

시설재배 쪽파에서 살균제 Dimethomorph와 Pyraclostrobin의 잔류특성

박종우* · 김태화 · 채 석 · 심재룡 · 배병진¹ · 이해근¹ · 손경애² · 임건재² · 김진배² · 김장역³

(주)분석기술과 미래, ¹(주)한국생물안전성연구소, ²국립농업과학원 농산물안전성부, ³경북대학교 응용생명과학부

(Received on November 12, 2012. Revised on November 30, 2012. Accepted on December 13, 2012)

The Residue Property of Fungicide Dimethomorph and Pyraclostrobin in Green Onion under Greenhouse Condition

Jong-Woo Park*, Tae-Hwa Kim, Seok Chae, Jae-Ryoung Sim, Byung-Jin Bae¹, Hae-Kuen Lee¹,
Kyeong-Ae Son², Geon-Jae Im², Jin-Bae Kim² and Jang-Eok Kim³

Analysis Technology and Tomorrow, Daegu 702-832, Korea

¹Korea Bio-Safety Institute, Chungbuk 369-850, Korea

²Department of Agro-Food Safety, National Academy of Agricultural Science,
Rural Development Administration, Suwon 441-707, Korea

³School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Abstract In order to use in the classification of minor crop for the mutual application of safe use guideline, it was investigated the residue property of fungicide dimethomorph and pyraclostrobin in green onion, a stem-crop. After pesticides were applied 2 times with 1 week interval in that day of harvest, 3 days, 7 days, 10 days and 14 days before harvest, a green onion was harvested. The residue of dimethomorph in a green onion was 26.31 and 39.08 mg/kg in that day of harvest, however, in according to elapse time, it was reduced to 6.86 and 9.34 mg/kg in 14 days before harvest. In case of pyraclostrobin, it was also reduced from 13.46 and 39.08 mg/kg to 3.57 and 5.21 mg/kg. Based on the residue in that day of harvest, the deposit of spray solution in a green onion was calculated. The deposit of spray solution of dimethomorph was 274.35~345.84 mL/kg, in case of pyraclostrobin, it was calculated 213.65~343.33 mL/kg. When the amount of the deposit of both pesticides was compared in a green onion, it was so similar. On the other hand, it was estimated the predicted dissipation curve of pesticides in the green onion during cultivation. The half-life of dimethomorph was 6.95~7.45 days, in case of pyraclostrobin, 7.15~7.45 days. When both pesticides were compared with the residue property, the deposit of spray solution and half-life of dissipation were so similar.

Key words Dimethomorph, Pyraclostrobin, Green onion, Deposit of spray solution, Half-life

서 론

현대 농업에서 급격한 노동력의 감소와 수확물의 품질향상과 생산량 증대를 위해서는 농약은 필수자재로 인식되고 있으며 국내에서 사용되는 농약의 사용량은 1970년대 약 3,700 MT이었던 것이 2011년도에는 약 19,000 MT으로 약

5배 이상 증가하여 농약의 사용량이 매년 꾸준히 증가되고 있는 실정이다(한국작물보호협회, 2012). 농약은 작물이 생육하는 동안 작물의 생육을 저해하는 해충, 병원 및 잡초 등을 효율적으로 제어하는 필수자재이지만 일단 살포된 농약은 병해충 방제라는 그 목적을 실현한 후에도 완전히 분해되지 않고 작물에 잔류할 수 있다(정 등, 2004). 농약은 잡초, 병원균 및 해충의 생리활성을 저해하는 역할을 수행해야하는 특성으로 인해 인축에 대한 독성 또한 다소간 가질 수 있어 이들 농약이 어느 한계 이상 잔류하는 경우 농작물이나 식품의 섭취를 통해 건강위해성이 발생할 가능성

*Corresponding author

Tel: +82-53-951-6800, Fax: +82-53-951-6802

E-mail: jxp44@hanmail.net

이 있어 우리나라를 포함한 대부분의 국가에서 각 농작물별, 농약별로 잔류허용기준을 설정하여 국가차원에서 농작물에 대한 농약의 잔류문제를 농약의 잔류허용기준(MRL, Maximum Residue Limit)를 설정하여 관리감독하고 있으며 농산물 중 농약의 잔류허용기준은 일생동안 사람이 매일 섭취하여도 아무런 영향이 나타나지 않는 수준으로 설정되고 있다(박 등, 2005; 이 등, 2005).

쪽파는 파의 일종으로 백합과의 영양번식성 초본으로서 우리나라의 식단에서 다양하게 사용되고 있다. 우리나라에서 쪽파의 재배는 2009년에 5,770 ha의 재배면적에 생산량은 131,353 ton 정도의 규모이며(농림수산식품부, 2010), 쪽파에 대한 잔류허용기준은 abamectin을 포함한 104개 농약에 대해 설정되어 있다. 이 중 본 연구에서 사용된 dimethomorph는 cynamic acid amide계 살균제로서 병원균의 세포벽형성을 저해하거나 세포벽을 파괴하는 생합성저해제이며 침투이행성이 우수하여 예방 및 치료효과를 겸비하고 있어 쪽파를 포함한 다양한 작물의 역병 및 노균병 방제에 사용되고 있으며(Tomlin, 2006; 한국작물보호협회, 2011) 파에 대한 잔류허용기준은 3.0 mg/kg으로 설정되어 있다(보건산업진흥원, 2011). 또한 pyraclostrobin은 strobilurin계 살균제로서 치료 및 예방효과를 동시에 나타내며 식물병원균의 포자발아억제, 균사생육저지의 예방효과가 좋으며 포자형성 저해효과로 2차감염을 막는 치료효과가 있고 특히 작물체내에서 서서히 침투이행하고 약제가 처리되지 않은 반대편으로 약

제의 유효성분이 이행하는 침달효과를 가진 약제로서 파를 포함한 다양한 작물에 대해 녹병, 흰가루병, 곰팡이병 검은별무늬병 등 다양한 식물병원균의 방제에 이용되고 있고(Tomlin, 2006; 한국작물보호협회, 2011) 파에 대한 잔류허용기준은 1.0 mg/kg으로 설정되어 있다(보건산업진흥원, 2011).

최근 신선채소에 대한 수요가 증가하고, 또한 다양한 소득 작물이 재배되어 소비되고 있으며 작물재배 시 발생하는 병해충을 효율적으로 방제하기 위해 다양한 농약이 사용되고 있어 식품의약품안전청, 농산물품질관리원 및 각 시도보건환경연구원 등에서 농산물에 대한 잔류농약의 안전성을 평가하고 있으며 일부 농산물이 유통과정 중에서 부적합 농산물로 자주 적발되어 사회적 물의를 일으키는 경우가 종종 있다. 만약 농약이 허용기준 이상으로 잔류하는 경우 농산물의 출하를 차단할 필요가 있으며 실제로 1999년부터 농산물품질관리법에 근거하여 농림수산식품부에서는 출하 전 농산물에 대한 잔류허용기준을 설정하여 부적절한 농산물의 유통을 사전에 차단하고 있다(농림수산식품부, 2006).

본 연구에서는 소면적 작물군을 분류하여 이들 작물군의 대표작물의 잔류성적을 작물군에 포함된 모든 작물에 상호 인정하여 소면적 재배작물의 잔류허용기준을 설정을 위한 연구의 일환으로서 그룹 MRL을 설정하고자 할 때 이용 가능한 기초자료 생산을 위하여 경채류의 대표작물 후보로 예상되는 쪽파의 생육기간 중 사용된 농약의 작물잔류특성을 조사하였다.

Table 1. Physicochemical properties of dimethomorph and pyraclostrobin

Common name	Dimethomorph	Pyraclostrobin
Chemical structure		
Chemical name (IUPAC)	(<i>E,Z</i>)-4-[3-(4-chlorophenyl)-3,3,4-dimethoxyphenyl]acryloyl] morpholine	Methyl <i>N</i> -{2-[1-(4-chlorophenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl]oxymethyl] phenyl} (<i>N</i> -methoxy)carbamate
Molecular weight	387.9	387.8
K_{ow} log P	2.63 (<i>E</i>)-isomer; 2.73 (<i>Z</i>)-isomer (both 20)	3.99(22°C)
Vapour pressure	(<i>E</i>)-isomer 9.7×10^{-4} mPa (<i>Z</i>)-isomer 1.0×10^{-3} mPa (both 25°C)	2.6×10^{-5} mPa(20°C)
Solubility	In water 19(pH 5), 18(pH 7), 16(pH 9) (all in mg/L, 20). In <i>n</i> -hexane 0.11, methanol 39, ethyl acetate 48.3, toluene 49.5, acetone 100, dichloromethane 461 (all for (<i>EZ</i>), in mg/L)	In water 1.9 mg/L(20°C) In <i>n</i> -heptane 3.7, methanol 100.8, acetone ethylacetate, acetonitrile, dichloromethane > 500(all in g/L, 20°C)
Stability	Hydrolytically and thermally stable under normal conditions. Stable for > 5 years in the dark. The (<i>E</i>)- and (<i>Z</i>)- isomers are interconverted in sunlight.	Stable > 30 d (pH 5-7, 25°C). Photolysis DT ₅₀ in water < 2 h.

재료 및 방법

시험농약

Cynamic acid amide계 살균제인 dimethomorph와 strobilurin계 살균제인 pyraclostrobin을 시험농약으로 사용하였다. 시험에 사용한 농약은 디메토모르프·피라클로스트로빈 입상수화제(유효성분 11.3 + 6.3%)로서 상표명은 '캐스팅'으로 (주)동방아그로에서 생산한 제품을 이용하였다. 회수율과 검량선 작성을 위한 dimethomorph(purity, 98.9%)를 (주)KC생명과학으로부터 분양받았으며 pyraclostrobin은 (purity, 98.7%) 표준품은 (주)영일케미칼로부터 분양받아 사용하였다.

본 시험에 사용한 dimethomorph와 pyraclostrobin의 물리·화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

시험포장

일시수확 작물인 쪽파에 대한 시험은 충북 음성군 감곡면 단평리 420-6번지에 위치한 (주)한국생물안전성연구소의 시설재배 시험포장에서 수행되었다. 쪽파 종구를 종묘상으로부터 남해재래종을 구매하여 2011년 9월 8일에 약 3 × 3 cm 간격으로 쪽파 종구를 파종하였으며 일반적인 작물의 관리는 관행적으로 수행되는 방법에 준하여 진행되었으며 관수는 점적호스를 이용하여 시험기간 동안 관수하였다. 또한 시험기간 중 비닐하우스내 온도 및 상대습도를 측정하기 위하여 Thermo Recorder(Model TR-72S, T&D Corp., Japan)를 이용하여 1시간 간격으로 측정하였으며 시험기간 중 비닐하우스 내의 최고, 최저 및 평균온도와 평균습도는 Fig. 1에 나타내었다. 포장시험은 시험구 당 10 m²으로 구분하여 3반복으로 수행되었다.

시험약제 살포

시험농약인 디메토모르프·피라클로스트로빈 입상수화제

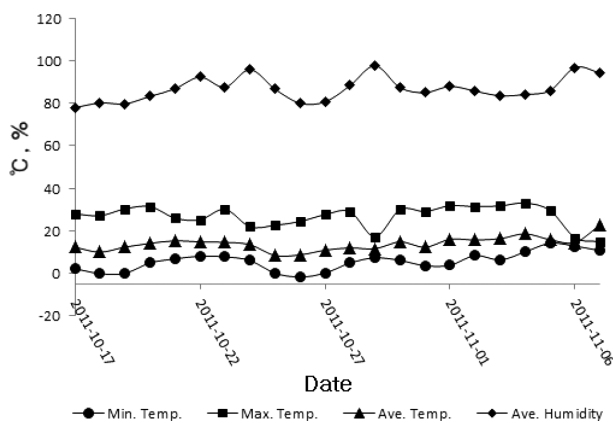


Fig. 1. Temperature and humidity in greenhouse during cultivation period for green onion.

를 농약의 안전사용기준(작물보호협회, 2011)에 따라 1,000 배 희석하여 배부식동력분무기(마루야마 MS597H)를 이용하여 약액이 흐를 정도로 충분히 살포하였으며 이때 살포구의 노즐팁은 NN-D-8이었으며 분사량은 2.8~3.1 L/min으로 각 시험구에 대한 희석 살포액의 약량은 약 0.15 L/m² 정도였다. 시험농약은 1차 포장 야외시험은 수확일을 2011년 10월 31일, 2차 포장야외시험은 2011년 11월 7일로 설정한 후 각 수확일로 부터 역으로 환산하여 각각 수확 14, 10, 7, 3 일전 및 수확당일로 구분한 후 7일 간격으로 2회 살포하였다. 약제의 살포는 1차 시험의 경우 2011년 10월 10일부터 2011년 10월 31일, 2차 시험은 2011년 10월 17일부터 2011년 11월 7일까지 수행되었다.

시료의 수확 및 균질화

본 연구에 사용된 작물인 쪽파는 일시수확 작물로서 1차 포장야외시험은 2011년 10월 31일, 2차 포장 야외시험은 2011년 11월 7일에 수확당일 약제살포 시험구에 시험약제를 살포한 후 약제가 완전히 건조되도록 2시간 정도 기다린 후 시험구당 약 5 kg 정도를 수확하여 즉시 실험실로 옮겼다. 실험실로 옮긴 시료는 노후화된 껍질과 뿌리 수염을 제거한 뒤 즉시 -20°C이하에서 냉동시키고 완전히 냉동된 시료는 드라이아이스를 이용하여 해동되지 않도록 조심하면서 균질화한 후 일부를 취하여 냉동보관하면서 분석시료로 이용하였다. 수확한 쪽파시료의 평균 초장은 약 39.0 ± 2.7 cm, 무게는 58.61 ± 13.5 g이었다.

표준품의 검량선 작성

Dimethomorph 표준품(purity 98.9%) 10.11 mg 및 pyraclostrobin 표준품(purity 98.7%) 10.13 mg을 acetonitrile 100 mL에 각각 용해하여 100 mg/L의 stock solution을 각각 제조하였다. 이 표준용액을 acetonitrile로 희석하여 표준검량선 작성을 위한 표준용액을 준비하고, 준비된 각 수준의 표준용액을 무처리 시료와 1:1의 비율로 섞어 matrix 매칭된 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0 mg/L의 표준용액을 각각 조제하고 각각 2 µL씩 LC/MSMS에 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak 면적을 이용하여 dimethomorph와 pyraclostrobin의 표준검량선을 각각 작성하였다.

농약의 잔류분석법

시료 40 g을 homogenizer cup에 넣은 후 acetonitrile 100 mL를 첨가하여 homogenizer로 3분간 12,000 rpm으로 고속 마쇄, 추출하였다. 추출물은 약 5 g정도의 celite가 깔린 büchner funnel상에서 감압, 여과하고 이때 acetonitrile 약 50 mL로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여액과 합하였다. 이 여액을 separatory funnel에 옮겨 증류수 450 mL, 포화식염수 50 mL를 첨가하고 70 mL의 dichloromethan으로 2회 분배

한 후 유기용매층을 모아 sodium sulfate층을 통과시켜 탈수하고 40°C 수욕상에서 감압 농축하였다. 감압 농축한 후 잔사를 acetonitrile 4 mL에 재 용해하고 이중 1 mL를 취하여 미리 PSA 약 25 mg을 넣어둔 E-tube에 옮겨 격렬히 흔들고 약 3분간 10,000 rpm으로 원심분리 시킨 후 상등액을 취하여 acetonitrile과 1:1(v/v)로 섞어 matrix matching한 후 이를 각각 2 µL씩 LC/MSMS에 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak 면적을 표준검량선과 비교하여 잔류량을 산출하였다.

기기분석 조건

각 시료 중 잔류하는 dimethomorph와 pyraclostrobin의 분석은 LC/MSMS를 이용하였으며 이때의 기기분석 조건은

Table 2. LC/MSMS operating condition for the analysis of dimethomorph and pyraclostrobin

HPLC	Varian Prostar 212 LC system
Detector	MSD(Varian 320 MS)
Data system	Varian LC Workstation
Column	Unison SM-C18(50 × 2.0 mm, 3 µm) (Imtakt, Japan)
Mobile phase	Acetonitrile/water(80/20, v/v)
Flow rate	0.2 mL/min
Injection volume	2 µL
Polarity	Positive
Capillary Energy	72.0 V(Dimethomorph) 40.0 V(Pyraclostrobin)
Mass fragment	Q1: m/z 388.0, Q3: m/z 301.0 (Dimethomorph) Q1: m/z 388.0, Q3: m/z 296.0 (Pyraclostrobin)
Collision energy	-14.0 V(Dimethomorph) -8.0 V(Pyraclostrobin)
Req. Dwell Time	0.2
Needle voltage	Positive 5700 V
Spray shield voltage	Positive 600 V
Drying gas temperature	350°C
Spray Chamber temp.	50°C
CID gas	Ar, 1.8 m Torr.
Nebulizing gas pressure	55.0 psi.
Drying gas pressure	35.0 psi.

Table 2와 같았다.

작물 중 농약의 회수율

무처리 시료 40 g에 acetonitrile에 녹인 dimethomorph와 pyraclostrobin 표준용액 40 mg/L을 각각 0.1 및 0.5 mL를 처리하여 0.1 mg/kg 및 0.5 mg/kg이 되도록 한 후 혼화하고 1시간 동안 방치한 후 앞서의 분석과정을 행하여 회수율을 산출하였다.

시험결과

농약의 분석법 확립

시험작물인 쪽파에서 dimethomorph와 pyraclostrobin에 대한 잔류분석법의 유효성을 평가하기 위해 회수율시험이 수행되었으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 두 수준의 농도(0.1 및 0.5 mg/kg)에서 수행된 dimethomorph에 대한 분석법의 회수율은 0.1 mg/kg 농도에서 84.7 ± 5.2%, 0.5

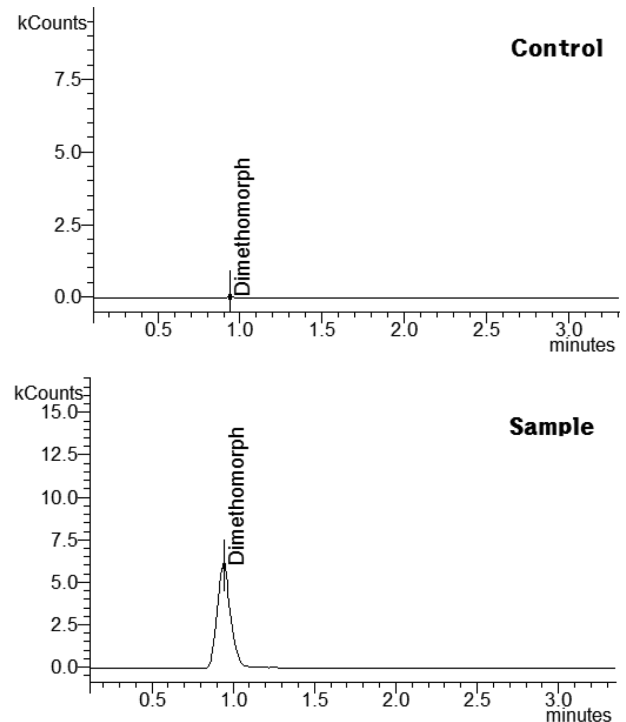


Fig. 2. LC/MSMS chromatograms of dimethomorph in green onion.

Table 3. Recoveries and limit of detection of the analytical methods

Vegetable	Pesticide	Fortification level(mg/kg)	Recovery±SD (%)	LOD(mg/kg)
Green onion	Dimethomorph	0.1	84.7±5.2	0.01
		0.5	86.9±4.8	
	Pyraclostrobin	0.1	80.3±2.9	0.01
		0.5	82.7±3.4	

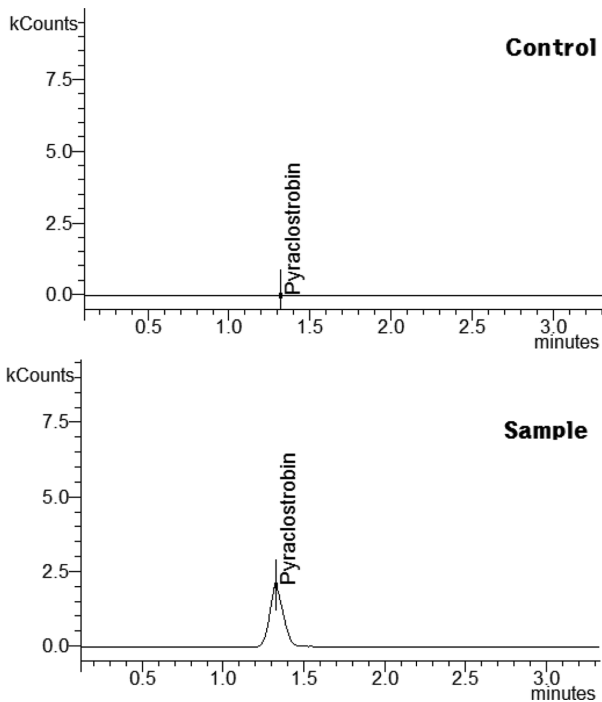


Fig. 3. LC/MSMS chromatograms of pyraclostrobin in green onion.

mg/kg 농도에서는 $86.9 \pm 4.8\%$ 를 나타내어 농약의 등록시험기준과 방법에서 정하여 둔 회수율 70~120%, 변이계수 20% 이내의 수준을 만족하였으며 검출한계는 0.01 mg/kg으로 나타났다. 같은 방법으로 수행된 pyraclostrobin의 회수율 시험에서도 0.1 mg/kg 농도에서 $80.3 \pm 2.9\%$ 와 0.5 mg/kg 농도에서 $82.7 \pm 3.4\%$ 를 나타내어 농약의 등록시험기준과 방법에서 정하여 둔 기준을 만족하였으며 검출한계는 0.01 mg/kg으로 나타났다.

본 연구에서 사용된 LC/MSMS의 분석 chromatogram은 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

작물 중 살포액의 부착량

일시수확 작물인 쪽파에 수확일을 기준으로 수확당일, 수확 3일전, 수확 7일전 수확 10일전 및 수확 14일전에 일주일 간격으로 2회 농약을 살포한 후 시료를 수거하고 쪽파 중 농약의 잔류량을 조사하였다. 수확당일 살포구에서 dimethomorph의 경우 1차 포장시험에서 26.31 mg/kg, 2차 포장시험에서는 39.08 mg/kg이 검출되었다(Table 4). 이 결과를 바탕으로 쪽파에 부착된 농약살포액의 양을 식 (1)에 따라 계산한 결과 일주일 간격으로 2회 살포하였을 때 이론적으로 부착될 수 있는 살포액의 약량은 1차 포장시험의 경우 작물 1 kg당 274.34 mL, 2차 포장시험에서는 345.84 mL 정도의 살포액이 부착되는 것으로 나타났다(Table 4).

$$\text{살포액 부착량(mL/kg)} = A \times 100/B \times 1/C \times 1000 \quad (1)$$

Table 4. The residue and deposit of spray solution in green onion after application

Pesticides	Trial	Residue after application (mg/kg)	Deposit of spray solution ^{a)} (mL/kg of crop)
Dimethomorph	1st	26.31	274.34
	2nd	39.08	345.84
Pyraclostrobin	1st	13.46	213.65
	2nd	21.63	343.33

^{a)}Deposit of spray solution (L/kg of crop) = Residue(mg/kg) × 100/ content of a.i.(%) × 1/dilution factor(1,000).

where, A = 수확당일 잔류량(mg/kg)
 B = 유효성분함량(%)
 C = 살포액 조제시 희석배수

Pyraclostrobin의 경우, 수확당일 약제 살포 후 쪽파 중 농약의 잔류량과 살포액 부착량은 1차 포장시험의 경우 잔류량은 13.46 mg/kg이었으며 이론적 살포액의 부착량은 작물 1 kg당 213.65 mL이었으며 2차 포장시험에서는 농약의 잔류량은 21.63 mg/kg으로 이론적 살포액의 부착량은 343.33 mL인 것으로 나타났다.

작물재배기간 중 잔류량의 변화

수확일을 기준으로 수확당일, 수확 3일전, 수확 7일전, 수확 10일전 및 수확 14일전에 일주일 간격으로 2회 살포 후

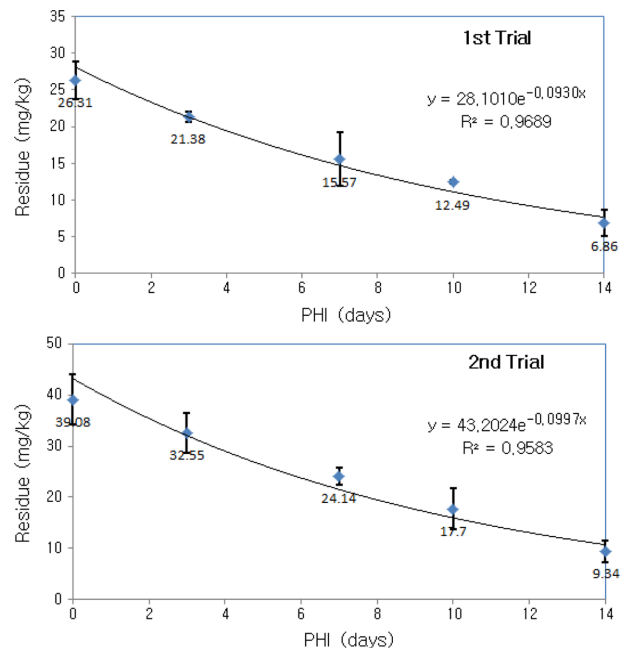


Fig. 4. Dissipation curve of dimethomorph on green onion during cultivation period.

Table 5. Regression curves and biological half lives of dimethomorph and pyraclostrobin in green onion

Pesticide	Trial	Regression curve		Half-live (day)
		Equation	r ²	
Dimethomorph	1st	$y = 28.1010e^{-0.0930x}$	0.9689	7.45
	2nd	$y = 43.2024e^{-0.0997x}$	0.9583	6.95
Pyraclostrobin	1st	$y = 14.5940e^{-0.0930x}$	0.9656	7.45
	2nd	$y = 22.8710e^{-0.0970x}$	0.9679	7.15

잔류량을 조사하였다.

Dimethomorph의 경우 수확당일에는 26.31 mg/kg에서 39.08 mg/kg의 잔류수준을 나타내었으나 시간이 경과함에 따라 그 잔류량은 감소하여 수확 14일전 살포구에서의 잔류량은 6.86 mg/kg에서 9.34 mg/kg으로 약 4배 이상 감소되는 것으로 나타났으며, pyraclostrobin의 경우도, 수확 당일 살포구에서의 농약 잔류량은 13.46 mg/kg에서 39.08 mg/kg으로 나타났으나 수확 14일전 살포구에서는 이보다 4배 이상 감소한 3.57 mg/kg에서 5.21 mg/kg으로 나타났다(Fig. 4와 5).

이 결과를 바탕으로 작물의 재배기간 중 농약의 잔류감소 회귀식을 구하였다. 1차 포장시험에서 쪽파의 재배 기간 중 dimethomorph의 분해감소 회귀식은 $y = 28.1010e^{-0.0930x}$ ($R^2 = 0.9689$)이었으며, 2차 포장시험의 경우는 $y = 43.2024e^{-0.0997x}$ ($R^2 = 0.9583$)으로 나타났다(Fig. 4). Pyraclostrobin의 경우, 1차 포장시험에서의 잔류감소 회귀식은 $y = 14.5940e^{-0.0930x}$ ($R^2 = 0.9656$)으로 나타났고 2차 포장시험에서는 $y = 22.8710e^{-0.0970x}$ ($R^2 = 0.9679$)으로 나타났다(Fig. 5). 이들의

분해반감기는 1차 포장시험에서 dimethomorph는 7.45일, 2차 포장시험에서는 6.95일 이었으며 pyraclostrobin의 경우 1차와 2차 포장시험에서 각각 7.45일과 7.15일로 나타났다 (Table 5). 쪽파에서 dimethomorph와 pyraclostrobin의 잔류 반감기는 약 7일 정도로 서로 비슷한 것으로 조사되었다.

고 찰

경채류로 분류될 수 있는 쪽파에서의 농약의 잔류양상을 dimethomorph 및 pyraclostrobin을 대상으로 조사하였다. 공시농약으로 사용된 dimethomorph와 pyraclostrobin의 쪽파 중 잔류량은 dimehomorph의 잔류량이 pyraclostrobin의 잔류량에 비해 2배 정도 높았지만 이는 사용된 농약 제품인 캐스팅 과립수화제 중에 포함된 유효성분의 차이에 기인한 것으로 유효성분 함량의 차이 이외의 요인에 의한 쪽파 중 잔류양상은 비슷한 것으로 나타났다. 따라서 유효성분농약 제품 중 수확당일에 살포한 시험구에서의 잔류량을 바탕으로 농약이 1주일 간격으로 2회 살포하였을 때 작물체 중에 부착되는 농약 살포액의 양을 환산한 결과 1차 포장시험에서는 dimethomorph를 기준으로 하면 약 274 mL 정도, pyraclostrobin을 기준으로 하면 213 mL 정도였고 2차 포장 시험에서는 345 mL와 343 mL 정도로 부착되는 것으로 나타났다(Table 4). 이러한 결과는 이전 연구(배 등, 2012)에서 일주일 간격으로 2회 살포 직후의 엽채류중 농약의 잔류량을 바탕으로 살포액의 부착량을 조사한 결과 시금치에서 약 254 mL 정도, 알가리배추 83 mL, 비타민채 97.8 mL 그리고 청경채에서는 88.3 mL 정도가 부착된다는 결과와 비교하였을 때 쪽파에서 살포액의 부착량은 시금치와 비슷하거나 높고 다른 엽채류에 비해서는 약 3~4배 높은 부착량을 보이는 것으로 나타났다. 작물 중 농약의 부착량에 영향을 미치는 요인은 농약의 물리화학적 특성, 작물체의 생육특성 및 재배조건 등으로 알려지고 있다 (권 등, 2004; 김 등 1997; 이 등, 2004; 정 등, 2004). 그러나 본 연구의 결과와 이전 연구(배 등, 2012)의 결과를 비교할 때 농약의 물리화학적 특성을 비교하면 농약 살포액의 부착량의 비교를 위해 사용된 작물 중 잔류량은 살포직후(수확당일) 시료에 대한 잔류량임으로 살포 후 환경 중에서의 분해에 의한 소실은 미미할

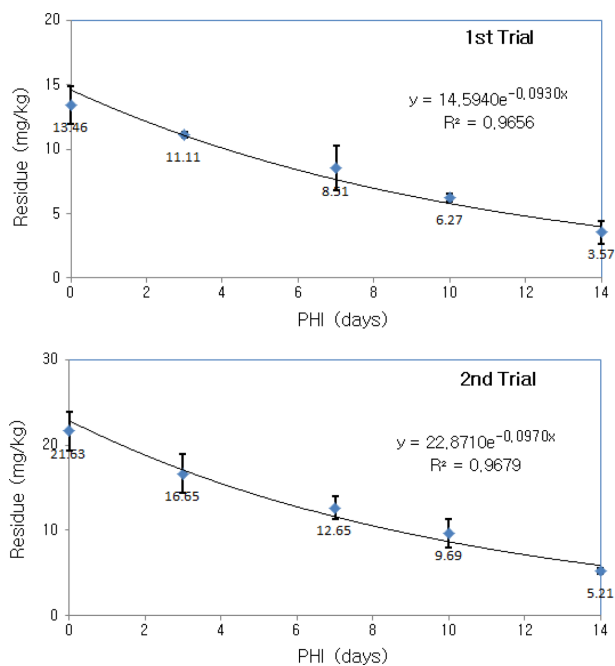


Fig. 5. Dissipation curve of pyraclostrobin on green onion during cultivation period.

것으로 판단되며 또한, 이전 연구에서 사용된 농약의 제형은 액상수화제인데 비해 이번 연구에 사용된 제형은 과립수화제로서 제형의 차이는 다소 있지만 두 제형 모두가 증량제의 입자가 상대적으로 작은 제형으로서 이 둘 두 제형간의 부착질에서의 차이가 3배 이상의 부착량의 차이를 나타낼 정도는 아닌 것으로 판단된다. 또한 노지와는 다르게 제한적인 환경조건인 시설재배조건에서 두 연구가 진행되었으므로 이 요인 또한 3배 이상의 부착량의 차이를 나타낸 원인으로는 생각되지 않는다. 따라서 이러한 부착량의 차이는 작물의 성장속도, 잎의 표면 및 작물의 생육 형태 등과 같은 작물의 생육특성에 기인하여 초기 부착량에서 차이가 있는 것으로 추론되지만 얼갈이배추, 비타민채 및 청경채는 엽체류로서 농약 살포시 살포액에 훨씬 노출되기 쉬운 형태로서 단위무게당 표면적이 쪽파에 비해 작지 않아 농약의 부착량이 많을 것으로 기대되지만 실제로는 쪽파에 비해 3~4배 낮은 농약의 노출량을 나타내었는데 이는 농약의 부착량에 영향을 미치는 잎의 형태나 단위무게당 표면적과 같은 요인 이외에 또다른 중요한 작물들 간에 다른 외형적 형태와 같은 생육특성이 존재할 수도 있을 것으로 추론된다.

일시 수확한 쪽파에서 공시농약인 dimethomorph와 pyraclostrobin의 분해속도를 조사한 결과 dimethomorph의 경우 약 6.95~7.45일, pyraclostrobin은 7.15~7.45일로서 이전 연구(배 등, 2012)에서 조사된 시금치, 비타민채 및 청경채에 비해 시험농약 모두에서 상대적으로 긴 것으로 나타났다(Table 5). 이전 연구에서 Marin 등(2003)은 작물체 중 농약의 분해소실은 급격히 성장하는 작물에 있어서 증량의 증가가 가장 중요한 요인이라고 제시하였고, 실제로 이 등(2008)이 오이에서 boscalid의 생물학적 분해소실을 조사한 결과 오이의 증량증가에 의한 희석효과가 가장 중요한 요인으로 나타났고 오이의 증량증가라는 요인을 제거하면 약제 살포 후 10일 동안의 boscalid 소실은 매우 미미한 것으로 나타났다고 보고하였다. 따라서 본 시험에 사용된 쪽파에서 dimethomorph와 pyraclostrobin의 잔류반감기가 이전 연구에서 다양한 농약과 작물에서 수행된 잔류반감기연구 결과에 비해 상대적으로 조금 긴 것은 쪽파의 증량증가 속도가 다른 작물에 비해 상대적으로 느린 것이 그 원인으로 판단된다.

Table 6. DT₂₀, DT₅₀, DT₇₅ and DT₉₀ of dimethomorph and pyraclostrobin in green onion

Pesticides	Trial	DT ₂₀	DT ₅₀	DT ₇₅	DT ₉₀
Dimethomorph	1st	2.40	7.45	12.95	24.76
	2nd	2.24	6.95	12.08	23.10
Pyraclostrobin	1st	2.40	7.45	12.95	24.76
	2nd	2.30	7.15	12.41	23.74

공시농약인 dimethomorph와 pyraclostrobin의 쪽파에서의 잔류량을 기초로 작성된 분해소실곡선을 이용하여 이론적으로 초기 농도의 20%, 50%, 75% 및 90%가 제거되는데 소요되는 기간을 조사한 결과를 Table 6에 나타내었다. 쪽파에서 dimethomorph가 75% 제거되는데는 약 12~13일 정도가 필요하고 90% 제거되기 위해서는 약 23~25일의 시간이 필요한 것으로 나타났다. Pyraclostrobin의 경우에는 초기 잔류량의 75%가 제거되기 위해서는 약 13일, 90%가 제거되기 위해서는 약 24~25일 정도가 필요한 것으로 나타났다.

결론적으로 소면적 작물에서 잔류성적의 상호인정을 통한 잔류허용기준을 설정을 위해 대표작물을 선정하고자 할 때 작물의 외형, 성장속도 등과 같은 작물의 특성과 농약 살포 후 살포액의 작물 중의 부착량 및 살포농약의 생육기간 중의 분해반감기 등이 우선적으로 고려되어야 함으로서 본 연구에서 얻은 쪽파 중 dimethomorph와 pyraclostrobin의 잔류특성은 소면적 작물의 분류 및 그 분류군의 대표작물의 선정에 유용한 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2010년 농촌진흥청의 “소면적 재배작물의 농약안전사용기준 적용작물 그룹화 연구(과제번호: PJ007388)” 연구비 지원으로 수행된 결과의 일부이며 연구비 지원에 감사를 드립니다.

Literature Cited

- Marin, A., J. Oliva, C. Garcia, S. Navarro and A. Barba (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.
- Tomlin, C. D. S. (2009) *The Pesticide Manual*(15th edition), pp. 121~122 and 520~521, British Crop Protection Council, UK.
- Bae, B.-J., H.-K. Lee, K.-A. Son, G.-J. Im, J.-B. Kim, T.-H. Kim, S. Chae and J.-W. Park (2012) The Residue Property of Fungicide Boscalid and Fludioxonil at the same time Harvest Leafy-Vegetables. *The Korean Journal of Pesticide Science* 16(2):98~108.
- Kwon, H.-Y., J.-H. Kim, H.-D. Lee, Y.-B. Ihm, K.-S. Kyung, I.-H. Park and J. Choi (2004) Estimate of Pesticide Residues in Tomato Varieties using Ratio of Surface Area Weight. *The Korean Journal of Pesticide Science* 8(1):30~37.
- Kim, J.-B., B.-H. Song, J.-C. Chun, G.-J. Im and Y.-B. Im (1997) Effect of Sprayable Formulations on Pesticide Adhesion and Persistence in Several Crops. *The Korean Journal of Pesticide Science* 1(1):35~40.
- Park, G.-S., M.-H. Im, D.-M. Choi, J.-Y. Jeong, M.-I. Chang,

- K.-I. Kwon, M.-K. Hong and C.-W. Lee (2005) Establishment of Korean Maximum Residue Limits for Pesticides in Foods. *The Korean Journal of Pesticide Science* 9(1):51~59.
- Lee, M.-G., M.-G. Hong, K.-S. Park, D.-M. Choi, M.-H. Lim and S.-R. Lee (2005) Procedures in Establishing Residue Limits of Pesticides on Food Crops in Korea. *Korean Society of Food Science and Technology* 37(4):685~694.
- 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 Korean Journal of Pesticide Science* 12(1):67~73.
- 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 hexaconazole and chlorothalonil in several fruits. *The Korean Journal of Pesticide Science* 8(2):107~111.
- Jung, Y.-H., J.-E. Kim, J.-H. Kim, Y.-D. Lee, C.-H. Im and J.-Y. Huh (2004) *New Pesticides*. pp.341~361, Sigma Press Inc., Korea.
- Korea Crop Protection Association (2012) *A Pesticide yearbook*.
- Korea Crop Protection Association (2010) *Guideline of Pesticides Use*. p68~69, p410~411, Samjeong Press Inc., Korea.
- Korea Health Industry Development Institute (2011) *MRLs for Pesticides in Food*. p260~262.
- Ministry for Food, Agriculture, Agricultural and Marine Products Quality Control Act (2006) Act 9117. Chapter 2.
- Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries (2010) *Principal Statistics of Food, Agriculture, Forestry and Fisheries*.

시설재배 쪽파에서 살균제 Dimethomorph와 Pyraclostrobin의 잔류특성

박종우* · 김태화 · 채 석 · 심재룡 · 배병진¹ · 이해근¹ · 손경애² · 임건재² · 김진배² · 김장역³

(주)분석기술과 미래, ¹(주)한국생물안전성연구소, ²국립농업과학원 농산물안전성부, ³경북대학교 응용생명과학부

요 약 경제류로 분류될 수 있는 쪽파에 대한 살균제 dimethomorph와 pyraclostrobin의 잔류특성을 조사하였다. 수확일을 기준으로 각각 1주일 간격으로 2회 살포한 후 수확당일, 수확 3일전, 수확 7일전, 수확 10일전 및 수확 14일전에 시료를 수거하여 잔류량을 조사하였다. Dimethomorph의 경우 수확당일에는 26.31 mg/kg에서 39.08 mg/kg의 잔류수준을 나타내었으나 시간이 경과함에 따라 그 잔류량은 감소하여 수확 14일전 살포구에서의 잔류량은 6.86 mg/kg에서 9.34 mg/kg으로 나타났으며, pyraclostrobin의 경우도, 수확 당일 살포구에서의 농약 잔류량은 13.46 mg/kg에서 39.08 mg/kg으로 나타났으나 수확 14일전 살포구에서는 3.57 mg/kg에서 5.21 mg/kg으로 나타났다. 수확당일의 잔류량을 기초하여 작물 중 농약살포액의 부착량을 환산한 결과 dimethomorph의 경우 274.34~345.84 mL/kg, 그리고 pyraclostrobin의 경우는 213.65~343.33 mL/kg 나타내었다. Dimethomorph와 pyraclostrobin의 생육기간 중 농약의 분해소실 정도를 조사한 결과 dimethomorph의 경우 분해반감기가 6.95~7.45일, pyraclostrobin은 7.15~7.45일로 두 농약의 쪽파에서의 분해반감기는 비슷하였다.

색인어 Dimethomorph, pyraclostrobin, 쪽파, 살포액 부착량, 반감기