

생산단계 잔류허용기준 설정을 위한 엇갈이배추 중 bistrifluron과 fluopicolide의 잔류 특성 연구

이동열^{1,2} · 정동규¹ · 최근형³ · 이득영³ · 강규영^{1,2} · 김진효^{2,*}

¹경상대학교 응용생명과학부(BK21플러스 농생명산업 차세대 인재육성사업단), ²경상대학교 농업생명과학연구원,

³농촌진흥청 국립농업과학원 화학물질안전과

Residual Characteristics of Bistrifluron and Fluopicolide in Korean Cabbage for Establishing Pre-Harvest Residue Limit

Dong Yeol Lee^{1,2}, Dong Kyu Jeong¹, Geun-Hyoung Choi³, Deuk-Yeong Lee³,
Kyu Young Kang^{1,2} and Jin Hyo Kim^{2,*}

¹Division of Applied Life Science(BK21 plus Program), Gyeongsang National University, Jinju, 52727, Korea

²Institute of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju, 52727, Korea

³Chemical Safety Division, National Institute of Agricultural Science, RDA, Wanju, 55365, Korea

(Received on September 23, 2015. Revised on October 26, 2015. Accepted on November 6, 2015)

Abstract This study investigated residual characteristics of bistrifluron and fluopicolide in Korean cabbage, and suggested the pre-harvest residue limits (PHRLs) based on their dissipation patterns and biological half-lives. The pesticides were sprayed on Korean cabbage in two different region under greenhouse conditions at the recommended dose, respectively. The samples for residue analysis were harvested at 0 (2 hr), 1, 2, 4, 6, 8 and 10 days after treatment, and analyzed by HPLC after clean-up with Florisil SPE. The limit of quantification (LOQ) was 0.03 mg kg⁻¹ for bistrifluron and fluopicolide, and the recoveries ranged from 87.2-110.6% with below 5% of RSD. The biological half-lives of field I and field II were 3.9 and 4.2 days for bistrifluron and 4.9 and 4.2 days for fluopicolide, respectively. The PHRL of bistrifluron and fluopicolide were recommended as 3.83 and 3.23 mg kg⁻¹ for 10 days before harvest, respectively.

Key words bistrifluron, fluopicolide, Korean cabbage, biological half-life, pre-harvest residue limit

서 론

농약은 현대 농업에 있어 필수적인 농업자재로서 다양한 화학물질로 구성되어 있으며 농산물의 재배에 있어 병, 해충, 잡초에 의한 작물 손실을 줄이고 생산량을 증대시키며, 품질을 향상시키는 등 중요한 역할을 한다(Jeong et al., 2004; Fenik et al., 2011). 이러한 장점에도 불구하고 독성과 잔류안전성 등으로 인해 농약의 남용은 인체, 작물 및 환경 등에 악영향을 야기하고 있는 것으로 보고되었다(Park et al., 2012). 그러므로 농산물 또는 식품에 잔류하는 농약의 위해성을 평가하여 농산물의 농약잔류허용기준(Maximum

Residue Limit, MRL)을 설정하고 국제적, 국가적으로 관리하고 있으며(Lee et al., 2008), 농촌진흥청에서는 농약성분 별로 여러 작물에 대한 안전사용기준을 연구를 통하여 안전한 농산물 생산에 만전을 기하고 있다.

현재 444종의 농약성분에 대해 MRL이 설정되어 있고, MRL을 초과한 부적합 농산물은 대부분 폐기처분 조치되며, 이는 생산자인 농민에게 막대한 경제적 손실을 초래할 수 있고, 농약이 과다 잔류된 농산물을 소비자가 섭취하였을 시에는 인체 건강상의 문제를 일으킬 수 있기 때문에 농산물 중 잔류농약 검사는 매우 중요한 사안이라 할 수 있다(Lee et al., 2012). 따라서, 농산물 중 잔류농약 안전성 검사가 출하 전 생산단계에서 수행될 때 유통 농작물의 효율적인 안전관리가 가능할 것이다(Kim et al., 2002). 따라서 각

*Corresponding author
E-mail: jhkim75@gnu.ac.kr

각의 농약과 해당 작물에 대한 MRL과 농산물 재배 시 사용하는 농약의 잔류 소실양상 및 생물학적 반감기에 근거한 합리적인 회귀식을 산출하고 이를 통하여 출하 시 MRL을 초과할 가능성을 내포한 농산물의 출하연기 또는 용도변경 등의 조치를 취할 수 있는 제도인 생산단계 잔류허용기준 (Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)이 필요하며 식품의약품 안전처에서는 ‘생산단계 농산물 등의 유해물질 잔류기준’을 고시하여 안전한 농산물 생산에 기여하고 있다(Ko et al., 2004; Lee et al., 2013).

본 연구의 대상 작물인 엇갈이배추는 잎줄기 채소 중 하나로 짧은 기간을 이용하여 사이짓기로 재배된다. 일반적으로 시설 재배 시 3~4월에 파종하여 4월 중순에서 6월 초순에 수확하며 재배기간이 짧아 두 차례 나누어 파종 및 수확하는 연작으로 재배되는 특성이 있다(Jeon et al., 2014). 현재 엇갈이배추(쌈배추, 봄동 포함)에는 생채 및 건조 농산물에서 모두 99종의 농약에 대해 MRL이 설정되어 있다. 또한 엇갈이배추에는 acetamiprid 등 47성분에 대한 농약의 PHRL이 설정/고시되어 있으며(식품의약품안전처, 2014), 더 많은 농약 품목의 적용 확대가 필요하다.

본 연구의 시험 대상농약인 bistrifluron은 곤충생장조절제 (Insect Growth Regulator, IGR)로서 충체 표피조직의 키틴질 형성을 저해하여 살충효과를 나타내는 약제로 배추에서 배추좀나방과 파밤나방 방제를 위해 사용되고 있으며, fluopicolide는 acyl picolide계 살균제로 병원균 세포막과 세포 기본골격을 연결하는 물질에 작용하여 병원균 전 생활사에 작용하며, 배추 중 노균병 방제를 위해 사용되고 있다.

두 성분 모두 배추에서 안전사용기준과 MRL이 설정되어 있지만, PHRL은 설정되어 있지 않아 두 농약성분의 PHRL 제안을 위한 연구가 필요하다.

본 연구는 엇갈이배추 재배 중 살균제 bistrifluron과 살충제 fluopicolide의 잔류 양상을 조사하여 시험 농약별 잔류량 감소추이와 생물학적 반감기를 바탕으로 한 생산단계 잔류허용기준 설정의 기초자료로 활용하고자 수행되었다.

재료 및 방법

시험농약 및 시약

본 연구에 사용된 시험농약인 bistrifluron (98.0%)과 fluopicolide (98.0%)의 표준품은 Sigma-Aldrich (USA)로부터 구입하여 사용하였으며, 살포를 위해 사용한 농약 bistrifluron 10% 유제(상표명: 하나로, 동부관한농(주))와 fluopicolide 4% 액상수화제(상표명: 부로킹, 바이엘 크롭사이언스(주))를 구입하여 사용하였으며, 두 농약의 화학구조식과 이화학적 특성은 Table 1에 나타내었으며 안전사용기준은 Table 2와 같다.

추출 및 정제를 위해 사용한 acetonitrile, ethyl acetate, *n*-hexane은 Merck (Germany)로부터 HPLC급을 구입하여 사용하였고, sodium sulfate anhydrous와 sodium chloride는 GR급을 Junsei chemical (Japan)에서 구입하였으며, 정제를 위해 사용된 Florisil solid phase extraction (SPE) cartridge (1 g, 6 mL)는 Agilent technologies (USA)로부터 구입하여 사용하였다.

Table 1. Chemical structures and physico-chemical properties of bistrifluron and fluopicolide (Tomlin, 2009)

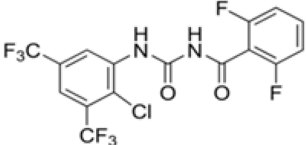
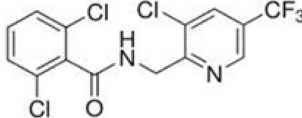
Pesticides	Bistrifluron	Fluopicolide
Chemical structure		
IUPAC name	<i>N</i> -[2-chloro-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] carbamoyl-2,6-difluorobenzamide	2,6-dichloro- <i>N</i> -[[3-chloro-5-(trifluoromethyl)-2-pyridinyl]methyl] benzamide
Mol. wt.	446.7	383.6
V.p. (mPa)	2.7×10^{-3} (25°C)	3.03×10^{-4} (20°C)
Kow logP	5.74	3.26 (pH 7.8, 22°C)
Solubility in water	<0.03 mg/L	2.8 mg/L (pH 7, 20°C)

Table 2. Safe use guidelines for bistrifluron and fluopicolide on Korean cabbage (Korea Crop Protection Association, 2012)

Pesticides	Formulation	A.I. ^{a)} (%)	Dilution	Safe use guidelines		MRL ^{d)} (mg kg ⁻¹)
				PHI ^{b)} (day)	MAF ^{c)} (time)	
Bistrifluron	EC ^{c)}	10	2,000	14	3	1.0
Fluopicolide+Iprovalicarb	SC ^{d)}	4	1,000	14	2	1.0

^{a)}A.I.: Active ingredient, ^{b)}PHI: Pre-harvest interval, ^{c)}MAF: Maximum application frequency, ^{d)}MRL: Maximum residue limit, ^{e)}Emulsifiable concentrate, ^{f)}Suspension concentrate

공시작물 및 포장시험

시험작물인 엇갈이배추는 진흥종묘(주)의 ‘평지엇갈이’ 품종을 공시하여 2014년 4월 1일 육묘를 시작하여, 동년 5월 1일 경상남도 진주시 가좌동(포장 I)과 이반성면(포장 II) 소재 포장에 모종을 정식 후 시설재배 하였으며, 두 시험포장 사이의 거리는 약 24 km로 조사되었다. 전체 시험면적 112.5 m² (포장 I)과 104.5 m² (포장 II)의 시험포장에 각각 3 반복으로 시험구를 배치하고 교차오염을 방지하기 위해 반복시험구 사이에 1 m의 완충구간을 두었다. 엇갈이배추에 대한 시험농약의 살포는 작물보호제 지침서(한국작물보호협회, 2014)의 안전사용기준에 따라 표준희석살포농도로 조제하여 10 m²당 2 L 상당량을 5월 17일 1회 살포하였다. 농약 살포 후 0(2시간 후), 1, 2, 4, 6, 8, 10일 후에 처리구별로 생육정도가 균일한 작물 시료를 각 1 kg 이상 채취하여 각각의 무게를 측정하여 생장곡선을 산출하고 분석 전까지 -20°C에 냉동보관 하였다. 또한 시험기간 중 각 시설재배지 내 온도와 습도를 Thermo (Japan)의 TR-72U recorder를 이용하여 한 시간 간격으로 측정하였다.

엇갈이배추 중 잔류농약 분석

엇갈이배추 중 잔류된 bistrifluron과 fluopicolide의 추출은 QuEChERS법을 응용하여 수행하였다(Anastassiades et al., 2003; Lehotey, 2007; Lee et al., 2012). Dry ice와 함께 마쇄한 시료 15 g에 0.1% acetic acid가 함유된 acetonitrile 15 mL을 가하고 sodium sulfate anhydrous 6 g과 sodium chloride 1.5 g을 처리한 후 30분간 진탕 추출하여 원심분리(4000 rpm, 10 min, 4°C)한 후 상등액 10 mL을 새로운 시험관에 옮겨 질소미세 농축하였다.

Bistrifluron과 fluopicolide의 정제는 추출 후 농축된 시료를 ethyl acetate/n-hexane (20/80, v/v) 5 mL에 용해한 후 동일한 용매 5 mL로 pre-washing한 Florisil SPE cartridge에 loading하고 동일한 용매 20 mL로 용출시켰다. 용출액을 질소농축기로 농축하고, acetonitrile 2 mL로 재용해한 후 이를 0.2 µm filter로 여과하여 분석에 사용하였다.

HPLC 분석 조건

엇갈이배추 중 bistrifluron과 fluopicolide의 분석은 Diode Array Detector (DAD)가 장착된 Agilent 1200 series High Performance Liquid Chromatography (Agilent technologies, USA)를 이용하였고 기기분석 조건은 Table 3와 같다.

표준검량선 작성, 검출한계 및 정량한계

시험농약의 표준물질인 bistrifluron (98.0%)을 acetonitrile에 용해하여 1,000 mg L⁻¹ 농도의 stock solution을 조제한 후 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 mg L⁻¹ 농도로 희석하여 각각의 working solution을 조제하였다. Fluopicolide (98.0%)를 acetonitrile에 용해하여 1,000 mg L⁻¹ 농도의 stock solution을 조제한 후 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mg L⁻¹ 농도로 희석하여 각각의 working solution을 조제하였다. 두 시험농약의 working solution을 HPLC/DAD에 주입하여 크로마토그램상에서 나타난 피크면적을 기준으로 표준검량선을 작성하였다.

분석시험법의 검출한계(Limit of detection, LOD)는 크로마토그램상에서 검출 가능한 분석물질의 최소농도를 뜻하며, 이는 대상 물질을 분석할 수 있는 최소한의 양으로 신호대 잡음비(ratio of signal to noise)가 3인 양을 검출한계로 나타내고 분석시료를 대상으로 분석법상의 전체조작을 수행한 경우에 최소검출량, 시료량 및 분석조작중의 추출용매량, 추출용매 분취량 등으로 산출하며 아래의 식과 같이 산출하였다. 정량한계(Limit of quantification)는 잔류량을 분석할 때 정확하게 분석할 수 있는 최소의 농도를 말하며, 신호대 잡음비가 10배를 정량한계로 설정하였다.

$$LOD (mg kg^{-1}) = \text{최소검출량 (ng)} \times \frac{\text{최종희석 용매량 (mL)} \times \text{추출용매량 (mL)}}{\text{시료량 (g)} \times \text{추출용매 분취량 (mL)} \times \text{기기 주입량 (µL)}}$$

회수율 시험

회수율 시험은 무처리 엇갈이배추 시료에 bistrifluron과 fluopicolide 표준용액을 검출한계의 10배, 50배 농도인 0.1

Table 3. HPLC operation conditions for the analysis of bistrifluron and fluopicolide in Korean cabbage

Conditions	Pesticides	
	Bistrifluron	Fluopicolide
Instrument	Agilent 1200 series HPLC with auto sampler	
Detector	Diode Array Detector (DAD)	
Wavelength	256 nm	220 nm
Column	Agilent XDB-C ₁₈ , 4.6 × 150 mm, I.d., 5 µm	Agilent XDB-C ₁₈ , 4.6 × 100 mm, I.d., 3.5 µm
Column temp.	30°C	
Mobile phase	Water/acetonitrile (20/80, v/v)	Water/acetonitrile (35/65, v/v)
Flow rate	1.5 mL min ⁻¹	1.2 mL min ⁻¹
Injection vol.	20 µL	10 µL

및 0.5 mg kg⁻¹이 되도록 3반복 처리 후 균일하게 혼화하여 상기 잔류농약 분석과정을 통하여 회수율을 산출하였다.

시험농약의 생물학적 반감기 및 생산단계 농약잔류허용 기준의 산출

엇갈이배추 중 bistrifluron과 fluopicolide의 생물학적 반감기는 시간경과에 따른 잔류량을 감소식 $C_t=C_0 \cdot e^{-kt}$ (C_t : 잔류량, C_0 : 초기농도, k : 감소상수, t : 시간)으로 회귀식을 계산하고 k 값을 이용하여 시험농약의 생물학적 반감기를 0.693/ k 식으로 산출하였다(Chang et al., 2011). 시험농약의 생산단계 잔류허용기준은 식품의약품안전처에서 제공하는 잔류성 시험성적 회귀분석 검정표를 이용하여 산출하였다.

엇갈이배추 성장에 의한 잔류 희석효과 분석

수확 일자별 엇갈이배추 시료의 중량 변화에 의한 잔류농약 희석효과를 포함한 bistrifluron과 fluopicolide의 잔류량은 아래의 식에 의해 산출하고, 잔류회귀곡선을 작성하였다(Lee et al., 2013).

$$\frac{\text{수확 일자별 엇갈이배추 중량 (g)}}{\text{0일차 엇갈이배추 중량 (g)}} \times \text{수확 일자별 잔류량 (mg kg}^{-1}\text{)}$$

결과 및 고찰

기상조건과 엇갈이배추 증체율

2014년 5월 17일부터 5월 26일까지의 시험기간 중 포장 I 및 포장 II의 시험포장 내 평균 온·습도는 각각 16.7~20.6°C, 47.8~84.8%와 16.0~21.0°C, 48.5~88.1%로 기록되었다(Fig. 1). 또한 약제 살포 후 분석시료의 증체율은 수확 일별 채취 시료의 평균무게를 산출한 결과는 Fig. 2와 같다. 포장 I에서 시료의 무게는 살포일에 220.0 ± 21.4 g에서 최종 수확일에는 630.2 ± 22.8 g으로 286.47%가 증가하였고, 포장 II에서는 살포일에 201.4 ± 19.6 g에서 최종 수확일에

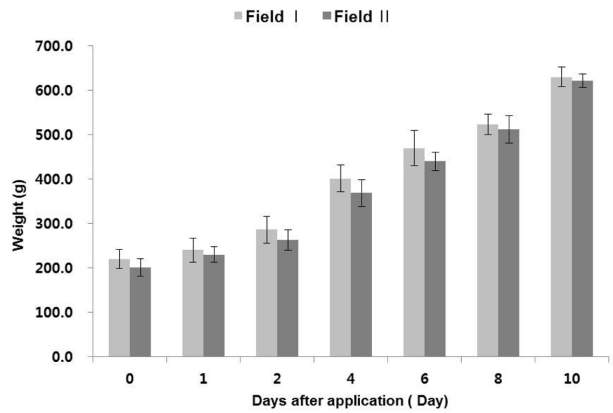


Fig. 2. Growth curve of Korean cabbage during experimental period in Field I and II.

는 621.3 ± 15.1 g으로 308.49%가 증가하였다.

분석법의 검증

엇갈이배추 중 시험농약인 bistrifluron과 difenoconazole의 분석을 위한 표준검량선의 직선성과 상관계수는 각각 $y=27.538x+2.4724$ ($R^2=0.999$)와 $y=27.158x-2.0918$ ($R^2=0.9993$)으로 우수한 직선성을 나타내었다.

HPLC/DAD 분석을 통한 bistrifluron의 머무름 시간은 2.9 min, fluopicolide의 머무름 시간은 2.1 min이었으며, 크로마토그램상에서 시험농약의 peak를 방해하는 물질은 존재하지 않는 것을 확인할 수 있었다. HPLC/DAD를 이용한 무처리시료, 표준물질, 회수율 시험과 약제살포 후 포장에서 채취한 시료 중 잔류농약을 분석한 크로마토그램은 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 엇갈이배추 중 시험분석법을 통한 bistrifluron과 fluopicolide의 검출한계는 모두 0.01 mg kg⁻¹이었으며, 정량한계는 0.03 mg kg⁻¹으로 산출되었다. 시험농약의 회수율 시험결과 bistrifluron은 87.2~110.6%, fluopicolide는 98.1~108.4%의 회수율을 나타내었으며(Table 4), 두 시험농약에서 모두 식품의약품안전처에서 권고하는 단성분 분석 회수율 범위인 70~120%, 변이계수 10% 이내의 기

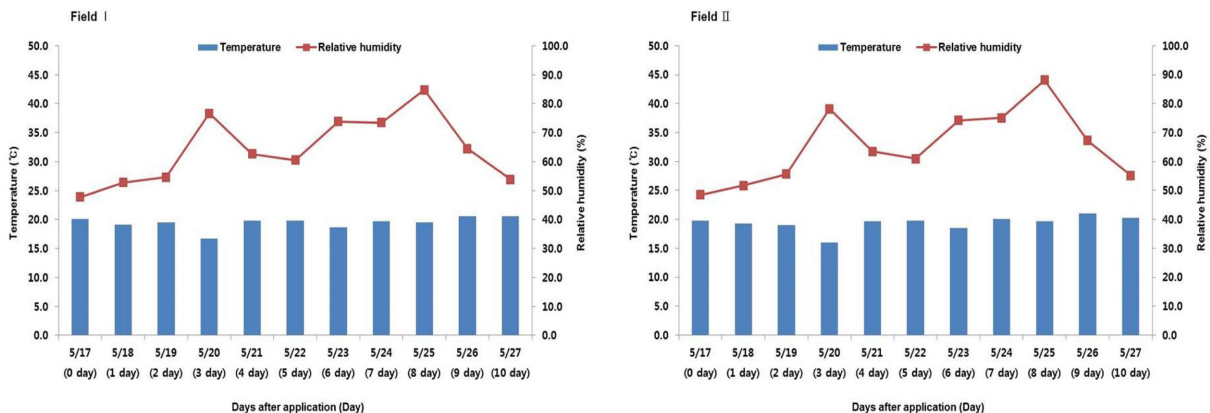


Fig. 1. Changes of temperature and relative humidity during experimental period in Field I and II.

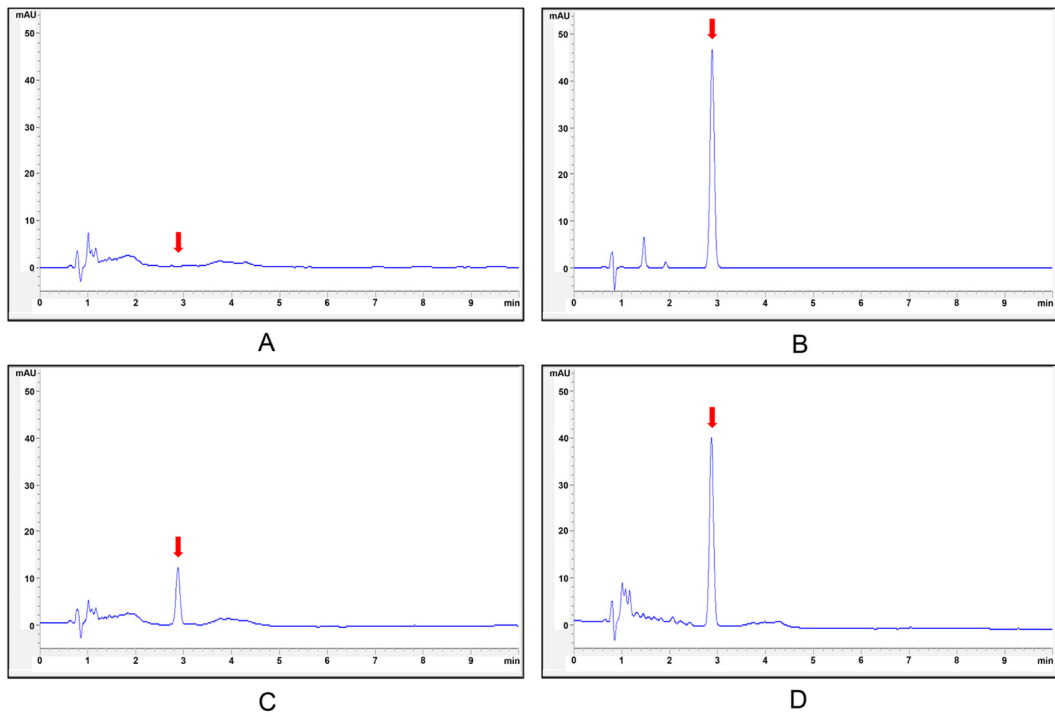


Fig. 3. HPLC/DAD chromatograms of blank Korean cabbage sample (A), standard bistrifluron at 5 mg L^{-1} (B), fortified Korean cabbage sample at 0.5 mg kg^{-1} (C), and field sample collected at day 1 post-application (D).

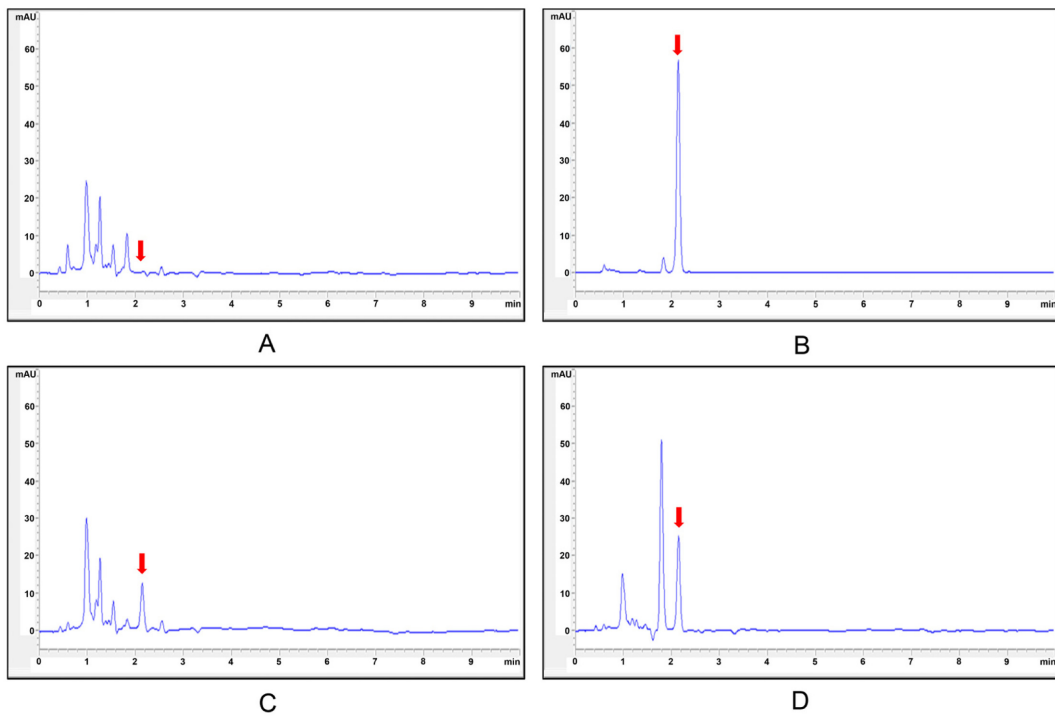


Fig. 4. HPLC/DAD chromatograms of blank Korean cabbage sample (A), standard fluopicolide at 10 mg L^{-1} (B), fortified Korean cabbage sample at 0.5 mg kg^{-1} (C), and field sample collected at day 1 post-application (D).

준에 부합하여(Lee, 2011) 상기 분석 방법이 엇갈이배추 중 bistrifluron과 fluopicolide의 잔류량을 구명하기에 적합한

분석방법이라 판단된다.

Table 4. Mean recoveries, limit of detection and quantification for bistrifluron and fluopicolide in Korean cabbage

Pesticides	Fortification level (mg kg ⁻¹)	Recovery ± RSD ^{a)} (%)	LOD ^{b)} (mg kg ⁻¹)	LOQ ^{c)} (mg kg ⁻¹)
Bistrifluron	0.1	89.4 ± 3.9	0.01	0.03
	0.5	107.2 ± 3.0		
Fluopicolide	0.1	105.9 ± 2.1	0.01	0.03
	0.5	100.7 ± 2.3		

^{a)}Relative Standard Deviation = (standard deviation / average) × 100

^{b)}Limit of Detection

^{c)}Limit of Quantification

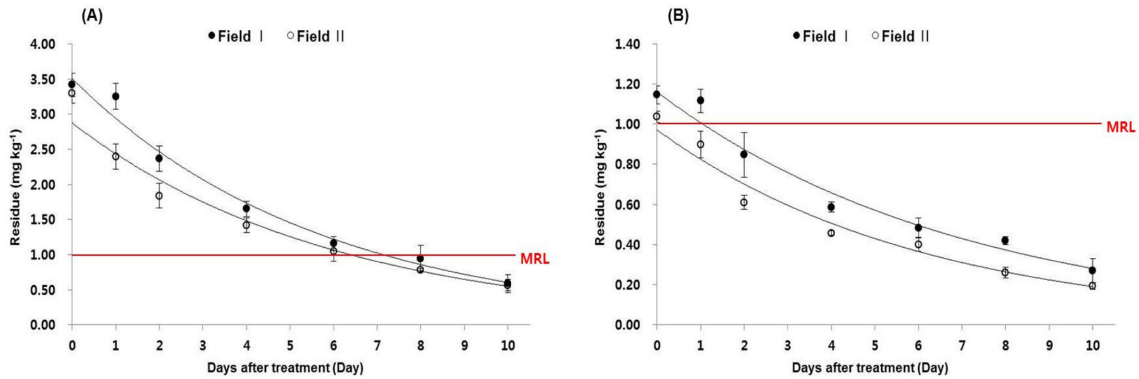


Fig. 5. Dissipation curves of bistrifluron (A) and fluopicolide (B) in Korean cabbage during experimental period.

Table 5. Dissipation regression equations and biological half-lives of bistrifluron and fluopicolide in Korean cabbage

Pesticides	Filed	Dissipation regression equation	Biological half-life (days)
Bistrifluron	Field I	$y=3.5062e^{-0.1761x}$ ($R^2=0.9895$)	3.9
	Field II	$y=2.8222e^{-0.1669x}$ ($R^2=0.9717$)	4.2
Fluopicolide	Field I	$y=1.1653e^{-0.1425x}$ ($R^2=0.9767$)	4.9
	Field II	$y=0.9734e^{-0.1642x}$ ($R^2=0.9767$)	4.2

엇갈이배추 중 시험농약의 잔류량 변화

엇갈이배추 생산단계 중 안전사용기준에 따라 표준희석살포농도로 살포한 bistrifluron과 fluopicolide의 초기(살포 2시간 후 수확한 시료) 잔류량을 조사한 결과, bistrifluron 잔류량은 포장 I에서 3.42 ± 0.17 mg kg⁻¹, 포장 II에서 3.29 ± 0.14 mg kg⁻¹이었고, fluopicolide 잔류량은 포장 I에서 1.15 ± 0.05 mg kg⁻¹, 포장 II에서 1.04 ± 0.03 mg kg⁻¹으로 두 시험포장간의 초기 잔류량은 큰 차이가 없음을 확인하였다.

시험기간 중 엇갈이배추에 잔류된 bistrifluron의 농도는 포장 I에서 0.59~3.42 mg kg⁻¹, 포장 II에서 0.57~3.29 mg kg⁻¹ 수준으로 나타났으며 포장 I에서는 살포 후 8일 이후부터, 포장 II에서는 살포 후 6일 이후부터 MRL인 1.0 mg kg⁻¹보다 낮은 농도를 나타내었다. fluopicolide의 경우 포장 I에서 0.27~1.15 mg kg⁻¹, 포장 II에서 0.19~1.04 mg kg⁻¹ 수준으로 조사되었고 포장 I에서는 살포 후 1일 이후부터, 포장 II에서는 살포 당일 이후부터 MRL인 1.0 mg kg⁻¹보다 낮은 농도를 나타내었다. 잔류시험을 통한 두 시험농약의 경시적 잔류변화는 Fig. 5와 같고, 포장 I과 II에서 bistrifluron

의 생물학적 반감기는 3.9일과 4.2일, fluopicolide의 생물학적 반감기는 4.9일과 4.2일로 각각 산출되었다(Table 5). 엇갈이배추 재배 기간 중 시험농약의 생물학적 반감기에 대한 여러 연구자들의 결과는 chlorothalonil 7.45일, indoxacarb 4.2일, lufenuron 5.85일, methalaxyl 1.75일, methomyl 2.42일, boscalid 7.4일, fludioxonil 4.0일, bifenthrin 2.5일, lamda-cyhalothrin 3.6일, deltamethrin 2.9일로 각각 조사되었다(Ko et al., 2008; Bae et al., 2012; Kim et al., 2007). 이러한 결과는 bistrifluron과 fluopicolide의 생물학적 반감기와 큰 차이를 보이지 않는 것으로 판단되며, 엇갈이배추 중 농약의 생물학적 반감기는 시험농약의 이화학적 특성 및 작물의 비대생장에 의한 증체율에 따른 희석효과가 농약의 생물학적 반감기를 결정하는 중요한 요인으로 판단되었다.

시험 농약의 생산단계 잔류허용기준 산출

생산단계 잔류허용기준(PHRL)은 작물 수확 시 잔류량이 MRL을 초과하지 않도록 수확 전 일정 일자별 잔류량을 설

Table 6. Pre-harvest residue limit (PHRL) of bistrifluron and fluopicolide in Korean cabbage (mg kg⁻¹)

Pesticides	Field	PHRL (mg kg ⁻¹)										Harvesting day (MRL)
		10 day	9 day	8 day	7 day	6 day	5 day	4 day	3 day	2 day	1 day	
Bistrifluron	Field I	4.72	4.04	3.46	2.96	2.54	2.17	1.86	1.59	1.36	1.17	1.0
	Field II	3.83	3.35	2.93	2.56	2.24	1.96	1.71	1.5	1.31	1.14	
Fluopicolide	Field I	3.23	2.87	2.55	2.27	2.02	1.8	1.6	1.42	1.26	1.12	1.0
	Field II	3.86	3.37	2.94	2.57	2.25	1.96	1.72	1.5	1.31	1.14	

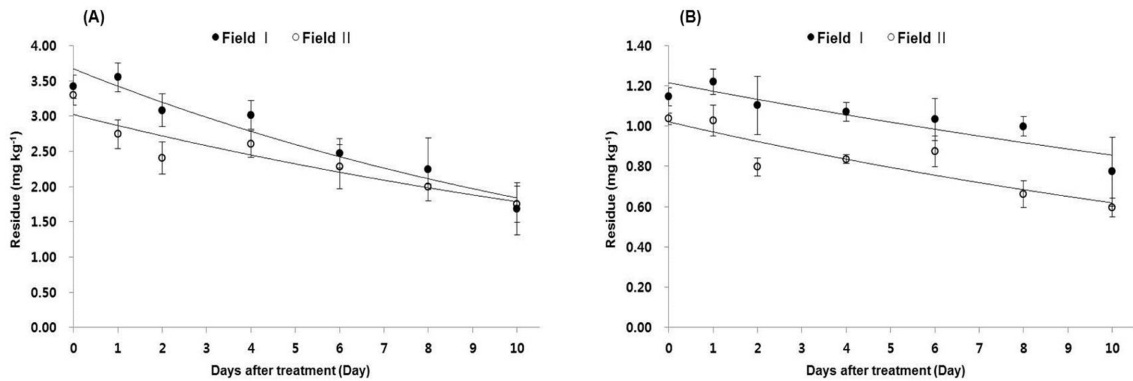


Fig. 6. Dissipation curves of bistrifluron (A) and fluopicolide (B) after subtraction of dilution effect in Korean cabbage during experimental period.

정한 기준 수치로서 bistrifluron과 fluopicolide를 표준희석 살포농도로 희석 살포 시 엇갈이배추 재배 중 bistrifluron과 fluopicolide의 생산단계 잔류허용기준을 Table 6과 같이 추천할 수 있다. 엇갈이배추에서 bistrifluron과 fluopicolide의 MRL은 1.0 mg kg⁻¹이며 bistrifluron의 수확 10일전 생산단계 잔류허용기준은 포장 I에서 4.72 mg kg⁻¹, 포장 II에서 3.83 mg kg⁻¹이었으며, fluopicolide의 경우 수확 10일전 생산단계 잔류허용기준은 포장 I에서 3.23 mg kg⁻¹, 포장 II에서 3.86 mg kg⁻¹으로 산출되었다. 엇갈이배추 재배 중 bistrifluron 및 fluopicolide의 수확 10일전 잔류량이 각각 3.83 mg kg⁻¹과 3.23 mg kg⁻¹ 이하로 잔류한다면 수확 시 잔류량이 MRL을 초과하지 않는 안전한 농산물을 생산할 수 있을 것으로 기대된다.

엇갈이배추 증체율에 의한 bistrifluron과 fluopicolide의 희석효과

작물 중 농약잔류에 영향을 미치는 요인 중 하나로 작물의 비대생장에 의한 농약의 희석효과를 들 수 있다(Marín et al., 2003). 시험기간 중 엇갈이배추 비대생장에 의한 희석효과를 포함한 두 시험농약의 잔류 감소곡선은 Fig. 6과 같으며, 잔류 감소곡선에서 bistrifluron의 생물학적 반감기는 포장 I과 포장 II에서 각각 10.0일과 12.6일로 산출되었다. 반면 비대생장에 의한 희석효과를 배제한 총잔류량을 기준으로 잔류 반감기를 산출하면 각각 16.1일과 21.0일로

생물학적 반감기와 비교하여 각각 6.1일과 8.4일이 길어진 것으로 나타났다. Fluopicolide의 생물학적 반감기는 포장 I과 포장 II에서 각각 19.8일과 13.8일로 나타났다. 반면 비대생장에 의한 희석효과를 배제할 경우 fluopicolide의 잔류 반감기가 포장 I과 포장 II에서 34.7일과 23.4일로 각각 14.9일과 9.6일이 길어진 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 두 시험농약의 잔류 감소곡선과 생물학적 반감기를 기준으로 엇갈이배추의 비대생장을 배제한 결과와 비대생장에 따른 희석효과를 고려한 bistrifluron과 fluopicolide의 잔류 양상은 큰 차이를 나타내고 있다. 따라서 엇갈이배추의 비대생장으로 인한 희석효과가 시험 농약의 잔류에 영향을 줄 수 있기 때문에 생산단계 잔류허용기준 연구에 있어 대상 작물의 품종과 생육도, 수분함량 등의 요인을 고려하여 검토되어야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2014년 농산물의 생산단계 농약 잔류허용기준 설정을 위한 시험연구 결과의 일부이며, 식품의약품안전처의 연구개발비 지원에 감사드립니다.

Literature Cited

Anatassiades, M., S. J. Lehotay, D. Stajnbaher and F. J. Scheck

- (2003) Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce, *J. AOAC Int.* 86(1):412-431.
- 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 Fluidioxonil at the same time harvest leafy-vegetables. *Korean J. Pestic. Sci.* 16(2):98-108.
- Chang, H. S., H. R. Bae, Y. B. Son, I. H. Song, C. H. Lee, N. G. Choi, K. K. Cho and Y. G. Lee (2011) Developing a web-based system for computing pre-harvest residue limits (PHRLs). *Agribusiness and Information Management.* 3(1):11-37.
- Fenik, J., M. Tankiewicz and M. Biziuk (2011) Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables, *Trends Anal. Chem.* 30(6):814-826.
- Jeong, Y. H., J. U. Kim, J. H. Kim, Y. D. Lee, C. H. Lim and J. H. Hur (2004) Modern pesticide. first edition, Sigma-press, Republic of Korea. pp.5.
- Jeon, S. O., J. I. Hwang, S. H. Lee and J. E. Kim (2014) Uptake of boscalid and chlorfenapyr residues in soil into Korean cabbage. *Korean J. Pestic. Sci.* 18(4):314-320.
- Kim, D. K., J. K. Kim, E. Y. Lee, I. Y. Park, H. H. Noh, Y. S. Park, T. H. Kim, C. W. Jin, K. I. Kim, S. S. Yun, S. K. Oh and K. S. Kyung (2007) Residual Characteristics of Some Pyrethroid Insecticides in Korean Cabbage. *Korean J. Pestic. Sci.* 11(3):154-163.
- 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. Agri.* 21(2):149-155.
- Ko, G. Y., K. H. Kim and K. S. Lee (2004) Residual pattern of procymidone and chlorothalonil in grape during the period of cultivation and storage. *Korean J. Environ. Agri.* 23(1):47-51.
- Ko, G. Y., S. H. Kim, Y. H. Jang and K. S. Lee (2008) Residual pattern of chlorothalonil, indoxacarb, lufenuron, metalaxyl and methomyl during the cultivation periods in chinese cabbage, *Korean J. Pestic. Sci.* 12(1):34-42.
- Korea Crop Protection Association (2012) 2012 Guideline of Pesticide Use. Republic of Korea. pp.399, 514.
- Lee, D. Y., Y. J. Kim, M. H. Park, S. H. Lee, S. G. Kim, N. J. Kang and K. Y. Kang (2013) Establishment of pre-harvest residue limit (PHRL) of fungicides azoxystrobin and difenoconazole on *prunus mume* fruits, *Korean J. Pestic. Sci.* 17(4):307-313.
- Lee, D. Y., Y. J. Kim, S. J. Lee, K. S. Cho, S. G. Kim, M. H. Park and K. Y. Kang (2012) Establishment of pre-harvest residue limit of fungicide pyrimethanil and trifloxystrobin during cultivation of persimmon. *Korean J. Environ. Agri.* 31(1):45-51.
- 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. (2011) Handbook for the pesticide residue analytical methods of Food Code Index. third edition, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Republic of Korea. pp.80-82.
- Lehotay, S. J. (2007) Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study, *J. AOAC Int.* 90(2):485-520.
- Marín, 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, J. H., J. S. Park, A. M. Abd El-Aty, M. Rahman, T. W. Na and J. H. Shim (2012) Analysis of imidacloprid and pyrimethanil in shallot (*Allium ascalonicum*) grown under greenhouse conditions using tandem mass spectrometry: establishment of preharvest residue limits, *Biomed. Chromatogr.* 27(4):451-457.
- Tomlin, C. D. S. (2009) The Pesticide Manual, fifteenth edition, British Crop Production Council, UK, pp. 115-116, 533-534.

생산단계 잔류허용기준 설정을 위한 엇갈이배추 중 bistrifluron과 fluopicolide의 잔류 특성 연구

이동열^{1,2} · 정동규¹ · 최근형³ · 이득영³ · 강규영^{1,2} · 김진효^{2,*}

¹경상대학교 응용생명과학부(BK21플러스 농생명산업 차세대 인재육성사업단), ²경상대학교 농업생명과학연구원, ³농촌진흥청 국립농업과학원 화학물질안전과

요 약 본 연구는 엇갈이배추 중 bistrifluron과 fluopicolide의 잔류특성을 조사하여 약제별 잔류량 감소추이와 생물학적 반감기를 바탕으로 생산단계 잔류허용기준(pre-harvest residue limit, PHRL) 설정을 위한 기초자료로 활용하고자 수행되었다. 온실 재배 중인 엇갈이배추에 안전사용기준 농도로 희석한 bistrifluron과 fluopicolide를 다른 두 지역의 포장에 각각 살포 후 0 (2시간), 1, 2, 4, 6, 8, 10일에 시료를 채취하여 분석하였다. 엇갈이배추 중 두 성분의 잔류농약은 acetonitrile을 이용하여 추출하고 Florisil SPE cartridge로 정제한 후 HPLC/DAD를 이용하여 분석하였다. 두 시험농약의 정량한계는 0.03 mg kg⁻¹이었고, 시험분석법의 회수율은 0.1 및 0.5 mg kg⁻¹ 두 수준에서 87.2%~110.6%이었으며 상대표준편차는 모두 5% 미만이었다. 두 지역의 시험포장에서 엇갈이배추 중 각 시험농약의 생물학적 반감기는 bistrifluron의 경우 3.9일과 4.2일이었으며, fluopicolide의 경우 4.9일과 4.2일로 나타났다. 잔류회귀감소식을 이용하여 엇갈이배추 중 bistrifluron과 fluopicolide의 생산단계 잔류허용기준은 수확 10일 전 3.83 mg kg⁻¹과 3.23 mg kg⁻¹으로 제안하였다.

색인어 비스트리플루론, 플루오피콜라이드, 엇갈이배추, 생물학적 반감기, 생산단계 잔류허용기준