

비가림과 시설 재배조건시 포도 중 Azoxystrobin과 Cyenopyrafen의 잔류 특성

이초롱 · 홍지형 · 임종성 · 이규승*

충남대학교 농업생명과학대학 농화학과

(2011년 4월 26일 접수, 2011년 5월 13일 수리)

Residue Patterns of Azoxystrobin and Cyenopyrafen in Grape between Rainshield and Plastic House Conditions

Cho Rong Lee, Ji Hyung Hong, Jong Sung Lim and Kyu Seung Lee*

Dept. of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, 99 Daehakno Yusungku, Daejeon 305-764, Republic of Korea

Abstract

The residual patterns of azoxystrobin and cyenopyrafen were investigated to compare the differences between rainshield and plastic house conditions of the grapes. Initial residue concentrations of azoxystrobin were $0.54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ under rainshield condition and $0.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ under plastic house condition. And cyenopyrafen was 0.55 and $0.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. Biological half-life of azoxystrobin was calculated as 13.28 days under rainshield and 15.58 days under plastic house condition. And cyeneopyrafen was 7.99 and 12.65 days, respectively. In comparison with two different cultivation conditions, pesticides in/on the grape were decomposed more faster under plastic house than rainshield conditions.

Key words Azoxystrobin, Cyenopyrafen, Grape, Plastic house, Rainshield

서 론

일반적으로 농약의 잔류성은 농약의 종류 및 제제, 작물의 종류, 품종 및 재배방법, 처리시기, 처리농도, 살포량 및 살포 횟수, 살포 후 수확까지의 기간 및 기상조건 등에 따라 다르게 나타난다. 식물체 중의 잔류농약은 시간이 경과함에 따라 점차 소실되며, 과피 및 잎 표면에서 일어나는 증발, 빗물에 의한 씻김, 자외선에 의한 분해와 식물체 내에서의 분해대사 또는 식물체의 성장에 따른 희석효과 등에 의하여 급속하게 감소한다. 이처럼 작물 재배 기간 동안 살포된 농약의 작물체 중 잔류 특성은 농약 자체의 물리·화학적 특성에 의해 영향을

받는 것은 물론 제제 형태, 처리 방법 및 조건, 작물의 재배 조건, 기상 조건, 처리 후 수확까지의 경과 일수 등에 의해 좌우된다(Elkins, 1989; Kim 등, 1996; 송, 1996).

포도는 국내 5대 과수 중의 하나로서 포도의 시설재배는 비가림 재배를 포함하여 1985년까지 43 ha에 불과하였으나 1996년에는 4,134 ha에 달할 정도로 급격히 증가하였다. 최근 시설재배면적은 4,032 ha으로 2009년 기준으로 포도의 재배면적 17,996 ha 중 4분의 1을 차지한다(이, 2001; 농림수산식품부, 2010; 통계청, 2010; Kang 등, 2011).

Azoxystrobin은 액상수화제로 포도잎에 살포하였을 때 24시간 동안 보통 1 내지 3%가 침투하지만, 제제 중에 습윤제가 함유되어있을 경우 바나나잎에 25%가 침투되는 등 제형, 첨가제, 다른 농약과의 혼용 여부, 작물의 상태 및 분무 입자의 건조 속도에 영향을 미칠 수 있는 환경적인 요인 등에

*연락처 : Tel. +82-42-821-6735, Fax. +82-42-822-5781

E-mail: kslee@cnu.ac.kr

의해 침투성이 크게 달라질 수 있다(Bartlett 등, 2002). 또한, Cyenopyrafen은 최근에 방제약제로 등록되어 있는 피라졸계의 새로운 살충제로서 우리나라에서는 백 등(2010)이 차응애에 대한 감수성을 검정한 논문 외에 연구가 거의 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 오늘날 포도에 많이 사용되는 재배방법 중 비가림과 시설재배 조건에서 azoxystrobin과 cyenopyrafen의 각각의 경시적인 잔류량과 반감기를 구한 후 두 재배조건 간의 농약의 잔류에 차이가 있는지를 알아보려고 실험을 수행하였다.

재료 및 방법

약제 처리 및 시료 채취

잔류분석용으로는 azoxystrobin(98.2%)과 그 대사산물인 R230310(93%), 그리고 cyenopyrafen(99.9%)을 (주)신젠타 코리아와 (주)한국삼공에서 분양받아 사용하였다. 재배 중에 살포한 약제는 (주)동부정밀화학에서 제공받은 azoxystrobin 12% 액상수화제와 cyenopyrafen 25% 액상수화제(상표명 “쇼크”, (주)한국삼공)를 사용하였으며 실험에 사용된 농약들의 물리화학적 성질은 Table 1과 같다(Tomlin, 2010).

포도는 캠벨얼리 품종을 사용하였고, 시설의 경우 충청북도 옥천군 안내면 현리(36° 23' 44.85"N, 127° 39' 40.00"E)

와 비가림의 경우 대전광역시 동구 산내동(36° 17' 5.44"N, 127° 28' 36.21"E)에 위치한 포장에서 각각 수행하였다. 비가림과 시설 재배지의 위치가 달랐으나 두 곳의 위도와 경도가 비슷했고 직선거리로 12 km의 차이 밖에 나지 않았다. 두 재배지의 토양은 모두 사양토이고 물리화학적 특성이 유사하였으며 기온과 습도는 거의 차이가 없었다. 약제의 처리 농도는 안전사용기준에 의거하여 추천농도 및 그 배량으로 살포하였고 실제 사용된 약량은 Table 2와 같다(한국작물보호협회, 2010).

채취된 시료는 각 처리구당 2 kg 이상씩 채취하여 식품공전에 의거하여 가식부위만을 취한 후 골고루 혼합하였다. 혼합된 시료는 20 g씩 칭량하여 P.E. bag에 밀봉 포장한 후 분석 직전까지 -20°C 이하에서 보관하였다. 시료의 채취는 포도에 약제를 살포한 후 3시간 이내(0일차), 1, 3, 5, 7, 10 및 14일차에 시료를 채취하여 그 잔류량을 조사하였다.

포도 중 잔류농약의 분석

포도 시료 20 g에 acetonitrile 100 mL를 첨가한 후 마쇄기로 5000 rpm에서 마쇄하여 삼각플라스크에 옮긴 후 잔사를 acetonitrile로 세척하여 앞의 용액과 혼합하여 30분간 진탕하였다. 진탕한 시료를 감압여과하여 분액여두에 넣은 후 100 mL의 dichloromethane으로 액액분배하여 dichloromethane 층을 취하여 진공회전 농축기로 40°C 이하의 수욕상에서 감압

Table 1. Physico-chemical properties and MRLs of the pesticides used

Pesticide	V.P (mPa)	Log Kow	Water solubility (mg·L ⁻¹)	MRL in grape (mg·L ⁻¹)
Azoxystrobin	1.1 × 10 ⁻⁷ (20°C)	2.5 (20°C)	6	1
Cyenopyrafen	5.2 × 10 ⁻⁴ (25°C)	5.6	0.30 (20°C)	5 (Japan)

Table 2. Application conditions of the pesticides used

Pesticide	Formulation	A.I. (%)	Standard Application (Dilution rate)	Application amount L/10a (a.i. kg/10a)
Azoxystrobin	SC	12	2000	300 (0.018)
Cyenopyrafen	SC	25	2000	400 (0.05)

Table 3. HPLC operation conditions for the analysis of pesticide in grape

Pesticide	Azoxystrobin	R230310	Cyenopyrafen
Detector	SHIMADZU SCL-10Avp DAD		
Column	symmetry C18 (4.6 × 250 mm)		
Mobile phase	A ^a :B ^b =55:45		A:B=8:2
Injection Vol. (μL)	20		20
Wavelength (nm)	225		307
Retention time (min)	11.6	9.2	12.4

^a)acetonitrile, ^b)water

농축한 후 10 mL의 acetonitrile로 재용하였다. Azoxystrobin과 cyenopyrafen의 추출 및 분배과정은 동일하였으며 cyenopyrafen은 정제과정없이 acetonitrile로 재용해하여 HPLC/DAD로 분석하였다. Azoxystrobin의 정제는 NH₂-cartridge에 dichloromethane 5 mL로 충전시키고 재용해한 시료 2 mL를 spiking한 후 acetone:dichloromethane(3:7, v/v) 혼합용액 7 mL로 용출시켜서 40°C 이하의 수욕상에서 감압 농

축하였다. 농축된 잔사를 acetonitrile 2 mL로 재용해하여 HPLC/DAD로 분석하였다.

결과 및 고찰

잔류농약분석법의 회수율과 검출한계

Azoxystrobin과 그 대사산물인 R230310 및 cyenopyrafen

Table 4. Recoveries and limits of detection of the pesticides in grape

Pesticide	Cropping type	Fortification (mg·kg ⁻¹)	Recovery±CV ^{a)}	Limit of detection (mg·kg ⁻¹)
Azoxystrobin	Plastic house	2	103.86±0.01	0.01
		10	94.27±0.04	
	Rainshield	2	83.19±0.02	
		10	93.28±0.01	
R230310	Plastic house	2	107.38±0.02	0.01
		10	99.77±0.02	
	Rainshield	2	91.00±0.04	
		10	99.26±0.01	
Cyenopyrafen	Plastic house	2	112.52±2.67	0.01
		10	88.83±2.88	
	Rainshield	2	105.68±2.43	
		10	107.03±0.01	

^{a)}Coefficient of variation

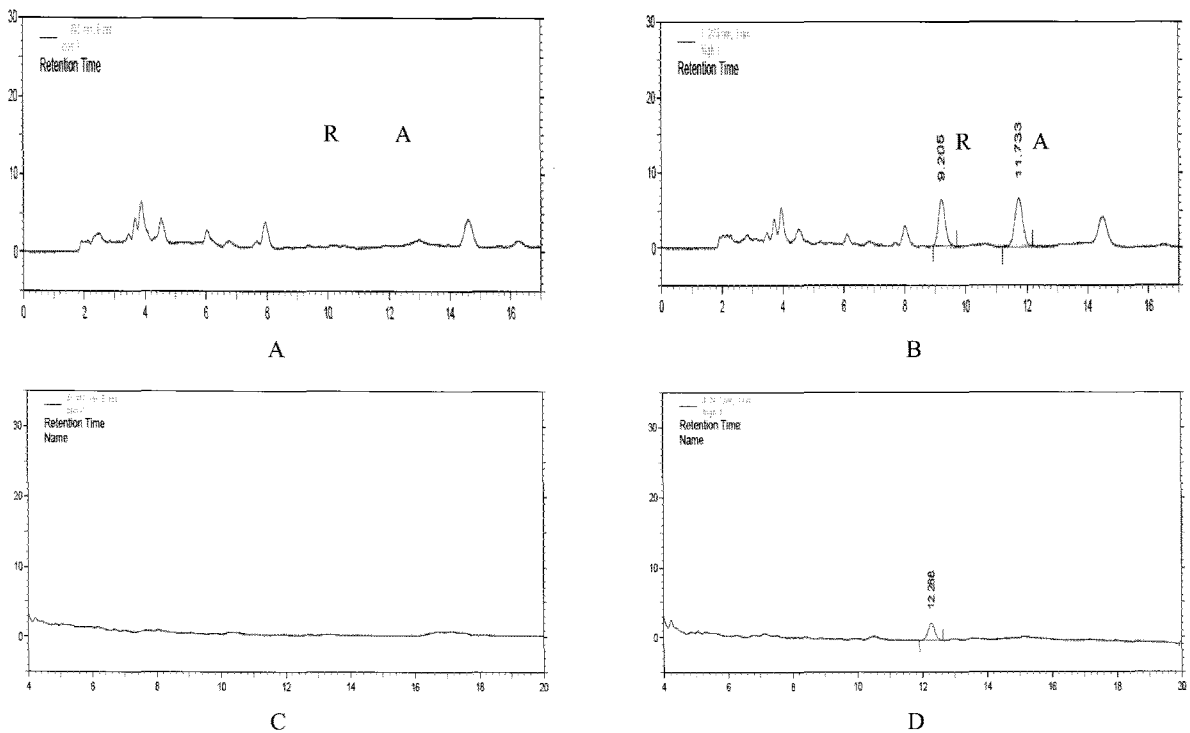


Fig. 1. HPLC chromatograms of control of azoxystrobin and R230310 (A), recovery of azoxystrobin and R230310 (B), control of cyenopyrafen (C), recovery of cyenopyrafen (D).

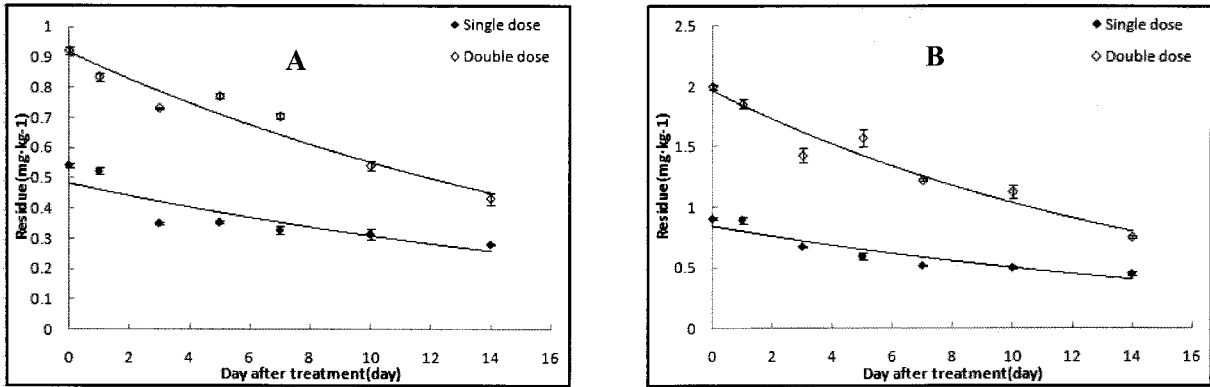


Fig. 2. Dissipation of azoxystrobin in grape during cultivation period (A: rainshield, B: plastic house).

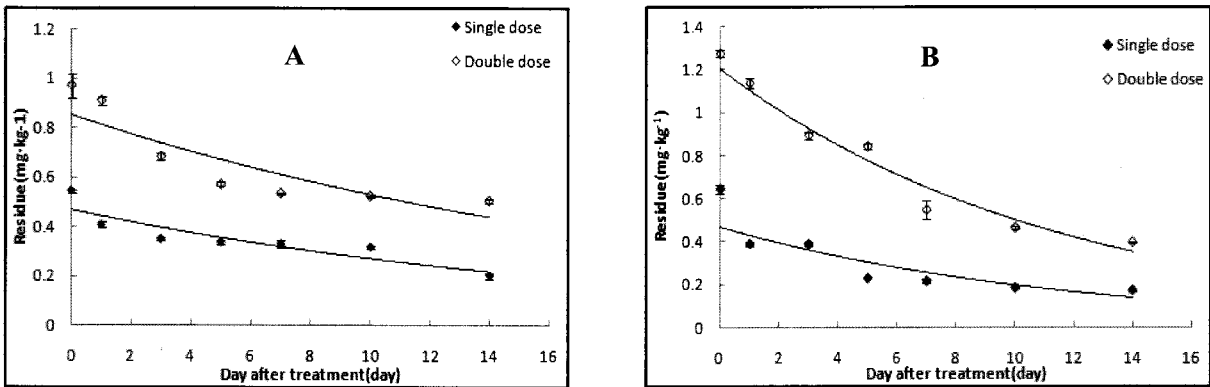


Fig. 3. Dissipation of cyenopyrafen in grape during cultivation period (A: rainshield, B: plastic house).

의 검량선은 각각의 농약표준품으로 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ stock solution을 만든 뒤 acetonitrile로 희석하여 $0.05\text{-}5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 정도의 범위가 되도록 표준용액을 조제하여 작성하였으며 세 약제 모두 상관계수(r^2)가 0.99 이상으로 직선성은 양호하였다. 잔류분석법의 회수율은 무처리 시료 20 g에 시험농약을 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이 되도록 첨가하여 시료와 같은 방법으로 3반복 처리하여 분석하였으며, 그 결과는 Table 4와 같다.

분석 크로마토그램상에서 azoxystrobin, R230310 및 cyenopyrafen의 머무름 시간은 각각 11.7, 9.2, 12.3 min. 이었다 (Fig. 1).

포도의 재배기간 중 잔류량 변화

본 연구는 포도를 비가림, 시설 재배조건시 각각 azoxystrobin과 cyenopyrafen을 표준량과 배량을 살포한 후 일정 시점마다 잔류량을 측정하여 잔류량 변화를 조사하였다.

Azoxystrobin의 경우 기준량 살포시 초기 잔류농도는 비가림 재배조건에서 0.54^* , 시설 재배조건에서 $0.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이었고, 배량의 경우 비가림 재배조건은 0.92, 시설 재배조건

은 $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이었다. 약제 살포 후 7회에 걸쳐 시료를 채취하여 나타난 농약의 기준량과 배량의 경시적 잔류량 변화는 Fig. 2와 같다. 이 결과로 회귀식을 산출하여 구한 생물학적 반감기는 기준량의 경우 비가림재배와 시설재배에서 각각 15.58, 13.28 일이었고, 배량의 경우 비가림재배와 시설재배에서 각각 13.67, 10.81 일이었다.

서 등(2010)은 시금치 중 azoxystrobin의 반감기를 산출하였을 때 파파종은 3.8일, 월동종은 3.2일로 나타났다고 했는데 상추, 시금치와 같은 엽채류는 과실류에 비해 상대적으로 초기 잔류량이 높고 농산물의 급성장으로 인한 중량 증가, 비대에 의한 희석효과가 있어(Lee 등, 2003) 포도 중 azoxystrobin에 비해 반감기가 짧게 나타난 것이라고 생각된다. Cabras 등(1998)이 포도(Chadonnay) 중 azoxystrobin의 반감기를 산출하였을 때 15.2일이었고, Gajbhiye 등(2010)은 인도의 지역에서 자란 포도 중 azoxystrobin의 반감기를 산출한 결과 7.0~7.6일로 나타났다.

Cyenopyrafen의 경우 기준량의 살포시 초기 잔류농도는

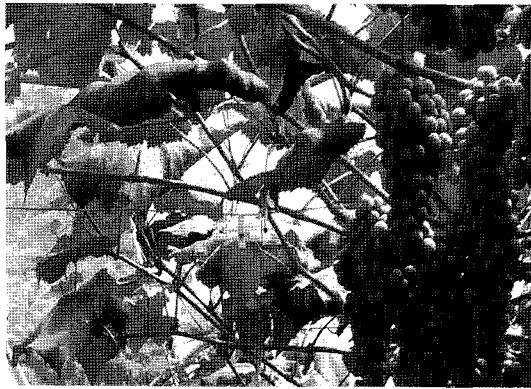
* 본 논문에 나타난 azoxystrobin의 잔류량은 azoxystrobin과 그 대사물인 R230310의 잔류량을 더한 값이다.

비가림과 시설 재배조건에서 각각 0.55, 0.64 mg·kg⁻¹ 이었고, 배량의 경우 비가림과 시설 재배조건에서 각각 0.97, 1.27 mg·kg⁻¹ 이었다. 약제 살포 후 7회에 걸쳐 시료를 채취하여 나타난 농약의 기준량과 배량의 경시적 잔류량 변화는 Fig. 3과 같다. 이 결과로 회귀식을 산출하여 구한 생물학적 반감기는 기준량의 경우 비가림과 시설 재배조건에서 각각 12.65, 7.99 일이었고, 배량의 경우 비가림과 시설 재배조건에서 각

각 14.65, 7.92 일이었다.

두 재배조건에서의 잔류량을 비교해 본 결과 초기 부착량이 시설 재배에서 비가림 재배보다 1.16~2.17배 높게 나타났는데, 이는 비가림 재배조건에서의 포도송이의 알갱이 밀도가 시설 재배조건보다 2배 정도 높았기 때문인 것으로 단위면적당 부착량의 차이인 것으로 보인다(Fig. 4).

비가림과 시설 재배조건에서의 초기 부착량이 차이가 나기 때



Rainshield



Plastic house

Fig. 4. Pictures of experimental plots.

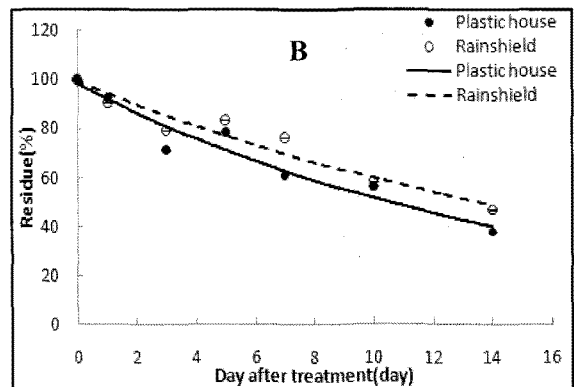
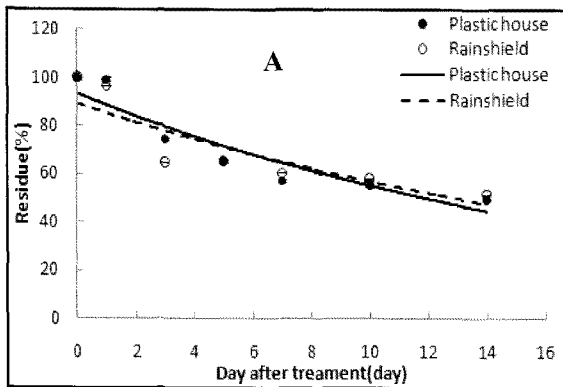


Fig. 5. Dissipation of azoxystrobin in grape during cultivation period (A: Single dose, B: Double dose).

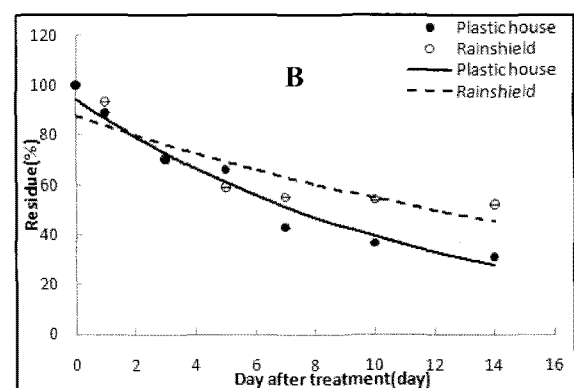
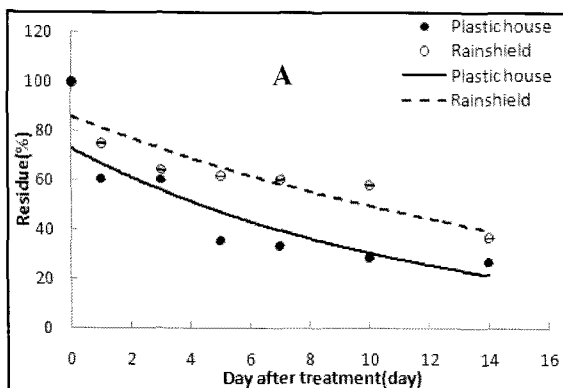


Fig. 6. Dissipation of cyenopyrafen in grape during cultivation period (A: Single dose, B: Double dose).

문에 이를 제외한 두 재배조건 간의 경시적인 잔류 변화를 알아보기 위해 Fig. 5와 6에서와 같이 약제별로 각각 기준량과 배량에서 0일차를 기준으로 하여 그에 대한 감소추이를 %로 나타내었다.

두 재배지의 위치가 달랐지만 위도와 경도가 비슷했고 토성이 같고 물리화학적 특성이 유사하였으며 기온과 습도 또한 미미한 차이를 보였으므로 농약의 분해에 미치는 환경적 요인은 크게 다르지 않다고 판단되었다.

Azoxystrobin과 cyenopyrafen 두 약제 모두 시설 재배조건에서 비가림 재배조건보다 반감기가 짧은 것을 알 수 있었다. 농약의 증기압은 살포된 농약이 식물체 표면에서 소실하는데 중요한 요인으로 증기압이 높은 약제일수록 증발하기 쉬워 잔류가능성이 낮다(정 등, 2000). Bedos 등(2010)은 상대적으로 증기압이 높은 fenpropidin(1.7×10^{-2})이 chlorothalonil (7.6×10^{-5})보다 더 빨리 휘발되었다고 하였다. 본 연구에서도 cyenopyrafen의 증기압이 azoxystrobin보다 높아 농약의 휘발이 빨리 되었을 것으로 추측된다.

본 연구의 결과에서 보듯이 농약의 잔류량 감소는 재배조건 뿐만이 아니라 여러 가지 요인의 영향을 받으므로 향후에 좀 더 다양하고 세밀한 조건에서의 연구가 필요할 것으로 생각된다.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

- Bartlett, D. W., J. M. Clough, J. R. Godwin, A. A. Hall, M. Hamer and B. Parr-Dobrzanski. (2002) The strobilurin fungicides. *Pest Manag. Sci.* 58:649~662.
- Bedos, C., MF. Rousseau-Djabri, B. Loubet, B. Durand, D. Flura, O. Briand and E. Barriuso (2010) Fungicide volatilization measurements: inverse modeling, role of vapor pressure, and state of foliar residue. *Environ. Sci. Technol.* 44:2522~8.
- Cabras, P., A. Angioni, V. L. Garau, F. M. Pirisi, J. Esponzoza, A. Mendoza, F. Cabitza, M. Pala, and V. Brandolini (1998) Fate of Azoxystrobin, Fluazinam, Kresoxim-methyl, mepanipyrim, and Tetraconazole from Vine to Wine. *J. Agric. Food Chem.* 46:3249~3251.
- Elkins, E. R (1989) Effect of commercial processing on pesticide residues in selected fruits and vegetables. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 72:533.
- Gajbhiye, V. T., S. Gupta, I. Mukherjee, S. B. Singh, N. Singh, P. Dureja, Y. Kumar (2010) Persistence of Azoxystrobin in/on Grape and Soil in Different Grapes Growing Areas of India. *Bull Environ Contam Toxicol.* 86:90~94.
- Kang, S. B., Lee, I. B., Lim, T. J. and Park, J. M. (2010) Effect of Nitrogen Fertigation by Soil Testing on the Growth and Yield of "Campbell Early"(Vitis Labrusca L.) Grapevine in Field Cultivation. *Kor. J. Environ. Agri.* 29(1):12~19.
- Kim, N. H., Lee, M. K. and Lee, S. R. (1996) Elimination of phenthoate residues in the washing and cooking of polished rice. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28(3):490~496.
- Lee, Y. J., Ko, K. Y., Won, D. J., Gil, G. H. and Lee, K. S (2003) Residue Patterns of Procymidone, Chlorpyrifos and Cypermethrin in Peaches During Cultivation and Storage Period. *Kor. J. Environ. Agri.* 22(3):220~226.
- Mun, J. G., Park, H. W., Choe, H., Hong, Y. S., Lyu, G. H., Lee, Y. H., Lee, K. S. and Kim, J. H (2003) Residue Pattern of Fenitrothion in Grapes. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* 44(4):497~502.
- Paik, C. H. and Kim, S. S. (2010) Susceptibility of Tea Red Spider Mite, Tetranychus kanzawai (Acari: Tetranychidae) to Cyenopyrafen. *The Kor. Journal of Pesticide Sci.* 14(2): 170~174.
- Seo, J. M., Ha, D. Y., Lee, H. H., Oh, M. S., Park, J. J., Shin, H. W. and Kim, E. S. (2010) The degradation patterns of two pesticides in spinach by cultivation, storage and washing. *J. Fd Hyg. Safety.* 25(2):91~99.
- Takahashi, K. (1993) Manual of protected growing of grapes. pp. 14~15.
- Tomlin. C. D. S. (2009) The Pesticide Manual. BCPC.
- 농림수산식품부 (2010) 농림수산통계연보.
- 송병훈 (1996) 농약안전사용과 식품잔류문제(2). p. 214. 문선기획.
- 이재창 (2001) 포도재배의 신기술. pp. 342~344, 382~384. 선진문화사.
- 정영호, 김장역, 김정환, 이영득, 임치환, 허장현 (2000) 최신 농약학. pp. 272~274. 시그마프레스.
- 한국작물보호협회 (2010) 농약사용지침서.
- 통계청 (2010) Korean Statistical Information Service.

비가림과 시설 재배조건시 포도 중 Azoxystrobin과 Cyenopyrafen의 잔류 특성

이초롱 · 홍지형 · 임종성 · 이규승*

충남대학교 농업생명과학대학 농화학과

요 약 재배방법에 따른 농약의 잔류성을 비교하기 위하여 비가림과 시설 재배조건에서 포도 중 azoxystrobin과 cyenopyrafen의 잔류 특성을 분석하였다. 그 결과 azoxystrobin의 경우 기준량은 $0.54\text{-}0.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 배량은 $0.92\text{-}2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이었고, cyenopyrafen의 경우 기준량은 $0.55\text{-}0.64\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 배량은 $0.97\text{-}1.27\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이었다. 이를 통해 산출한 반감기는 azoxystrobin은 기준량은 13.28-15.58일, 배량은 10.81-13.67일이었으며, cyenopyrafen은 7.99-12.65일, 배량은 7.92-14.65일로 나타났다. 두 재배조건 간에 잔류 특성을 비교해 본 결과 시설 재배조건이 비가림 재배조건보다 두 약제 모두 분해가 더 빨랐다.

색인어 Azoxystrobin, Cyenopyrafen, 비가림재배, 시설재배, 포도
