를 들 수 있다(Marin *et al.*, 2003). 취나물은 연속재배작물로서 성장속도가 다른 여타 작물에 비해 빠르지만, 본 연구에서는 약제처리 후 10일 동안 무게가 3배정도 증가하는데 그쳤다. 취나물은 시설재배시 3월 상순부터 5월 중하순이 수확시기였으나, 연구 개시일이 5월 17일로서 취나물의 생장이 거의 끝난 시점이었고, 이상고온으로 인해 하우스 내 온도가 높을 때는 50°C에 육박하여 증산작용에 의한 작물 내 수분손실이 심각한 수준이었으나 농약의 유실 가능성 때문에 엽면 살포에 의한 수분공급을 하지 않았기 때문에 5일차 이후부터 취나물이 시드는 양상이 눈에 띄게 나타났기 때문으로 본다.

생체증량 증가에 따른 잔류농약의 희석효과를 (Fig. 3)에 제시하였고, 기준량 처리시 chlorfenapyr 잔류감소곡선을 기준으로 비교해보면, 취나물 무게 증가에 따른 chlorfenapyr의 희석효과를 배제한 잔류감소곡선 간의 잔류량은 크게 차이가 나지않았다. Fenarimol의 경우 또한 chlorfenapyr와 같이 차이가 크지 않았고, 오히려 거의 비슷한 수준이었다. 취나물은 연속재배작물로서 생체량 증가속도가 빠른 작물이지만, 앞서 언급한 것과 같은 환경조건으로 인해 생체량 증가가 적게 나타나서 잔류농약의 희석효과는 포도(Kim *et al.*, 2009)와 같이 비대생장이 작은 작물과 비슷한 결과가 관찰되었다.

생산단계 농약잔류 허용기준(Pre-Harvest Residue Limit: PHRL) 산출

생산단계 농약잔류 허용기준(PHRL)은 수확시 잔류량이 MRL을 초과하지 않도록 수확전 일정한 시점(취나물 : 수확전 10일)의 잔류량을 설정한 기준치로서 chlorfenapyr와 fenarimol의

Table 4. Predicted time of pesticide residues below MRL in Chwinamul

Pesticide	Application	Half-life (day)	Initial concentration (mg/kg)	Days required reaching below MRL(day)
Chlorfenapyr	Standard rate	3.5	2.52	-
	Double rate	3.4	5.37	2.8
Fenarimol	Standard rate	6.0	3.34	10.4
	Double rate	5.9	5.82	15.0

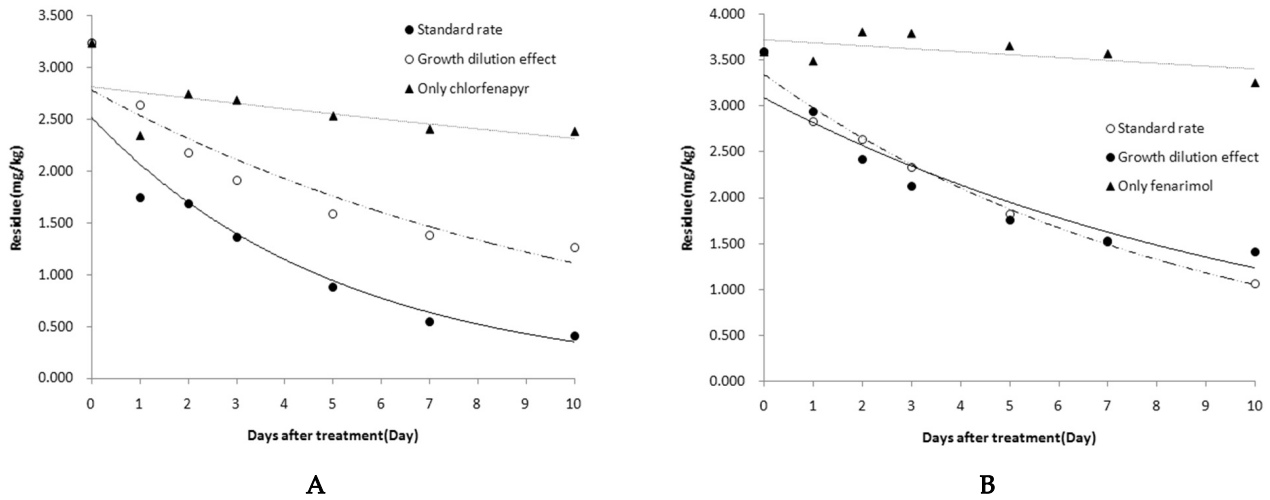


Fig. 3. Dilution effect for the dissipation of chlorfenapyr(A) and fenarimol(B) during cultivation period.

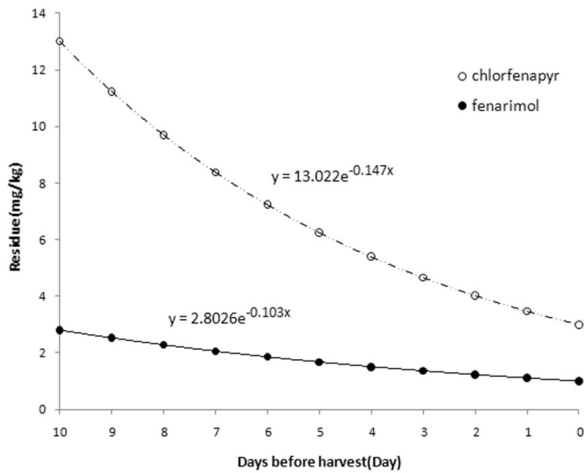


Fig. 4. Predicted dissipation curve of chlorfenapyr and fenarimol in Chwinamul during cultivation.

잔류감소회귀식을 국립농산물품질관리원에서 개발한 SafeQ IN의 SPSS통계프로그램에 적용하여 산출된 값으로 PHRL곡선을 제시하였다(Fig. 4). PHRL곡선을 근거로 생산단계 농약잔류 허용기준을 추천하면 chlorfenapyr는 수확 10일전에 13.02 mg/kg, 수확 5일전에는 6.25 mg/kg, fenarimol은 수확 10일전에 2.80 mg/kg, 수확 5일전에는 1.67 mg/kg 이하면 수확시에는

두 농약의 잔류농도가 MRL 수준 이하로 잔류할 것으로 예측된다.

농약안전사용기준에 따른 잔류수준 예측

잔류감소회귀식을 통하여 초기 약제살포시 잔류된 농도로 부터 MRL에 도달하는 기간을 산출한 결과, chlorfenapyr를 기준량 처리시에는 최초 살포일부터 MRL 미만이었으며, 배량 처리시에는 2.8일이었으며, fenarimol의 경우 기준량 처리시 10.4일, 배량 처리시에는 15.0일이었다(Table 4).

농약안전사용기준으로 약제를 살포시 수확시기의 농약잔류 농도를 예측하기 위하여 두 약제의 기준량 처리시의 농약감소 회귀식을 Excel(Microsoft사)에 적용하여 (Fig. 5)의 잔류곡선을 예측해 보았다. Chlorfenapyr 5% 유제를 기준량 처리시 10일 간격으로 안전사용기준(수확 7일전, 3회 살포)에 따라 파밤나방 방제에 사용할 경우에는 수확시 최종 잔류농도가 0.74 mg/kg 이었고, 7일 간격으로 안전사용기준(수확 7일전, 3회 살포)에 따라 방제할 경우 잔류농도가 0.84 mg/kg으로 MRL보다 낮게 예상되었다. 또한 fenarimol 12.5% 유제를 기준량 처리시 10일 간격으로 안전사용기준(수확 3일전, 2회 살포)에 따라 흰가루병 방제에 사용할 경우에는 수확시 최종 잔류농도는 3.11 mg/kg이었고, 7일 간격으로 안전사용기준(수확 3일전, 2회 살포)에 따라 방제할 경우에는 3.42 mg/kg으로 MRL보다

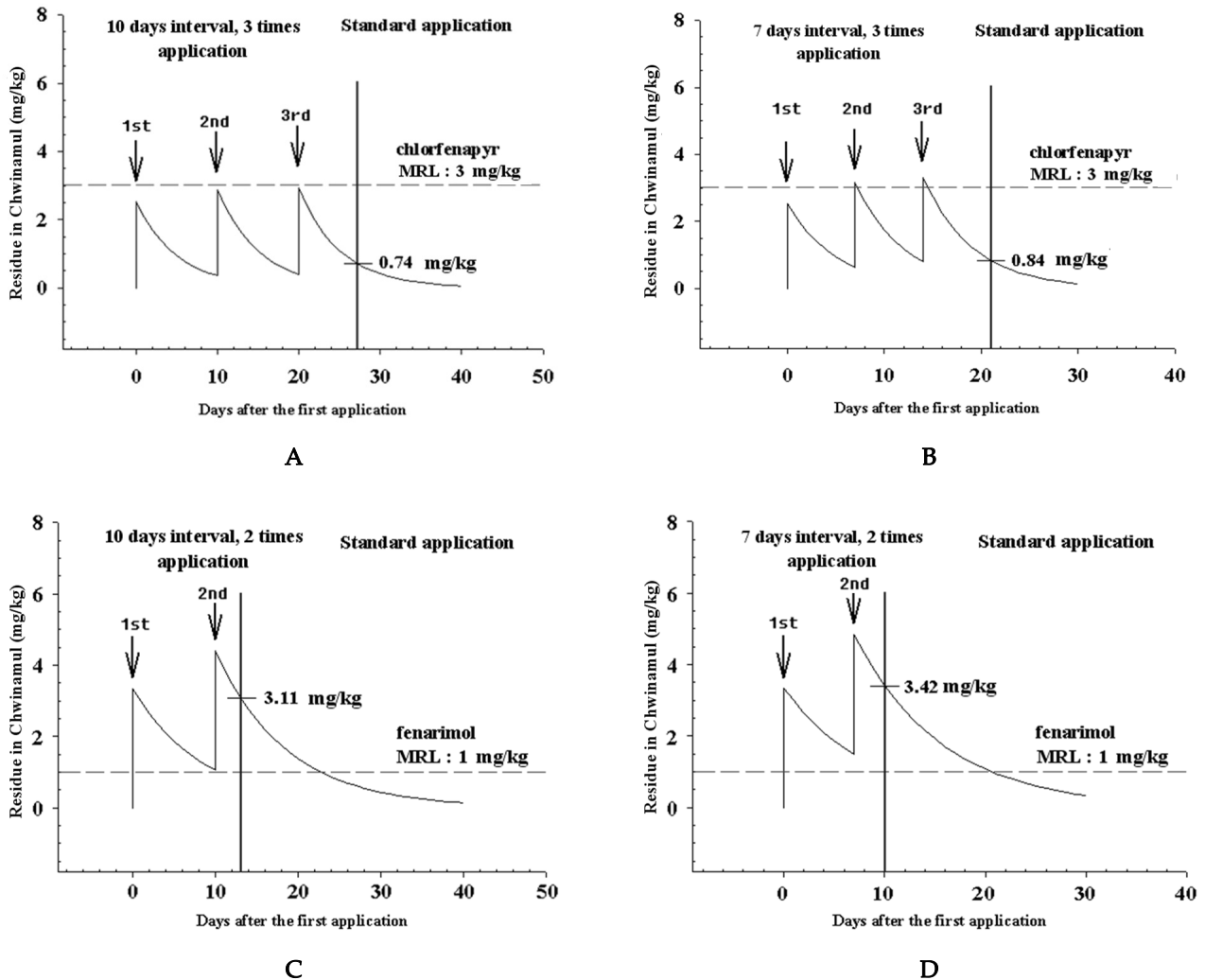


Fig. 5. Predicted final residue levels of chlorfenapyr(A, B) and fenarimol(C, D) in Chwinamul when calculated by dissipation curve utilizing 'pre-harvest interval' (A, C; 10 days interval, B, D; 7 days interval).

높게 예상되었다(Fig. 5).

따라서 취나물에서 기준량 잔류감소 회귀식을 근거로 하여 최종 잔류량이 MRL을 넘지 않는 범위에서 약제를 사용하려면 chlorfenapyr 5% 유제로 과밤나방 방제시에는 10일 간격 또는 7일 간격으로 안전사용기준에 따라 처리한 후 7일 이후에 수확해야 할 것이고, fenarimol 12.5% 유제의 흰가루병 방제시에는 10일 간격으로 2회 처리한 후 13일 이후에 수확해야 할 것으로 예상되어 취나물 중 fenarimol 12.5% 유제의 기준량 살포 실험은 포장시험에 의해 설정되어진 안전사용기준보다 기준이 다소 엄격해져야 했다. 본 연구의 잔류수준 예측결과 fenarimol을 안전사용기준에 따라 살포시에는 취나물 중 fenarimol의 잔류수준이 잔류허용기준보다 높을 가능성이 있다고 보고있다. 농림수산식품부의 SafeQ(농식품 안전안심 서비스)에서 연도별 안전성조사의 품목별 부적합 농약성분 검출 내역을 보면 취나물 중 부적합 농약성분수와 총 검출건수 중 fenarimol의 검출건수는 각각 2006년 15성분 중 34건 중 1건, 2008년 30성분 중 94건 중 1건, 2009년 24성분 중 70건 중

2건, 2010년 29성분 중 83건 중 1건으로 취나물에서 검출되는 기타 농약성분의 평균 부적합건수인 2.8건보다는 적은 편이지만, fenarimol이 부적합한 수준으로 매년 꾸준히 한두건씩 검출되었다는 점은 시사하는 바가 크다고 볼 수 있어 취나물 중 fenarimol의 농약안전사용기준의 변경 또는 잔류허용기준의 상향조정이 필요하다고 보여진다.

요 약

본 연구는 취나물 재배 중 chlorfenapyr와 fenarimol을 살포 후 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10일에 취나물 시료를 채취하고 각각의 농약을 분석하고 그것의 생물학적 반감기를 산출한 다음에 생산단계 농약 잔류허용기준(PHRLs)을 설정하였다. 취나물 중 chlorfenapyr와 fenarimol은 acetonitrile과 dichloromethane으로 추출과 분배를 거쳐 GC-ECD를 이용하여 분석하였다. Chlorfenapyr와 fenarimol의 정량분석한계(MQL)은 chlorfenapyr는 0.10 mg/kg이었고, fenarimol은

0.02 mg/kg이었다. 그리고 chlorfenapyr의 회수율은 1.0과 5.0 mg/kg의 두 처리수준에서 각각 94.2±1.70%과 99.0±1.61%이었다. Fenarimol의 회수율은 0.2과 1.0 mg/kg에서 각각 92.1±2.14%과 83.1±1.98%이었다. 취나물에서 chlorfenapyr의 생물학적 반감기는 기준량 살포시 3.5일, 배량 살포시에는 3.4일이었다. Fenarimol의 생물학적 반감기는 기준량 살포시 6.0일, 배량 살포시에는 5.9일이었다. 잔류감소 회귀식을 이용하여 계산한 생산단계 농약 잔류허용기준(PHRLs)은 chlorfenapyr가 각각 수확 10일전 13.02 mg/kg이었고, 수확 5일 전에는 6.25 mg/kg으로 제한하였다. 그리고 fenarimol은 각각 수확 10일전에 2.80 mg/kg으로, 수확 5일전에는 1.67 mg/kg으로 제한하였다.

감사의 글

This study is part of the establishment of Pre-Harvest Residue Limit(PHRL) in 2010. Authors give a sincere thanks to the National Agricultural Products Quality Management Service for their research grant.

참고문헌

- 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, *Korean J. Environ. Agric.* 21, 231-236.
- Jeong, Y.H., J.U. Kim, J.H. Kim, Y.D. Lee, C.H. Lim, J.H. Hu, 2004. *Modern pesticide*, pp. 5, 339-342, Sigma-press, Korea.
- Kim, S.W., E.M. Lee, Yang Lin, H.W. Park, H.R. Lee, M.J. Riu, Y.R. Na, J.E. Noh, Y.S. Keum, H.H. Song and J.H. Kim, 2009. Establishment of Pre-Harvest Residue Limit (PHRL) of insecticide bifenthrin during cultivation of grape, *Korean J. Pestic. Sci.* 13(4), 241-248.
- 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, *Korean J. Environ. Agric.* 21(2), 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, *Korean J. Environ. Agric.* 22, 47-52.
- Lee, S.R., 2000. Classification and nomenclature of raw food materials for tolerance setting of chemical residues and contaminants, *Korean J. Environ. Agric.* 19(3), 259-269.
- Lee, M.H., S.H. Kim, Y.G. Park, B.G. Shin, J.H. Kim, C.H. Kwon, J.K. Sohn and J.E. Kim, 2007. Residual pattern of pesticide, chlorfluzuron in perilla leaves under plastic house, *Korean J. Pestic. Sci.* 11(2), 106-116.
- 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, *Korean J. Pestic. Sci.* 12(1), 67-73.
- Lee, Y.D., 2009. *Pesticide Analytical Residues Manual in Food Code*. pp. 3, 78-80, NiFDS, Korea.
- Marin, A., Jose. O., Carlos, 2003. Dissipation rates of cyprodinil and fludioxonil in lettuce and table grape in the field and under cold, storage conditions, *J. Agric. Food Chem.* 51(16), 4708-4711.
- 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 bifenox and tebuconazole in greenhouse-grown pepper, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 47(1), 113-119.
- Tomlin, C.D.S., 2009. *The pesticide manual: A world compendium*, 15th edition, pp. 180-181, 465-466, BCPC, Hampshire, UK.