

Azoxystrobin과 difenoconazole의 인삼 중 잔류 특성

노현호 · 이재윤 · 박소현 · 이광현¹ · 오재호² · 임무혁³ · 경기성*충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, ¹㈜동방아그로 기술연구소, ²식품의약품안전평가원, ³식품의약품안전청

(Received on June 2, 2012. Revised on June 15, 2012. Accepted on June 22, 2012)

Residual characteristics of azoxystrobin and difenoconazole in ginseng

Hyun-Ho Noh, Jae-Yun Lee, So-Hyun Park, Kwang-Hun Lee¹, Jae-Ho Oh², Moo-Hyeog Im³ and Kee-Sung Kyung*Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environmental Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, ¹Dong Bang Agro Corp., Residue Technical Research Institute, Buyeo 323-930, ²National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Cheongwon 363-700 and ³Korea Food and Drug Administration, Cheongwon 363-700, Korea

Abstract

This study was carried out to elucidate residual characteristics of azoxystrobin and difenoconazole in fresh ginseng. Test pesticides were sprayed onto ginseng both in 2009 for 3-year-old ginseng and in 2010 for 4-year-old ginseng according to their pre-harvest intervals (PHIs). Limit of quantitation (LOQ) of both azoxystrobin and difenoconazole was 0.003 mg/kg. Analytical methods set up for the test pesticides were considered to be suitable for the analysis of their residues in fresh ginseng, considering that their recoveries ranged from 87.58 to 112.79%. Concentration of azoxystrobin in 3-year-old ginseng ranged from 0.004 to 0.011 mg/kg and that in 4-year-old ginseng ranged from 0.007 to 0.016 mg/kg. Amounts of difenoconazole in 3- and 4-year-old ginsengs were from 0.003 to 0.007 and from 0.007 to 0.01 mg/kg, respectively, representing no accumulation effect observed in residue amount between them.

Key words Ginseng, Azoxystrobin, Difenoconazole, Pesticide residue

서론

인삼의 주성분은 사포닌으로 중추신경계를 조절하고 항 스트레스, 당뇨 및 피로 등의 효능이 있는 것으로 알려지면서 소비량도 1980년 1인당 0.11 kg에서 2009년 0.48 kg으로 지속적으로 증가하는 추세이며(MIFAFF, 2010), 웰빙시대의 도래로 인삼의 소비량은 앞으로도 계속 증가할 것으로 예상된다. 또한 인삼은 고년근일수록 인삼의 주요 성분인 사포닌의 함량이 증가하는데 2년근 인삼 중 사포닌의 함량은 약 4.83%인데 비하여 6년근의 경우 약 8.06%이라고 보고(Park, 1996)되고 있어 6년근의 수요와 공급이 가장 활발하게 이루어지고 있다.

인삼은 3년에서 5년간 한 곳에서 재배되어 점무늬병, 뿌리썩음병 및 잿빛곰팡이병 등의 병해충으로부터 취약하기 때문에 방제가 중요하여 일부 관행재배농가에서 농약 안전사용기준을 준수하지 않는 경우가 발생하게 될 뿐만 아니라 여러 종류의 농약을 매년 살포하기 때문에 농약이 누적되어 부적합으로 판정받는 경우가 있다(Hwang et al., 2011). 실제로 국립농산물품질관리원(NAQS, 2010)에서는 59,104건의 농산물에 대한 잔류농약 분석 결과 1,471건의 농산물이 부적합 판정을 받아 2.5%의 부적합율을 보였으며, 그 중 인삼은 55점이 부적합 판정을 받았다. 이렇게 부적합 판정을 받는 이유는 인삼에 149종의 농약 제품이 등록되어 사용되고 있음에도 불구하고(KCPA, 2011) 이미 등록취소 등으로 판매가 금지된 농약이 오용되고 있기도 하지만 다른 농산물에 비하여 잔

*Corresponding author: Tel. +82-43-261-2562
Fax. +82-43-271-5921, E-mail. kskyung@chungbuk.ac.kr

류허용기준(maximum residue limit, MRL)이 낮게 설정되어 부적합율이 높다고 판단되며, 그 결과 잔류허용기준을 초과한 인삼이 출하연기 등의 행정처분을 받는 사례가 빈번히 발생되고 있다(Kang et al., 2008).

시험농약인 azoxystrobin과 difenoconazole은 인삼에 등록되어 점무늬병 방제에 널리 사용되는 살균제이며, 침투이행성인 농약이기 때문에 작물에 잔류할 가능성이 매우 높은 농약이다. 또한 인삼류의 소비형태를 보면 수삼 45%, 홍삼류 33%, 백삼류 20%로 국내 생산되는 인삼 중 수삼이 가장 많이 소비되고 있다(MIFAFF, 2010). 따라서 이 연구는 농약의 살포 횟수와 수확전 살포일 등을 달리하여 살포한 후 수삼 중 잔류 특성 및 누적잔류특성을 구명하기 위하여 수행하였다.

재료 및 방법

시험작물 및 시험농약

농약의 연속살포에 따른 수삼 4년근 중 누적잔류특성을 구명하기 위하여 3년근과 4년근 인삼(*Panax ginseng C.A. Meyer*)을 시험작물로 사용하였으며, 시험 농약은 인삼 재배기간 중 점무늬병 방제에 사용되고 있는 살균제 azoxystrobin과 difenoconazole이었다. Azoxystrobin (99%)과 difenoconazole (99.8%)의 표준품은 Dr. Ehrenorfer GmbH(독일)의 제품을 사용하였으며, 시험농약의 살포용 제품은 각각 20% 액상수화제 오티바(신젠타코리아(주))와 10% 액상수화제 푸름이((주)아그로텍)이었다.

포장 시험

포장 시험은 azoxystrobin과 difenoconazole을 살포한 이력이 없는 충북 청주시에 위치한 3년근 인삼포장에서 2년간 수행하였다. 시험농약을 수확전 살포일과 횟수를 달리하여 azoxystrobin 처리구는 수확 40일전부터 7일전까지 3-5회 처리구를 두었으며, difenoconazole의 경우는 수확 50일전부터 7일전까지 3-5회 처리구를 두었다(Table 1). 또한 농약별 처리구의 면적은 17 m², 무처리구는 33 m²씩 배치하였으며, 총 포장 면적은 270 m²이었다. 약제는 농약사용지침서에서 제시한 안전사용기준의 추천 살포농도로 희석하여(KCPA, 2009) 동력분무기로 2년간 살포한 후 매년 수확하였다. 수확한 수삼은 뇌두를 포함하여 마쇄한 후 냉동실에 보관하여 분석용 시료로 사용하였다.

표준용액 조제 및 검량선 작성

Azoxystrobin (99%)과 difenoconazole (99.8%)의 표준품을 각각 20.2 mg과 20.04 mg을 20 mL의 acetone으로 용해하여 1,000 mg/kg의 표준용액으로 조제한 후 acetone으로 희석하여 7단계의 농도별 분석용 표준용액을 제조하였다. 제조한 표준용액을 가스크로마토그래프 전자포획검출기(gas chromatograph electron capture detector, GC-ECD)에 주입하여 얻은 chromatogram의 피크 면적(peak area)을 이용하여 검량선(calibration curve)를 작성하였다.

회수율

회수율은 정량한계(limit of quantitation, LOQ), LOQ의 10배 및 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL) 수준으로 시험농약을 처리하여 시료조제 방법과 동일한 방법으로 분석하여 구하였다.

잔류분석용 시료조제 및 분석

수삼 시료 20 g을 300 mL tall beaker에 넣고 100 mL의 acetone을 넣어 10,000 rpm에서 2분간 균질화한 후 Celite 545를 통과시켜 흡인 여과하였으며, 50 mL의 acetone으로 용기 및 잔사를 씻어 여과액과 합하였다. 여과액을 100 mL의 포화식염수와 300 mL의 증류수가 들어있는 1 L 분액 여두에 옮기고 azoxystrobin 분석용 시료는 50 mL의 dichloromethane을 가하고 difenoconazole 분석용 시료는 50 mL의 *n*-hexane을 가한 후 Resipro shaker (SR-2W, Taitec, Japan)를 이용

Table 1. Treatment frequency and spray date before harvest of azoxystrobin and difenoconazole onto ginseng

Pesticide	Treatment frequency	Spray date before harvest
Azoxystrobin	3	40-30-21
	3	30-21-14
	3	21-14-7
	4	40-30-21-14
	4	30-21-14-7
Difenoconazole	5	40-30-21-14-7
	3	40-30-21
	3	30-21-14
	4	40-30-21-14
	4	30-21-14-7
	5	50-40-30-21-14
	5	40-30-21-14-7

하여 250 rpm에서 5분간 진탕하는 방법으로 2회 분배하였다. Dichloromethane과 *n*-hexane 분배액을 무수 sodium sulfate로 탈수하고 35°C에서 감압농축하였다. 건고 농축 시료를 5 mL의 dichloromethane:*n*-hexane (80:20, v/v) 혼합용매로 재용해한 후 5 g의 Florisil을 채우고 50 mL의 *n*-hexane으로 안정화 시킨 Florisil column 상부에 가한 후 5 mL의 동용매를 이용하여 용기를 세척하여 흘려버렸다. 또한 20 mL의 *n*-hexane:dichloromethane:acetonitrile (45:50:5, v/v/v) 혼합용매를 연속하여 흘려버린 후 50 mL의 dichloromethane:acetonitrile (50:50, v/v) 혼합용매를 이용하여 시험농약을 용출하였다. 용출액을 35°C에서 감압농축한 후 2 mL의 acetone으로 재용해하여 GC-ECD를 이용하여 잔류농약을 분석하였으며, 기기분석 조건은 Table 2와 같다.

결과 및 고찰

표준 검량선 작성

시험농약의 표준 용액을 분석하여 얻은 표준 검량선의 직선성은 양호하였으며, 회귀직선식과 상관계수를 Table 3에 제시하였다.

검출한계, 정량한계 및 회수율 시험

수삼 중 시험농약의 검출한계와 정량한계는 각각 0.001과 0.003 mg/kg이었으며, 분석법의 회수율은 87.6-112.8%, 변이계수(coefficient of variation, CV)는 1.0-5.2이었다(Table 4). 농약 등록 자료의 회수율 범위가 70-120%이고 변이계수는 10%미만이어야 한다는 농촌진흥청(Rural Development Administration, RDA, 2012)의 고시를 근거로 할 때 분석법은 적합하였다. Banerjee et al. (2008)은 포도 중 difenoconazole의 LOD가 0.01 mg/kg이었고, LOQ는 0.025 mg/kg이었다고 보고하였다. 또한 Bursic et al. (2007)은 오이에 azoxystrobin을 0.02와 1.0 mg/kg이 되도록 처리한 후 회수율 실험을 진행하였으며, 평균 87.6%의 회수율을 보였고 CV는 10%미만이라고 보고하였다. Zhang et al. (2010)은 인삼 중 difenoconazole의 검출한계는 0.02 mg/kg이었고 0.02와 0.5 mg/kg 수준으로 수행한 회수율은 80.6-95% 범위이었다고 보고 등을 고려하면 여러 연구자들의 연구결과는 본 연구와 유사한 결과이었다.

수삼 중 시험농약의 잔류 양상

Azoxystrobin

Table 5에 제시한 바와 같이 3년근 수삼 중 azoxystrobin의

Table 2. GC-ECD conditions for the analysis of test pesticide in ginseng

Instrument	Agilent 6890N 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 μm film thickness
Temperature	Oven Initial 240°C increased to 300°C at a rate of 10°C/min., hold for 6 min. for azoxystrobin Initial 230°C increased to 280°C at a rate of 7°C/min, hold for 5 min, increased to 300°C at a rate of 10°C/min, hold for 1.8 min for difenoconazole Injector 250°C Detector 310°C
Flow rate	Carrier gas (N ₂) 1 mL/min, make-up (N ₂) 60 mL/min
Injection volume	1 μL
Split ratio	50:1 for azoxystrobin and 10:1 for difenoconazole

Table 3. Equations of regression and correlation coefficients (r) of the calibration curves for the quantitation of the test pesticides in ginseng

Year	Pesticide	Equation of regression	r ²
2009	Azoxystrobin	y = 2,803.7777 x + 17.3848	0.9998
	Difenoconazole	y = 4,923.0626 x - 15.6409	1.0000
2010	Azoxystrobin	y = 13,739.51 x + 209.2687	0.9997
	Difenoconazole	y = 4,612.2 x + 30.603	0.9989

Table 4. Limits of detection (LODs), limits of quantitation (LOQs) and recoveries of azoxystrobin and difenoconazole in ginseng

Year	Pesticide	Fortification level (mg/kg)	Average recovery (%)	Standard deviation	Coefficient variation (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
2009	Azoxystrobin	0.003	100.3	2.4	2.4	0.001	0.003
		0.03	105.5	1.0	1.0		
		0.5	97.4	1.9	1.9		
	Difenoconazole	0.003	90.5	4.1	4.5		
		0.03	88.8	1.0	1.1		
		0.2	100.8	2.2	2.2		
2010	Azoxystrobin	0.003	92.9	2.2	2.3	0.001	0.003
		0.03	99.4	1.5	1.5		
		0.5	95.0	2.2	2.3		
	Difenoconazole	0.003	98.2	1.2	1.2		
		0.03	104.8	5.5	5.2		
		0.2	94.0	1.9	2.1		

Table 5. Residual amounts of azoxystrobin and difenoconazole in ginseng

Year	Pesticide	Treatment frequency	Spray date before harvest	Average Concentration (mg/kg)	SD ^{a)}	CV ^{b)} (%)
2009	Azoxystrobin	3	40-30-21	0.004	0.00	3.06
		3	30-21-14	0.006	0.00	4.69
		3	21-14-7	0.010	0.00	1.26
		4	40-30-21-14	0.008	0.00	2.55
		4	30-21-14-7	0.010	0.00	1.14
		5	40-30-21-14-7	0.011	0.00	0.18
	Difenoconazole	3	40-30-21	0.003	0.00	2.09
		3	30-21-14	0.004	0.00	0.74
		4	40-30-21-14	0.004	0.00	2.51
		4	30-21-14-7	0.006	0.00	0.64
		5	50-40-30-21-14	0.005	0.00	0.93
		5	40-30-21-14-7	0.006	0.00	2.06
2010	Azoxystrobin	3	40-30-21	0.007	0.00	1.09
		3	30-21-14	0.011	0.00	2.17
		3	21-14-7	0.015	0.00	1.11
		4	40-30-21-14	0.011	0.00	2.57
		4	30-21-14-7	0.015	0.00	1.60
		5	40-30-21-14-7	0.016	0.00	0.73
	Difenoconazole	3	40-30-21	0.008	0.00	1.69
		3	30-21-14	0.008	0.00	0.24
		4	40-30-21-14	0.008	0.00	1.31
		4	30-21-14-7	0.010	0.00	1.05
		5	50-40-30-21-14	0.009	0.00	0.81
		5	40-30-21-14-7	0.010	0.00	0.64

^{a)}Standard deviation.^{b)}Coefficient variation.

잔류량은 0.004-0.011 mg/kg이었으며, 4년근의 경우 0.007-0.016 mg/kg으로 연근에 따른 잔류량은 큰 차이가 없어 매년 연속살포에 따른 누적잔류현상은 나타나지 않았다. 또한 수삼 중 azoxystrobin의 잔류량은 잔류허용기준인 0.5 mg/kg 이하로 적합한 농산물로 분류되었다.

잔류량 분석결과 수확 7일전 5회 살포 처리구의 잔류량이 가장 높았으며, 수확 21일전 3회 살포 처리구의 잔류량이 가장 낮아 살포 횟수가 많고 수확일에 근접하여 살포할수록 잔류량이 높았다. 또한 수확 7일전 4회와 5회 살포구의 잔류량이 유사한 점으로 미루어 볼 때 수확 40일전에 살포된 농약은 최종 수확물 중 잔류량에 크게 영향이 없는 것으로 판단되었다. Elkins (1989)와 Song (1996)은 농작물에 살포된 농약의 잔류량은 농약 자체의 물리화학적 특성에 의해 많은 영향을 받지만, 농약 제품의 제제, 살포 조건, 작물 재배 조건, 기상 조건 및 약제 살포 후 경과 일수 등에 의해서 결정된다고 보고하였다. Kim et al. (2008)은 안전사용기준에 준하여 azoxystrobin을 인삼 수확 45일전 4회 살포 후 수확하여 잔류량을 분석한 결과 평균 0.81 mg/kg이 검출되었으며, 뇌두 부분에 가장 많은 농약이 잔류하였다고 보고하였다.

Difenoconazole

Difenoconazole의 경우 3년근의 잔류량은 0.003-0.007 mg/kg이었으며, 4년근은 0.007-0.01 mg/kg이었다(Table 6). Kim (2009)은 2지역의 6년근 인삼 포장에 difenoconazole을 안전사용기준에 준하여 살포한 후 수확하여 잔류량을 산출한 결과 2개 포장 모두 정량한계 미만으로 검출되었다고 보고하였으나 이는 정량한계가 0.02 mg/kg으로 다소 높아 검출되지 않은 것으로 판단되었다. Kim (2009)의 연구와 본 연구에서 인삼 중 difenoconazole의 잔류량이 정량한계 미만이거나 정량한계 수준인 것은 인삼에 농약을 경엽살포하여 인삼의 뿌리에 직접 노출되지 않았기 때문이라고 판단되었다. Noh et al. (2012)은 4년근에 difenoconazole을 2년간 살포하고 매년 수확하여 잔류농약을 분석한 결과 4년근 인삼 중 difenoconazole의 잔류량은 0.006 mg/kg, 5년근 인삼의 경우 0.044 mg/kg이었다고 보고하였으며, 이 연구에서도 최초 살포 연도에는 정량한계 수준으로 농약이 검출되었다고 보고하였다. 또한 Zhang et al. (2010)은 중국내에서 유통되고 있는 중국 인삼인 삼칠인삼(*Panax notoginseng*) 중 difenoconazole의 잔류 모니터링을 실시한 결과 46%의 검출율을 보였으며, 잔류량은 0.02-0.6 mg/kg 범위이었다고 보고하였다.

감사의 글

본 논문은 2009-2010년도 식품의약품안전청의 재정적 지원으로 '국가 잔류농약 안전관리 연구사업단'에서 수행한 연구 결과의 일부이며, 지원에 감사드립니다.

>> Literature Cited

- Banerjee K., D. P. Oulkar, S. H. Patil, S. Dasgupta, P. G. Adsule (2008) Degradation kinetics and safety evaluation of Tetraconazole and Difenoconazole residues in Grape, *Pest Management Science* 64(3):283~289.
- Bursic V., S. Lazic, V. Stojisin, F. Bagi, F. Balaz (2007) Determination of Azoxystrobin residues in Cucumber, 8th Slovenian Conference on Plant Protection pp. 257~260.
- Elkins E. R. (1989) Effect of commercial processing on pesticide residues in selected fruits and vegetables, *J. Assoc. off. Anal. Chem.* 72(3):533~535.
- Kang H. S., O. S. Kim, S. Kim (2008) Survey on pesticide use by ginseng growers and monitoring of pesticide residues in fresh Ginseng at Gangwon Farmland, *Korean J. Weed Sci.* 28(1):50~51.
- Kim J. E., T. H. Kim, Y. H. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, S. K. Paek, S. Y. Choi, Y. N. Youn, Y. M. Yu (2008) Residue of Tolclofos-methyl, Azoxystrobin and Difenoconazole in Ginseng sprayed by safe use guideline, *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 16(6):390~396.
- Kim J. G. (2009) Residual Study of Azoxystrobin and Difenoconazole during Cultivation and Processing of Ginseng, Master thesis, Gangwon National University.
- Korea Crop Protection Association (KCPA) (2009) Pesticide Use Guideline. p. 83.
- Korea Crop Protection Association (KCPA) (2011) Pesticide Use Guideline. p. 93.
- Hwang J. I., Y. H. Jeon, H. Y. Kim, J. H. Kim, J. W. Ahn, K. S. Kim, Y. M. Yu, J. E. Kim (2011) Residue of fungicide boscalid in Ginseng treated different spraying methods, *The Korean Journal of Pesticide Science* 15(4):366~373.
- Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries (MIFAFF) (2010) 2009 Statistics of Ginseng p. 17.
- National Agricultural Products Quality Management Service (NAQS) (2010) 2009 Annual Report for Quality Management of Agricultural Products pp. 28~40.
- Noh H. Y., K. H. Lee, J. Y. Lee, E. Y. Lee, Y. S. Park, H. K. Park, J. H. Oh, M. H. Im, Y. J. Lee, I. H. B, K. S. Kyung (2012) Residual characteristics and processing factors of Difenoconazole in fresh Ginseng and processed Ginseng products. not, *The Korean Journal of Pesticide Science* 16(1):35~42.

Park J. D (1996) Recent studies on the chemical constituents of Korea Ginseng. Korean J. Ginseng Sci. 20(4):389~415.
Rural Development Administration (RDA) (2012) Pesticide Act, Instruction and Directory.

Song B. H. (1996) Safe Use of Pesticide and Residue Problems in Food, Life and Pesticide pp. 28~31.

Azoxystrobin과 difenoconazole의 인삼 중 잔류 특성

노현호 · 이재윤 · 박소현 · 이광현¹ · 오재호² · 임무혁³ · 경기성*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, ¹주동방아그로 기술연구소, ²식품의약품안전평가원, ³식품의약품안전청

요 약 수삼 중 azoxystrobin과 difenoconazole의 잔류특성을 구명하기 위하여 2009년 3년근 수삼에 시험농약을 안전사용기준에 따라 2년간 살포한 후 잔류량을 분석하였으며, 시험농약의 정량한계는 0.003 mg/kg이었다. 회수율이 87.58-112.79%임을 감안할 때 수삼 중 잔류농약 분석법은 적합하였다. 3년근 및 4년근 수삼 중 azoxystrobin의 잔류량은 각각 0.004-0.011 mg/kg과 0.007-0.016 mg/kg이었으며, difenoconazole은 3년근과 4년근 수삼에 0.003-0.007 mg/kg과 0.007-0.01 mg/kg 잔류하여 누적잔류특성은 나타나지 않았다.

색인어 인삼, Azoxystrobin, Difenoconazole, 잔류농약
