농약과학회지 제16권 제2호 (2012)
Vol. 16, No. 2, pp. 98~108 http://dx.doi.org/10.7585/kjps.2012.16.2.098

Online ISSN 2287-2051
Print ISSN 1226-6183

ORIGINAL ARTICLE / RESIDUE

Open Access

일시수확 엽채류에서 살균제 Boscalid와 Fludioxonil의 잔류특성

배병진[1] · 이해근[1] · 손경애[2] · 임건재[2] · 김진배[2] · 김태화 · 채 석 · 박종우*

(주)분석기술과 미래, [1](주)한국생물안전성연구소, [2]국립농업과학원 농산물안전성부

(Received on June 11, 2012. Revised on June 18, 2012. Accepted on June 20, 2012)

The residue property of fungicide boscalid and fluidioxonil at the same time harvest leafy-vegetables

Byung-Jin Bae[1], Hae-Kuen Lee[1], Kyeong-Ae Son[2], Geon-Jae Im[2], Jin-Bae Kim[2], Tae-Hwa Kim, Seok Chae and Jong-Woo Park*

Analysis Technology and Tomorrow, 47, 17 Gil, Kyungdae-Ro, Bukgu, Daegu 702-832, Korea, [1]Korea Bio-Safety Institute, 420-6 Danpyung-ri, Gamgok-myoun, Umsung-gun, Chungbuk 369-850, Korea, [2]Department of Agro-Food Safety, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Suwon 441-707, 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 boscalid and fludioxonil at the same time harvest leafy-vegetables, such as spinach, ulgaribaechu, vitaminchae and cheongkyungchae. After pesticides were applied 2 times with 1 week interval in that day of harvest, 2 days, 5 days and 7 days before harvest, vegetables were harvested, and the residue of pesticides was investigated. Base on the residue in that day of harvest, the deposit of spray solution in vegetables was calculated. The deposit of spray solution of boscalid was 253.9 mL/kg in spinach, 83.0 mL/kg in ulgaribaechu, 97.8 mL/kg in vitaminchae, and 88.3 mL/kg in cheongkyungchae, respectively. In case of fludioxonil, it was calculated 157.6 mL/kg in spinach, 67.6 mL/kg in ulgaribaechu, 64.8 mL/kg in vitaminchae, and 66.6 mL/kg in cheongkyungchae, respectively. When the amount of the deposit of both pesticides was compared in leafy-vegetables, it was the highest in the spinach. On the other hand, it was estimated the predicted dissipation curve of pesticides in leafy-vegetables during cultivation. The half-life of boscalid was 5.9 days in spinach, 7.4 days in ulgaribaechu, 4.6 days in vitaminchae, and 4.3 days in cheongkyungchae, respectively. Also, it was estimated half-life in fludioxonil, it was 3.0 days in spinach, 4.0 days in ulgaribaechu, 3.2 days in vitaminchae, and 3.5 days in cheongkyungchae, respectively. The half-life was the longest in the ulgaribaechu. When both pesticides were compared with the residue property, the deposit of spray solution and half-life of dissipation of boscalid were more than those of fludioxonil.

Key words Boscalid, Fludioxonil, At the same time harvest leafy-vegetables, Deposit of spray solution, Half-life

서 론

현대 농업에서 농약은 작물의 생육 전반에 걸쳐 작물의 생육을 저해하는 해충, 병균 및 잡초 등을 효율적으로 제어하는 필수자재이지만 살포된 농약은 그 목적을 실현한 후에도 완전히 분해되지 않고 다소간에 작물에 잔류하게 된다(김 등, 1997; 정 등, 2004). 따라서 농약이 허용기준 이상으로 잔류하는 경우 농산물의 출하를 차단할 필요가 있으며 실제로 1999년부터 농산물품질관리법에 근거하여 농림수산식품부에서는 출하 전 농산물에 대한 잔류허용기준을 설정하여 부적절한 농산물의

*Corresponding author: Tel. +82-53-951-6800
Fax. +82-53-951-6802, E-mail. jxp44@hanmail.net

유통을 사전에 차단하고 있다(농수산물품질관리법, 2006). 농산물 중 농약의 잔류허용기준(MRL, Maximum, Residue Limit)은 일생동안 사람이 매일 섭취하여도 아무런 영향이 나타나지 않는 수준으로 설정되고 있다(박 등, 2005; 이 등, 2005).

최근 신선채소에 대한 수요가 증가하고, 또한 다양한 소득작물이 재배되어 소비되고 있으나 이들은 대부분 전체 재배면적이 1,000 ha 이하인 소면적 재배작물(Minor crop)로서 작물재배 시 발생하는 병해충을 효율적으로 방제하기 위한 농약의 개발은 농약제조회사들이 기피하고 있는 실정이다(Ghidiu and Neary, 2004). 한편 식품의약품안전청에서는 이들 농산물 중 농약잔류허용기준(MRL)을 유사작물군(엽채류, 과채류, 근채류)으로 크게 분류하고 각 군 중에서 최소의 기준을 적용하여 잔류농약의 안전성을 평가함에 따라 소면적 재배농산물이 유통과정 중에서 부적합 농산물로 자주 적발되어 사회적 물의를 일으키는 경우가 종종 있다. 따라서 농촌진흥청에서는 1998년부터 농협 및 농약제조회사와 공동으로 소면적 재배작물에 사용 가능한 농약을 선발, 등록하기 위하여 직권시험을 실시하여 발생하는 병해충 및 잡초에 대하여 방제효과가 우수할 뿐만 아니라 생산한 농산물에도 잔류허용기준을 초과할 가능성이 없는 농약을 등록하여 사용하도록 조치하고 있다. 그러나 직권시험을 통한 농약의 등록에는 작물별 해당 병해충에 대한 방제효과 및 잔류성 시험성적이 필수적으로 요구되고 있는데, 이러한 시험성적서를 생산하는 데에는 2년 이상의 시간이 소요될 뿐만 아니라 적지 않은 시험비가 요구됨으로서, 소면적 재배작물에 대한 작물 그룹화를 통해 적은 비용으로 빠른 시간내에 필요한 농약이 등록된다면 농업현장에서 야기되는 농업인들의 애로사항의 상당부분을 해소할 수 있을 뿐만 아니라 소면적 재배작물에 대한 농약등록확대로 농약의 오·남용을 사전에 방지함으로서 소면적 재배작물에 대한 잔류농약 문제를 효율적으로 관리를 할 수 있을 것으로 여겨진다. 우리나라에서는 소면적 재배작물에 사용할 수 있는 농약 확대를 위해 <농약의 품목등록 신청서 서류 검토 및 농약시료검사기준(2004. 4. 8 농촌진흥청 고시 제 2004 - 14호) 잔류성시험 성적서 검토기준의 '1. 작물잔류시험 자료' 항의 '다. 잔류자료 평가기준' 및 '라. 시험자료의 생략' 부분의 '소면적 재배 작물의 경우는 작물군을 분류해 동일 작물군 내에서는 잔류성적의 상호 적용이 가능하다'>와 같은 관련법령이 존재하고 있으나 현재까지 이 조항을 적용하여 등록된 소면적 재배작물 대상 농약은 한 품목도 없는 실정이다.

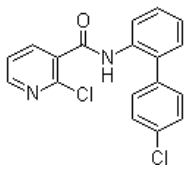
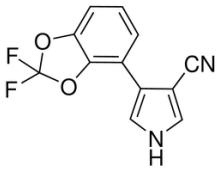
따라서 본 연구에서는 소면적 작물군을 분류하고 이들 작물군의 대표작물의 잔류성적을 작물군에 포함된 모든 작물에 상호 인정하여 소면적 재배작물의 잔류허용기준을 설정하기 위한 연구의 일환으로서 그룹 MRL을 설정하고자 할 때 이용 가능한 기초자료 생산을 위하여 일시에 수확하는 소면적 엽채류 중 일부를 선정하여 이들 작물에서 농약들의 잔류특성을 조사하였다.

재료 및 방법

시험농약

Pyridinecarboxamide계 살균제인 boscalid와 phenylpyrrole계 살균제인 fludioxonil를 시험농약으로 사용하였다. 시험에 사용한 농약은 보스칼리드·플루디옥소닐 액상수화제(유효성분

Table 1. Physicochemical properties of boscalid and fludioxonil

Common name	Boscalid	Fludioxonil
Chemical structure		
Chemical name (IUPAC)	2-chloro-*N*-(4′-chlorobiphenyl-2-yl)nicotinamide	4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-*1H*-pyrrole-3-carbonitrile
Molecular weight	343.2	248.2
K_{ow} log P	2.96	4.12
Vapour pressure	7.2×10^{-4} mPa (20℃)	3.9×10^{-4} mPa (25℃)
Solubility	In water 4.6 mg/L (20℃), In *n*-heptane <10, methanol 40~50, acetone 160~200 (all in g/L, 20℃)	In water 1.8 mg/L (25℃), In *n*-octanol 20, ethanol 44, acetone 190, and hexane 0.01 (all in g/L, 25℃)
Stability	Stable to hydrolysis at pH 4, 5, 7 and 9 Stable to aqueous phtolysis	Practically no hydrolysis at 25℃ between pH 5 and 9

23.5+5%)로서 상표명은 '에스원'으로 (주)동부한농에서 생산한 제품을 이용하였다. 회수율과 검량선 작성을 위한 boscalid (purity, 98.0%)와 fludioxonil (purity, 99.5%) 표준품은 (주)동부한농으로 부터 분양받아 사용하였다.

본 시험에 사용한 boscalid와 fludioxonil의 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

시험포장

일시수확 소면적 작물인 시금치, 비타민채 및 청경채에 대한 시험은 경기도 이천시 호법면 주미리 9번지에 위치한 시설재배포장에서 수행되었으며 얼갈이배추에 대한 시험은 경기도 용인시 처인구 모현면 일산리 321-8번지에 위치한 시설재배포장에서 수행되었다. 파종 및 관수와 같은 일반적인 작물의 관리는 관행적으로 수행되는 방법에 준하여 진행되었으며 1차 약제 살포 후부터는 관수를 중지하였다. 시험포장은 작물별로 3반복으로 수행되었다.

시험약제 살포

시험농약인 보스칼리드·플루디옥소닐 액상수화제를 농약의 안전사용기준(작물보호협회, 2011)에 따라 1,000배 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/m^2 정도였다. 시험농약은 수확일인 2010년 5월 26일로부터 역으로 환산하여 각각 수확 7, 5, 2일전 및 수확당일로 구분한 후 7일 간격으로 2회 살포하였다.

시료의 수확 및 균질화

본 연구에 사용된 작물은 일시수확 소면적 작물들로서 2010년 5월 26일에 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 즉시 -20℃이하에서 냉동시키고 완전히 냉동된 시료는 드라이아이스를 이용하여 해동되지 않도록 조심하면서 균질화한 후 일부를 취하여 냉동보관하면서 분석시료로 이용하였다.

표준품의 검량선 작성

Boscalid standard (purity 98.0%) 10.20 mg 및 fludioxonil standard (purity 99.5%) 10.05 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 boscalid와 fludioxonil의 표준검량선을 각각 작성하였다.

농약의 잔류분석법

시료 40 g을 homogenizer cup에 넣은 후 acetonitrile 100 mL를 첨가하여 homogenizer로 3분간 12,000 rpm으로 고속마쇄, 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 분배한 후 유기용매층을 모아 sodium sulfate층을 통과시켜 탈수하고 40℃ 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 boscalid와 fludioxonil의 분석은 LC/MSMS를 이용하였으며 이때의 기기분석 조건은 Table 2와 같았다.

작물 중 농약의 회수율

무처리 시료 40 g에 acetonitrile에 녹인 boscalid 및 fludioxonil 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

작물에서 boscalid와 fludioxonil에 대한 잔류분석법의

Table 2. LC/MSMS operating condition for the analysis of boscalid and fludioxonil

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 (70/30, v/v)
Flow rate	0.2 mL/min
Injection volume	2 μL
Polarity	Positive
Capillary Energy	60.0 V (Boscalid) 100.0 V (Fludioxonil)
Mass fragment	Q1 : m/z 343.0, Q3 : m/z 307.0 (Boscalid) Q1 : m/z 229.0, Q3 : m/z 185.0 (Fludioxonil)
Collision energy	-4.0 V (Boscalid) -8.5 V (Fludioxonil)
Req. Dwell Time	0.2
Needle voltage	Positive 5550 V
Spray shield voltage	Positive 600 V
Drying gas temperature	300℃
Spray Chamber temp.	50℃
CID gas	Ar, 1.8 mTorr.
Nebulizing gas pressure	50.0 psi.
Drying gas pressure	25.0 psi.

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

Pesticide	Vegetable	Fortification level (mg/kg)	Recovery±SD (%)	LOD (mg/kg)
Boscalid	Spinach	0.1	89.5±6.2	0.01
		0.5	95.9±2.6	
	Ulgaribaechu	0.1	92.9±1.1	0.01
		0.5	95.3±2.8	
	Vitaminchae	0.1	92.2±4.4	0.01
		0.5	92.2±4.2	
	Cheongkyungchae	0.1	97.4±4.0	0.01
		0.5	110.2±2.8	
Fludioxonil	Spinach	0.1	78.7±6.0	0.01
		0.5	78.0±4.6	
	Ulgaribaechu	0.1	104.3±3.4	0.01
		0.5	104.1±5.0	
	Vitaminchae	0.1	76.7±6.7	0.01
		0.5	74.6±5.3	
	Cheongkyungchae	0.1	109.8±7.1	0.01
		0.5	110.3±5.2	

유효성을 평가하기 위해 회수율시험이 수행되었으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 두 수준의 농도(0.1 및 0.5 mg/kg)에서 수행된 boscalid에 대한 분석법의 회수율은 시금치에 대해 각각 89.5±6.2%와 95.9±2.6%, 얼갈이배추 92.9±1.1%와 95.3±2.8%, 비타민채 92.2±4.4%와 92.2±4.2%, 그리고 청경채에 대해서는 97.4±4.0%와 110.2±2.8%를 나타내어 농약의 등록시험기준과 방법에서 정하여 둔 회수율 70~120%, 변이계수 20% 이내의 수준을 만족하였으며 검출한계는 0.01 mg/kg으로 나타났다. 같은 방법으로 수행된 fludioxonil의 회수율시험에서도 시금치에 대해 각각 78.7±6.0%와 78.0±4.6%, 얼갈이배추 104.3±3.4%와 104.1±5.0%, 비타민채 76.7±6.7%와 74.6±5.3%, 그리고 청경채에 대해서는 109.8±7.1%와 110.3±5.2%를 나타내어 농약의 등록시험기준과 방법에서 정하여 둔 기준을 만족하였으며 검출한계는 0.01 mg/kg으로 나타났다.

본 연구에서 사용된 LC/MSMS의 분석 chromatograms는 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

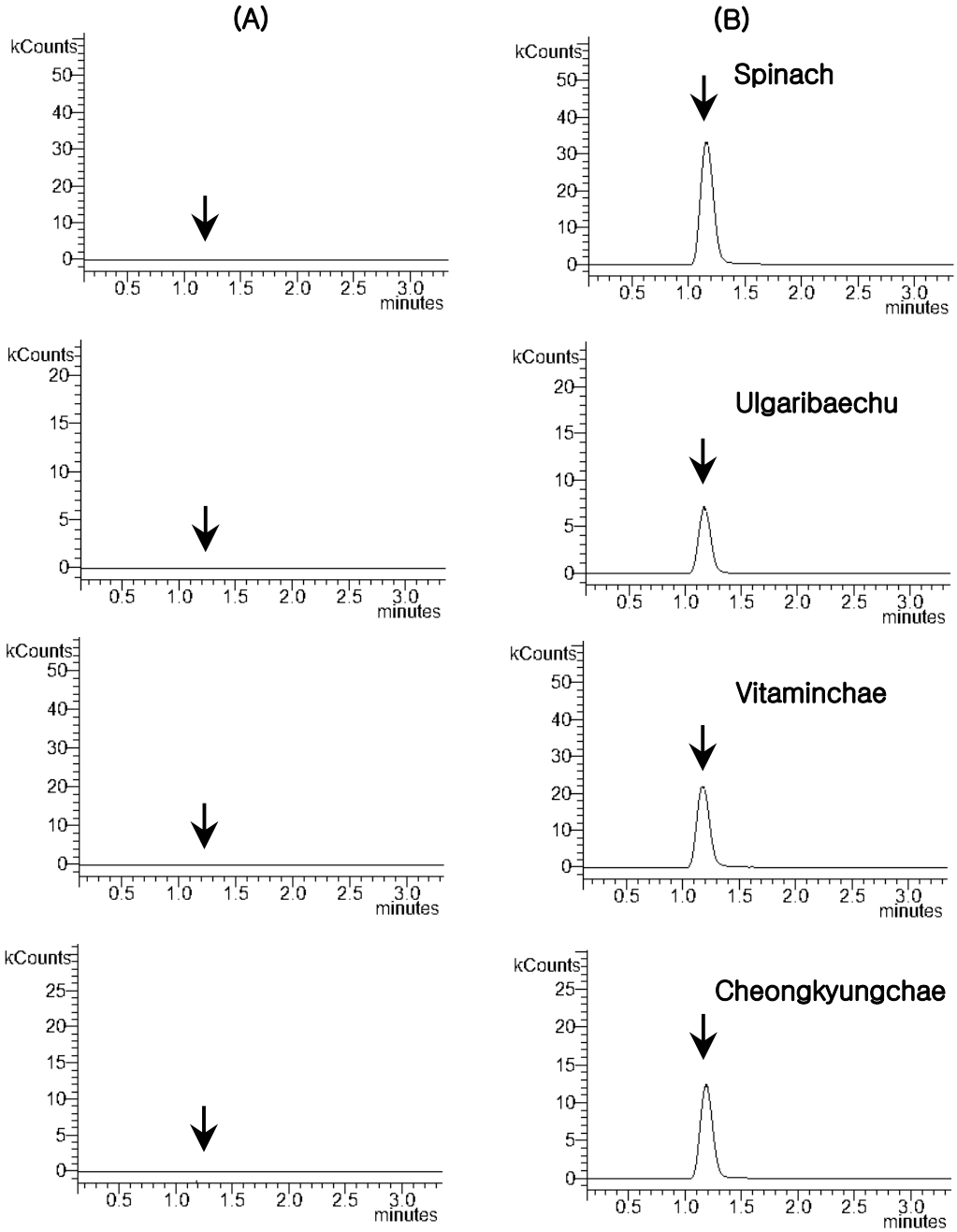


Fig. 1. LC/MSMS chromatograms of boscalid in vegetables. (A, control; B, sample)

작물 중 살포액의 부착량

일시수확 소면적 적물인 시금치, 얼갈이배추, 비타민채 및 청경채에 수확일을 기준으로 수확당일, 수확 2일전, 수확 5일전 및 수확 7일전에 일주일 간격으로 2회 살포 후 시료를 수거하고 각 작물 중 농약의 잔류량을 조사하였다. 수확당일 살포구에서 boscalid의 경우 시금치에서 59.67 mg/kg, 얼갈이배추 19.50 mg/kg, 비타민채 22.99 mg/kg 및 청경채에서 20.76 mg/kg이 검출되었다(Table 4). 이 결과를 바탕으로 각 작물별 농약살포액의 부착량을 식 (1)에 따라 계산한 결과 일주일 간격으로 2회 살포하였을 때 이론적으로 부착될 수 있는 살포액의 약량은 시금치의 경우 작물 1 kg 당 253.9 mL, 얼갈이배추 83.0 mL, 비타민채 97.8 mL 및 청경채 88.3 mL로 시금치에서 가장 많은 살포액이 부착되는 것으로 나타났으며 얼갈이배추에서 가장 낮은 부착량이 조사되었다(Table 4).

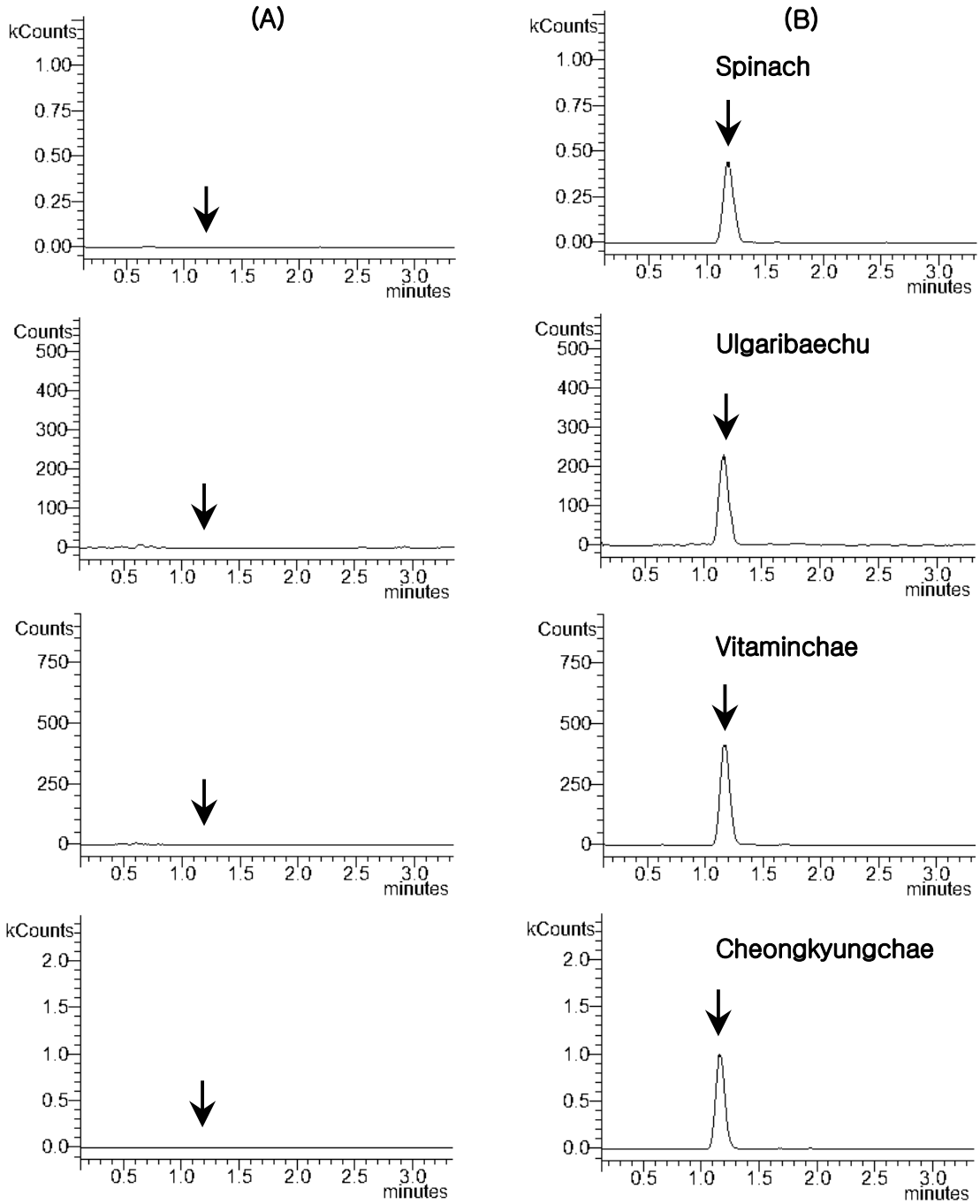


Fig. 2. LC/MSMS chromatograms of fludioxonil in vegetables. (A, control; B, sample)

살포액 부착량(mL/kg) = A × 100/B × 1/C × 1000 (1)

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

Fludioxonil의 경우 수확당일 약제 살포 후 조사된 각 작물 중 농약의 잔류량과 살포액 부착량은 Table 5와 같았다. 시금치 중 fludioxonil의 잔류량은 7.88 mg/kg, 얼갈이배추 3.38 mg/kg, 비타민채 3.24 mg/kg, 청경채 3.33 mg/kg으로 나타났으며, 약제 살포 후 작물 중 살포액의 부착량은 시금치의 경우 작물 1 kg 당 157.6 mL, 얼갈이배추 67.6 mL, 비타민채 64.8 mL, 청경채 66.6 mL로 나타났다. Fludioxonil의 경우에도 시금치에서 가장 많이 살포액이 부착되는 것으로 나타났다. 수확당일 농약살포 후 살포액의 부착량은 fludioxonil 보다는 boscalid에서 더 많은 것으로 나타났다.

작물재배기간 중 잔류량의 변화

수확일을 기준으로 수확당일, 수확 2일전, 수확 5일전, 및 수확 7일전에 1주일 간격으로 2회 살포 후 잔류량을 조사하였다.

Boscalid의 경우 수확당일에는 작물에 따라 59.67 mg/kg에서 19.50 mg/kg의 잔류수준을 나타내었으나 시간이 경과함에 따라 그 잔류량은 감소하여 수확 7일전 살포구에서의 잔류량은 25.16 mg/kg에서 8.78 mg/kg으로 약 2배 이상 감소되는 것으로 나타났으며, fludioxonil의 경우, 수확 당일 살포구에서의 농약 잔류량은 작물에 따라 7.88 mg/kg에서 3.24 mg/kg으로 나나났으며 수확 7일전 살포구에서는 이보다 4배 이상 감소한 1.47 mg/kg에서 0.80 mg/kg으로 나타났다.

이 결과를 바탕으로 작물의 재배기간 중 농약의 잔류감소 회귀식을 구하였다. 시금치에서 boscalid의 분해감소 회귀식은 $y = 62.515e^{-0.117x}$ ($R^2 = 0.9426$) 이었으며, 얼갈이배추 $y = 23.391e^{-0.094x}$ ($R^2 = 0.9904$), 비타민채 $y = 37.670e^{-0.152x}$ ($R^2 = 0.9466$) 그리고 청경채 $y = 29.578e^{-0.160x}$ ($R^2 = 0.9551$)으로 나타났다(Fig. 3). 이들의 분해반감기는 시금치 5.9일, 얼갈이배추 7.4일, 비타민채 4.6일 및 청경채 4.3일로서 얼갈이배추에서의 분해반감기가 가장 긴 것으로 나타났다(Table 6).

Fludioxonil의 경우, 분해감소 회귀식은 시금치에서 $y = 8.805e^{-0.232x}$ ($R^2 = 0.9468$) 이었으며, 얼갈이배추 $y = 3.276e^{-0.174x}$ ($R^2 = 0.9723$), 비타민채 $y = 3.432e^{-0.217x}$ ($R^2 = 0.9680$) 그리고 청경채 $y = 3.285e^{-0.199x}$ ($R^2 = 0.9973$)으로 나타났다(Fig. 4). 이들의 분해반감기는 시금치 3.0일, 얼갈이배추 4.0일, 비타민채 3.2일 및 청경채 3.5일로서 fludioxonil의 경우에도 얼갈이배추에서의 분해반감기가 가장 긴 것으로 나타났으나 전체적으로 비슷하였다(Table 7). 각 작물에서 두 농약 boscalid와 fludioxonil의 분해 속도를 비교하였을 때 boscalid가 비교적 fludioxonil에 비해 분해속도가 느린 것으로 조사되었다.

Table 4. The residue of boscalid and deposit of spray solution in vegetables after 2 times application with a week interval

Vegetable	Residue after application (mg/kg)	Deposit of spray solution[a)] (mL/kg)
Spinach	59.67	253.9
Ulgaribaechu	19.50	83.0
Vitaminchae	22.99	97.8
Cheongkyungchae	20.76	88.3

[a)]Deposit of spray solution (L/kg) = Residue (mg/kg) × 100/content of a.i. (%) × 1/dilution factor

Table 5. The residue of fludioxonil and deposit of spray solution in vegetables after 2 times application with a week interval

Vegetable	Residue after application (mg/kg)	Deposit of spray solution[a)] (mL/kg)
Spinach	7.88	157.6
Ulgaribaechu	3.38	67.6
Vitaminchae	3.24	64.8
Cheongkyungchae	3.33	66.6

[a)]Deposit of spray solution (L/kg) = Residue (mg/kg) × 100/content of a.i. (%) × 1/dilution factor

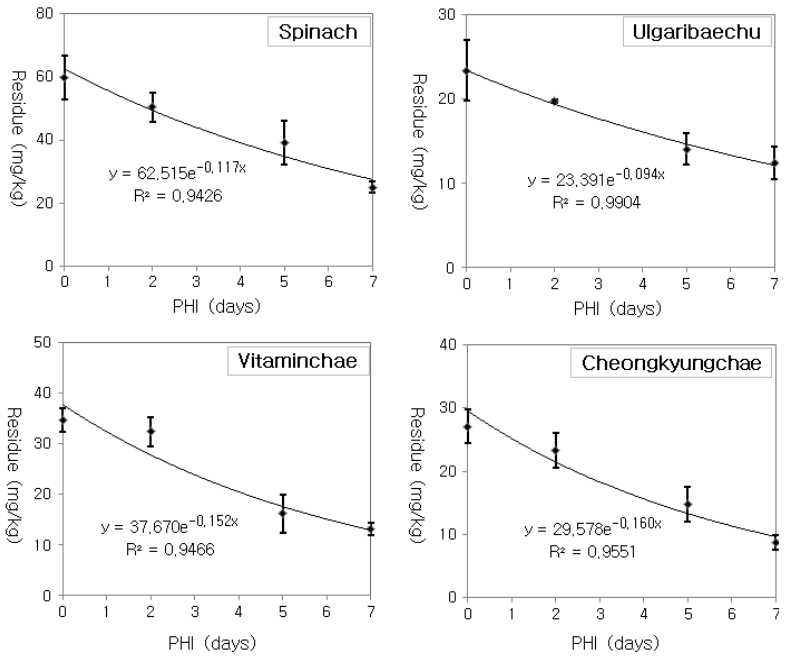


Fig. 3. Dissipation curve of boscalid on vegetables during cultivation period.

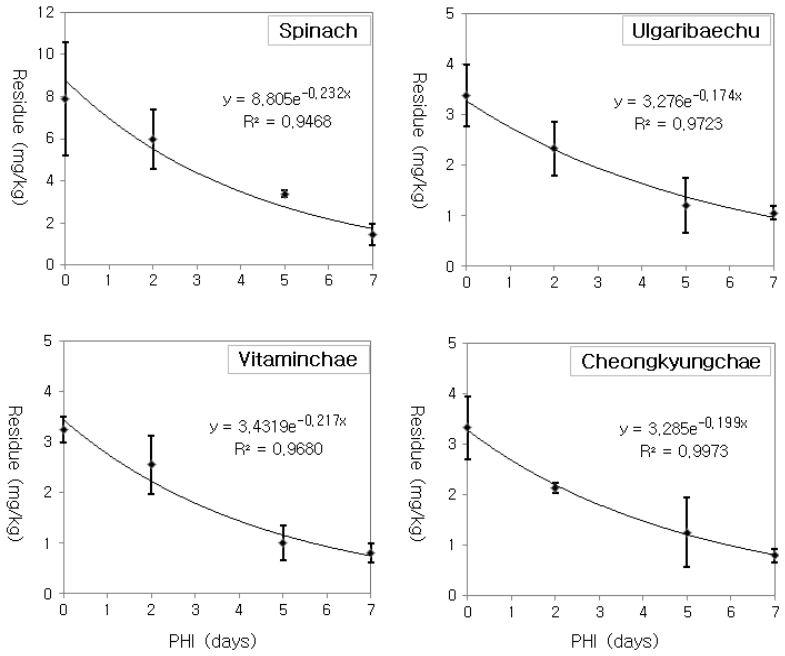


Fig. 4. Dissipation curve of fludioxonil on vegetables during cultivation period.

Table 6. Regression curves and biological half lives of boscalid in vegetables

Vegetable	Regression curve		Half-live (day)
	Equation	r^2	
Spinach	$y = 62.515e^{-0.117x}$	0.9426	5.9
Ulgaribaechu	$y = 23.391e^{-0.094x}$	0.9904	7.4
Vitaminchae	$y = 37.670e^{-0.152x}$	0.9466	4.6
Cheongkyungchae	$y = 29.578e^{-0.160x}$	0.9551	4.3

Table 7. Regression curves and biological half lives of fludioxonil in vegetables

Vegetable	Regression curve		Half-live (day)
	Equation	r^2	
Spinach	$y = 8.805e^{-0.232x}$	0.9468	3.0
Ulgaribaechu	$y = 3.276e^{-0.174x}$	0.9723	4.0
Vitaminchae	$y = 3.432e^{-0.217x}$	0.9680	3.2
Cheongkyungchae	$y = 3.285e^{-0.199x}$	0.9973	3.5

고 찰

시금치, 얼갈이배추, 비타민채 및 청경채를 이용하여 일시수확하는 엽채류에서의 농약의 잔류양상을 조사하였다. 시험농약으로 사용된 boscalid와 fludioxonil의 작물 중 잔류량은 작물에 따라 조금 상이한 결과를 나타내었다. 수확당일에 살포한 시험구에서의 잔류량을 바탕으로 농약이 1주일 간격으로 2회 살포하였을 때 작물체 중에 부착되는 농약 살포액의 양을 환산한 결과 시금치에서 얼갈이배추를 포함한 다른 작물에 비해 2.5~3.0배 정도 더 많이 부착되는 것으로 나타났다(Table 4). 작물 중 농약의 부착량에 영향을 미치는 요인은 농약의 물리화학적 특성, 작물체의 생육특성 및 재배조건 등으로 알려지고 있다(정 등, 2004; 권혜영 등, 2004; 김진배 등 1997; 이희동 등, 2004). 그러나 본 연구는 작물체를 제외하고는 사용된 농약 및 재배조건이 동일한 가운데 수행되어 작물의 성장속도, 잎의 표면 및 작물의 생육 형태 등과 같은 작물의 생육특성에 기인하여 초기 부착량에서 차이가 있는 것으로 추론된다. 얼갈이배추, 비타민채 및 청경채의 잎이 지면에 대해 상대적으로 수직방향으로 성장하는데 비해 시금치의 경우 지면에 대해 수평방향으로 잎이 성장함으로서 약제 살포시 살포액의 접촉면적이 다른 작물에 비해 클 것으로 추론된다. 또한 얼갈이배추의 경우 다른 작물에 비해 잎의 표면이 거칠고 또한 넓은 잎을 가지고 있어 단위무게당 표면적은 다른 작물에 비해 작지 않아 농약의 부착량이 많을 것으로 기대되지만 실제로는 시금치에 비해 3배 낮은 농약의 노출량을 나타내었는데 이는 배추의 생육특성상 포기를 형성하면서 계속적으로 작물의 중심부에서 새로운 잎이 생성되어 수확기에는 수확시 제거하는 가장자리의 비가식 노후화 잎을 제하고도 1포기당 10장 이상의 잎으로 구성되며, 또한 중심부의 잎은 바깥쪽 잎에 의해 가리워짐으로서 상대적으로 살포농약에 대한 노출 가능성은 다른 작물에 비해 상대적으로 낮을 것으로 추론된다.

일시수확 엽채소류에서 시험농약인 boscalid와 fludioxonil의 분해속도를 조사한 결과 얼갈이배추에서 분해반감기가 boscalid의 경우 약 7.4일, fludioxonil은 4.0일로서 시금치, 비타민채 및 청경채에 비해 시험농약 모두에서 상대적으로 긴 것으로 나타났다. 이전 연구에서 이 등(2008)은 오이에서 boscalid의 생물학적 분해소실은 오이의 중량증가에 의한 희석효과에 의한 것으로 오이의 중량증가라는 요인을 제거하면 약제 살포 후 10일 동안의 boscalid 소실은 매우 미미한 것으로 나타났다고 보고하였고, Marin et al. (2003)은 작물체 중 농약의 분해소실은 급격히 성장하는 작물에 있어서 중량의 증가가 가장 중요한 요인이라고 제시하였다. 따라서 비록 본 시험에 사용된 엽채류가 오이와 같이 빠르게 중량이 증가하지는 않지만 동일한 재배조건에서 수행된 본 연구에서 농약의 소실속도는 작물의 중량 증가가 가장 중요한 요인을 생각된다. 따라서 본 연구에서 조사된 작물체 중의 농약의 분해소실속도를 통해 수확 14일전부터 수확일까지의 성장속도는 얼갈이배추가 다른 작물에 비해 상대적으로 느린 것으로 판단되며 이러한 작물재배 기간 중 각 작물들의 동일한 농약에 대한 분해소실 속도는 수확일 임박시의 작물의 중량 증가를 예측하는 좋은 척도가 될 수 있을 것으로 생각된다.

시험농약인 boscalid와 fludioxonil의 작물 중 살포액의 부착량을 비교하였을 때 boscalid가 fludioxonil에 비해 약 1.5배 높은 것으로 나타났다. 본 연구는 서험농약을 단제로 각각 살포한 것이 아니라 이 두 약제를 포함하고 있는 혼합제를 살포한 경우로서 이론적으로 동일한 살포액의 부착량이 계산되어야 함에도 불구하고 이 두 농약 사이에는 부착량에서의 차이는 명백하였다. 이는 이 두 농약이 가지고 있는 물리화학적 특성이 기인하는 것으로 판단된다. 이와 같은 추론은 본 연구에서 조사된 생육기간 중 농약의 분해반감기가 조사된 모든 작물에서 boscalid가 fludioxonil에 비해 1.5배 느린 것으로 나타난 본 연구 결과를 통해 입증될 수 있을 것으로 생각된다(Fig. 3와 4, Table 6과 7). 따라서 1주일 간격으

로 2회 살포된 본 연구에서 수확당일 농약 살포구의 경우, 수확 1주일 전에 1차로 살포된 농약이 1주일 동안 분해소실된 정도가 fludioxonil에서 더 크게 나타남으로서 수확 당일 약제 살포 후 조사된 잔류량을 이용하여 계산된 작물 중 농약 살포액의 부착량은 fludioxonil 보다는 boscalid에서 보다 크게 나타난 것으로 판단된다.

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 할 것으로 판단된다.

감사의 글

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

>> Literature Cited

Agricultural and Marine Products Quality Control Act (2006) Act 9117. Chapter 2.

Ghidiu, G. M. and P. E. Neary (1994) An extension perspective of the minor use crops pesticide problem in vegetable production. J Extension. 32(1), http://www.joe.org/joe/1994june/a5.php.

Jung, Y. H., J. E. Kim, J. H. Kim, Y. D. Lee, C. H. Im and J. Y. Huh (2004) New pesticides. Sigma Press Inc., Korea. pp. 341~361

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.

Korea Crop Protection Association (2010) Guideline of pesticides Use. pp. 136, Samjeong Press Inc., Korea.

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.

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 friuts. The Korean Journal of Pesticide Science 8(2):107~111.

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, 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.

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.

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.

Tomlin C. D. S. (2009) The Pesticide Manual (15th edition). pp. 121~122 and 520~521, British Crop Protection Council, UK.

일시수확 엽채류에서 살균제 Boscalid와 Fludioxonil의 잔류특성

배병진[1] · 이해근[1] · 손경애[2] · 임건재[2] · 김진배[2] · 김태화 · 채 석 · 박종우*

(주)분석기술과 미래, [1](주)한국생물안전성연구소, [2]국립농업과학원 농산물안전성부

요 약 일시에 수확하는 엽채류 중 시금치, 얼갈이배추, 비타민채 및 청경채에 대한 살균제 boscalid와 fludioxonil의 잔류특성을 조사하였다. 수확일을 기준으로 각각 1주일 간격으로 2회 살포한 후 수확당일, 수확 2일전, 수확 5일전 및 수확 7일전에 시료를 수거하여 잔류량을 조사하였다. 수확당일의 잔류량을 기초하여 작물 중 농약살포액의 부착량을 환산한 결과 boscalid의 경우 시금치에서 253.9 mL/kg, 그리고 얼갈이배추, 비타민채 및 청경채에서는 각각 83.0, 97.8 및 88.3 mL/kg으로 조사되어 시금치에서 가장 많이 살포액이 부착되는 것으로 나타났다. Fludioxonil의 경우도 시금치 157.6 mL/kg, 얼갈이배추 67.6, 비타민채 64.8 그리고 청경채에서 66.6 mL/kg의 부착량을 나타내어 시금치에서 가장 높은 살포액 부착량을 나타내었다. 각 작물에서 boscalid와 fludioxonil의 생육기간 중 농약의 분해소실 정도를 조사한 결과 boscalid의 경우 시금치에서 분해반감기가 5.9일, 얼갈이배추 7.4일, 비타민채 4.6일, 청경채 4.3일로서 얼갈이배추에서 분해 반감기가 가장 길었으며, fludioxonil의 경우에서도 시금치 3.0일, 얼갈이배추 4.0일, 비타민채 3.2일, 청경채 3.5일로 얼갈이배추에서 분해반감기가 가장 길었다. 두 농약의 잔류특성이 비교되었을 때 농약살포 후 살포액의 부착량과 작물생육기간 중 농약의 분해반감기는 fludioxonil 보다 boscalid이 더 많거나 긴 것으로 나타났다.

색인어 Boscalid, fludioxonil, 일시수확 엽채류, 살포액 부착량, 반감기