RESEARCH ARTICLE

시설재배 엇갈이배추 중 살균제 Mandipropamid의 수확시기별 잔류 특성

정명근[1*] · 안경근[1] · 김기쁨[1] · 황영선[2] · 권찬혁[3] · 강인규[4] · 이영득[5]

[1]강원대학교 생약자원개발학과, [2]텍사스주립대학교 생물학과, [3]식품의약품안전처 식품기준과,
[4]경북대학교 원예과학과, [5]대구대학교 생명환경학부

Dissipation Pattern of a Fungicide Mandipropamid in Korean Cabbage at Different Harvest Times under Greenhouse Conditions

Myoung-Gun Choung[1*], Kyung-Geun Ahn[1], Gi-Ppeum Kim[1], Young-Sun Hwang[2], Chan-Hyeok Kwon[3], In-Kyu Kang[4], and Young Deuk Lee[5]

[1]Department of Herbal Medicine Resource, Kangwon National University, Samcheok 25949, Korea
[2]Department of Biology, University of Texas-Arlington, Arlington, TX 76019, USA
[3]Food Standard Division, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju 28159, Korea
[4]Department of Horticultural Science, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea
[5]Division of Life and Environmental Science, Daegu University, Gyeongsan 38453, Korea

*Corresponding author: cmg7004@kangwon.ac.kr

Abstract

Supervised residue trials for mandipropamid in Korean cabbage(*Brassica campestris* L.) were conducted to establish its pre-harvest residue limit (PHRL), a criterion to ensure the safety of the terminal pesticide residue during cabbage production. Tissues of Korean cabbage were collected at 0, 1, 3, 5, 7, and 10 days after mandipropamid application and subjected to residue analysis. The analytical method was validated by recoveries ranging from 88.2-92.2% at two levels (0.4 and 2.0 mg·kg^{-1}), and a limit of quantitation (LOQ) of 0.04 mg·kg^{-1}. Mandipropamid residues in Korean cabbage gradually decreased over time. The dissipation rate of the residue would be affected by intrinsic degradation of the compound along with dilution resulting from the fast growth of Korean cabbage. The decay pattern was well fitted by simple first-order kinetics. Biological half-lives of mandipropamid in Korean cabbage ranged from 3.9-4.0 days in two field conditions. Calculated by the regression curve of mandipropamid dissipation, the PHRLs of mandipropamid in Korean cabbage were recommended as 11.07-12.19 and 5.76-6.05 mg·kg^{-1} for 10 and 5 days prior to harvest, respectively.

Additional key words: biological half-life, limit of quantitation, maximum residue limit, pre-harvest residue limit

OPEN ACCESS

Korean J. Hortic. Sci. Technol. 34(4)644-654, 2016
http://dx.doi.org/10.12972/kjhst.20160066

pISSN : 1226-8763
eISSN : 2465-8588

Received: November 25, 2015

Revised: March 18, 2016

Accepted: June 22, 2016

Copyright©2016 Korean Society for Horticultural Science.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution NonCommercial License which permits unrestricted non- commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

서 언

현대 농업에서 병해충과 잡초 등을 방제하기 위한 농약의 사용량이 꾸준히 증가함에 따라 농산물 중 잔류농약의 만성독성학적 위해 가능성이 지속적으로 제기되어 왔으며, 이에 따른 농산물 중 잔류농약의 안전성 확보가 사회적 문제로 대두되고 있다(Park et al., 2003). 식품 및 농산물에 잔류하고 있는 농약을 섭취할 경우 건강상의 문제를 야기할 수 있으므로, 국가에서 국제적 수준을 반영한 농산물 중 농약의 잔류허용기준(maximum residue limit; MRL)을 설정하여 관리, 감독하고 있다(Lee et al., 2008).

국내에서는 2014년 12월 기준 440종의 농약에 대해 농산물 중 농약의 잔류허용기준을 마련하여 관리하고 있으며, 이 중 엇갈이배추에 대해서는 건조된 것을 포함하여 99종의 농약에 대한 잔류허용기준을 설정하였고, 그 허용기준은 재배한 농산물의 출하 시점을 기준으로 적용되고 있다(Ministry of Food and Drug Safety, 2014). 즉, 농산물에 대한 잔류농약검사는 주로 수확 후나 유통단계에서 이뤄지며, 기준을 초과한 부적격 농산물에 대해서는 폐기처분을 하게 되는데 이러한 조치는 생산자인 농민에게 막대한 경제적 손실을 초래하게 된다. 또한, 수확 후 유통기간이 짧은 일부 농산물들은 출하 후 실시되는 농약잔류검사 제도로는 분석결과가 산출되기도 전에 이미 유통 및 판매가 완료되어 시기 상 관리 및 제재 조치가 어려운 실정이므로 유통 전 농식품 중의 잔류농약 검사는 국민 보건 상 매우 중요한 사안이다(Ko et al., 2003; Lee et al., 2008).

이러한 문제점들을 보완하기 위해서는 작물의 재배기간 동안 살포한 농약의 잔류량을 수확 전 일정기간 조사하여 합리적인 잔류감소 예측식을 산출하고, 이에 맞게 생산단계별 잔류허용기준을 설정하여 관리하는 것이다(Kim et al., 2002). 즉, 출하 시의 잔류량을 예측하여 MRL을 초과할 경우 이에 해당되는 농산물에 대하여 출하 연기 혹은 폐기처분 등의 조치를 취할 수 있다(Choi et al., 2002; Kim et al., 2009; Ko et al., 2003; Lee et al., 2008; Seong et al., 2004). 이러한 생산단계 농약잔류허용기준(pre-harvest residue limit: PHRL) 설정 시 작물에 살포된 농약은 환경조건 및 미생물에 의한 분해 등 여러 요인과 함께 작물의 생체중 증가에 따른 잔류량 감소 효과로 인해 그 잔류량의 변화 정도가 서로 다르므로(Bentson, 1990; Hill et al., 1990), 재배기간 중 발생될 수 있는 요인들을 종합적으로 평가할 수 있는 실제 포장 재배시험을 수행하여 농산물 중 잔류농약의 감소율을 평가하여야 한다.

최근 엇갈이배추에 적용하고 있는 mandipropamid[(*RS*)-2-(4-chloro-phenyl)-*N*-[2-(3-methoxy-4-prop-2-ynyloxy-phenyl)-ethyl]-2-prop-2-ynyloxy-acetamide, $C_{23}H_{22}ClNO_4$, MW: 411.9, Log Pow: 3.2, Solubility: 4.2 mg·L^{-1}(water)]는 mandelamide계 살균제로써(Fig. 1), 국내외에서 오이, 포도, 감자, 토마토, 고추, 수박, 배추, 참외 등에 발생하는 노균병 및 역병의 방제에 사용되고 있다(US/EPA, 2008; Korea Crop Protection Association, 2012). 엇갈이배추에 대한 mandipropamid의 MRL은 3.0 mg·kg^{-1}으로 설정되어 있으며(Ministry of Food and Drug Safety, 2014), 배추에 대한 안전사용기준은 노균병 발생 초기에 10일 간격으로 살포하고, 수확 7일전까지 3회 이내로 살포하도록 설정되어 있다(Korea Crop Protection Association, 2012).

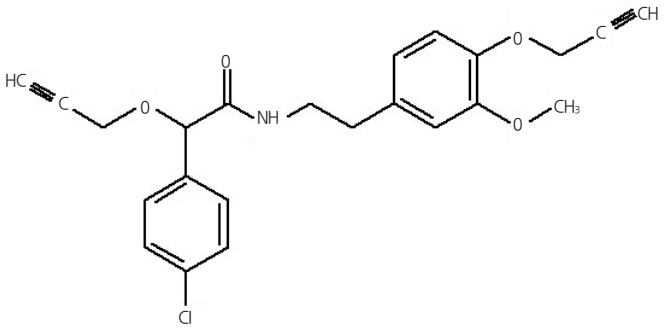

Fig. 1. Chemical structure of mandipropamid.

따라서 본 연구에서는 mandelamide계 살균제 mandipropamid를 엇갈이배추 시설재배 포장에 살포하고 일정 기간별로 수확한 후 엇갈이배추의 생체중의 잔류 수준을 분석하고, 이에 대한 통계학적 유의성이 인정되는 분해감소 회귀식과 생물학적 반감기를 산출해 엇갈이배추에 대한 mandipropamid의 수확 전 생산단계별 잔류허용기준을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

시험재료 및 농약처리

시험작물인 엇갈이배추(품종명: 황금솎음, 한농종묘)를 공시하여 경상북도 칠곡군 왜관읍(포장 1) 및 지천면(포장 2)에 위치한 시설재배 농가에서 2014년 4월 26일 정식하고, 일반관행재배법에 따라 재배하였으며, 재배기간 중 시험농약 외 다른 농약의 살포는 없었다. 시설재배지의 총 시험면적은 가로 × 세로 5.3 m × 14.8 m(포장 1, 78.44m^2) 및 6.8 m × 11.5 m(포장 2, 78.2m^2)의 각 시험포장에 무처리 및 약제살포 시험구(각 12 m^2)를 각각 3반복 배치하고, 반복 간 완충대를 1m 이상 설치하여 교차오염을 방지하였다.

공시 약제인 mandipropamid 액상수화제(21.8%, 상표명: 래버스)를 수확 10일 전 살포기준 농도인 2,000배 농도로 희석하여 조제한 후(Korea Crop Protection Association, 2014) (Table 1) 오전 7–8시 사이에 전동분무기를 이용하여 분당 5 mL(100psi)의 유속으로 약액이 충분히(살포량: 500 L/10a) 흐를 정도로 1회(2014년 5월 23일)살포하였다. 농약 살포 후 2시간(0일차), 1, 3, 5, 7, 및 10일차에 각각의 배추 시료를 1kg 이상씩 채취하여 무게를 측정하고, 생장에 따른 생체중 증가량을 산출함과 동시에 잔류분석을 실시하였다. 시설재배 각 포장의 온도와 습도는 LASCAR(영국)사의 온습도 data logger(EL–USB–2–LCD)를 이용하여 측정하였다.

Table 1. Formulation and safe use standard (Korea Crop Protection Association, 2014)

Treatments	Formulation type	A.I.[z] contents (%)	Dilution (mL in 20 L water)	Safe use standard	
				PHI[y] (day)	(cm) MAF[x]
Mandipropamid	SC[w]	21.8	10	7	3

[z]Active ingredient
[y]Pre-harvest interval
[x]Maximum application frequency
[w]Suspension concentrate.

시약 및 기구

본 연구의 분석에 사용된 mandipropamid의 표준품은 순도 98.5%의 분석용을 Dr. Ehrenstorfer GmbH(Augsburg, 독일)에서 구입하였다. Acetonitrile에 녹여 1,000 mg·L^{-1} 농도의 stock solution을 조제하였고, −20℃의 냉동고에 보관하면서 필요 시 acetonitrile로 희석하여 사용하였다. Florisil(60–100 mesh)은 J.T. Baker(Phillipsburg, NJ, 미국)로부터 구입하였으며, 하루 이상 130℃에서 충분히 가열 및 탈수하여 활성화 후 사용하였다(Ahn et al., 2015). Dichloromethane, *n*–hexane, acetonitrile, ethyl acetate 및 methanol은 잔류분석용을, deionized water는 J.T. Baker(Phillipsburg, NJ, 미국)사의 HPLC용을 구입해서 사용하였다. 기타 유기용매와 무기시약은 잔류분석용 혹은 시약특급을 사용하였다. 농축기는 NE–1000SW(Eyela Co., Tokyo, 일본)를 사용하였고, 엇갈이배추 시료의 마쇄 및 균질화에는 고속 균질기인 Ultra–Turrax T–25(IKA Co., Wilmington, NC, 미국)를 이용하였다.

엇갈이배추 생체 중 mandipropamid 잔류분석 시료의 추출 및 정제

엇갈이배추 시료 25g에 methanol 100mL를 가하고 고속 균질기로 2분간 마쇄하여(12,000rpm) 추출하였다. 추출물은 여과지(Toyo No. 6, Japan)가 장착되어 있는 Büchner funnel 상에서 감압여과하였다. 여과액을 1L 용량의 분액깔때기에 옮겨 담은 후 포화식염수와 증류수를 각각 50mL 및 450mL씩 첨가한 뒤 dichloromethane 50 mL를 이용하여 2회 분배 추출하였다. Dichloromethane 추출액은 무수 sodium sulfate에 통과시켜 탈수한 뒤 40℃에서 감압 농축 후 완전히 건조하였으며, 이를 *n*–hexane 10mL에 다시 용해하였다. 한편, 활성화된 Florisil 10g을 내경과 길이가 각각 1.5cm 및 40cm인 유리 칼럼에 건식 충전한 후, 그 위에 3g의 무수 sodium sulfate를 첨가하였다. 칼럼에 *n*–hexane 50mL를 소량의 *n*–hexane만이 상단에 남을 정도로 유출시킨 후 *n*–hexane 10mL에 녹여 준비한 시료 용액을 약 3mL· min^{-1}의 유속으로 유출시켰다. 충전제의 상단면이 드러나기 직전 *n*–hexane/ethyl acetate 혼합액(80/20, v/v) 100mL를 용출시켜 폐기 하고, 재차 *n*–hexane/ethyl acetate 혼합액(60/40, v/v) 150mL를 연속하여 용출시켜 회수하였다. Mandipropamid가 포함된 용출액은 40℃에서 감압 농축 후 완전히 건조하였으며, 건고물은 water/acetonitrile 혼합액(35/65, v/v) 10mL에 재용해하여 HPLC 분석시료로 하였다.

HPLC/UVD 분석 조건

엇갈이배추 중 mandipropamid의 잔류분석에는 자외흡광검출기(UVD)가 장착된 Agilent 1200 series HPLC(Wilmington, DE, 미국)를 사용하였다(Table 2). HPLC 분석 시 표준검량선은 mandipropamid의 stock solution을 희석하여 0.05–10mg·L^{-1}의 농도가 되도록 조제한 농도별 표준용액을 각 20uL씩 HPLC에 주입하여 분석된 peak의 면적을 기준으로 작성하였다. 분석법의 정량한계는 엇갈이배추 대조구 시료로부터 유래한 간섭물질이 없음을 확인한 후, 분석기기의 정량한계와 시료량, 그리고 분석과정 중의 농축배율을 계상하여 아래의 계산식에 의해 산출하였다. 동일한 수준으로 mandipropamid를 처리한 회수율 시험으로 재확인하였으며, mandipropamid 표준용액(0.5mg·L^{-1})을 HPLC에 15번 주입, 크로마토그램 상의 retention time 및 peak area의 변이를 산출, 평가하여 HPLC 분석기기의 재현성(reproducibility)을 검증하였다.

정량한계(LOQ, mg·kg^{-1}) = [분석기기의 정량한계(ng)/주입량(uL)] × [시료용액(mL)/시료량(g)]

Table 2. HPLC operating parameters for the analysis of mandipropamid

HPLC system	Agilent 1200 HPLC system
Detector	Agilent 1200 photodiode-array UV Detector
Column	YMC-Pack Pro C_{18} RS, 4.6 × 250 mm, 5 um particle size (Japan)
Column temp.	40°C
Mobile phase	Acetonitrile/water (65/35, v/v)
Flow rate	1.0 mL·min^{-1}
Detection	UV 230 nm
Injection volume	20 μL

회수율 시험

무처리 엇갈이배추에 mandipropamid 표준용액을 각각 0.4 및 2.0mg·kg^{-1}이 되도록 3반복으로 처리하여 혼합한 후 상기 분석과정을 수행하여 회수율 및 분석오차를 산출하였다.

엇갈이배추 중 mandipropamid의 잔류량 감소 효과

수확 일자별 초기 살포된 mandipropamid의 농도 대비 잔류된 mandipropamid의 농도 및 엇갈이배추의 무게 변화를 감안하여 작물 증체에 의한 희석효과(dilution effect, A)와 작물 증체에 의한 희석 효과를 제외한 순수한 mandipropamid의 잔류농도(B)를 아래의 식에 따라 산출하여 잔류량 감소곡선을 작성하였다.

A = (0일차 mandipropamid 잔류량 × 0일차 엇갈이배추 무게)/수확일자별 엇갈이배추 무게

B = 0일차 mandipropamid 잔류량 − (수확일자별 dilution effect − 수확일자별 mandipropamid 잔류량)

생물학적 반감기 및 생산단계 잔류허용기준(pre-harvest residue limit, PHRL)의 산출

경시 채취한 엇갈이배추 시료의 mandipropamid 잔류 분석값의 평균치를 단순 1차 감쇄반응으로 해석하여 회귀식을 최소자승법(least square method)으로 산출한 뒤 감소계수로부터 생물학적 반감기를 계산하였다(Chae et al., 1981; Gomez et al., 1984). 회귀식의 통계학적 유의성을 검정하기 위해 상관계수의 제곱인 결정계수(coefficient of correlation, r^2)와 분산분석을 거쳐 F-검정을 수행하였으며, PHRL은 국립농산물품질관리원의 규정에 따라 설정하였다. 즉, 감소상수인 회귀계수에 대해 t-검정을 수행하고, 유의성이 인정되는 회귀계수에 대하여 95% 신뢰구간을 구하였으며, 이 중 하한값을 감소상수로 결정하였다. 출하일의 잔류량을 국내 식품의약품안전처의 식품공전 중 엇갈이배추에 대한 잔류허용기준인 3mg·kg^{-1}으로 대입한 후(Ministry of Food and Drug Safety, 2014) 출하 전 10일까지의 일별 잔류량을 추정, 산출하여 PHRL을 설정하였다.

결과 및 고찰

엇갈이배추 재배 중 시설 내의 온·습도 및 엇갈이배추의 생체중 증가

10일간의 시험기간 동안 시설 내 기온은 포장 1 및 2에서 각각 23.2–30.2℃ 및 22.8–29.6℃ 범위였고, 습도는 각각 51.6–65.2% 및 49.9–65.6% 범위로써 시설재배조건의 일반적인 온습도 조건이었다(Fig. 2). 약제 살포일부터(2014년 5월 23일) 살포 후 10일까지의 엇갈이배추 성장에 따른 평균 무게 변화는 포장 1 및 2에서 0일차 대비 각각 54.6% 및 49.6%가 증가되었다(Fig. 3).

기기분석의 직선성, 재현성 및 분석정량한계

Mandipropamid 각각의 농도별 표준용액(0.05–10mg·L^{-1}) 20uL를 HPLC에 주입, 분석하여 얻은 검량선의 회귀방정식은 y = 50.14x − 1.06(R^2 = 0.9999**)로 우수한 직선성을 나타내었다. 분석과정 중의 농축배율과 분석기기의 정량한계(LOQ), 그리고 시료량을 계상하여 분석법의 정량한계를 산출하였다. 엇갈이배추에서 유래되는 간섭물질이 존재하지 않음을 확인한 후 산출된 mandipropamid의 정량한계는 0.04mg·kg^{-1}이었으며, 이는 국제기준인 Codex(Codex Alimentarius Commission, 2003)와 식품의약품안전처(Lee, 2009)에서 권장하는 잔류농약분석법 기준(0.05mg·kg^{-1} 이하 또는 허용기준의 1/2 이하)을 만족하였다. HPLC 분석의 재현성 평가를 위해 0.5mg·L^{-1}의 표준용액을 15번 반복 분석 후 retention time 및 peak area의 변이계수(CV, %)를 조사하여 분석 재현성 평가를 실시하였으며, 조사된 측정변수 모두 최대 2.12%로 높은 분석 재현성을 나타내어 기기 분석 시 안정적이고 재현성있는 분석임을 확인하였다(Table 3).

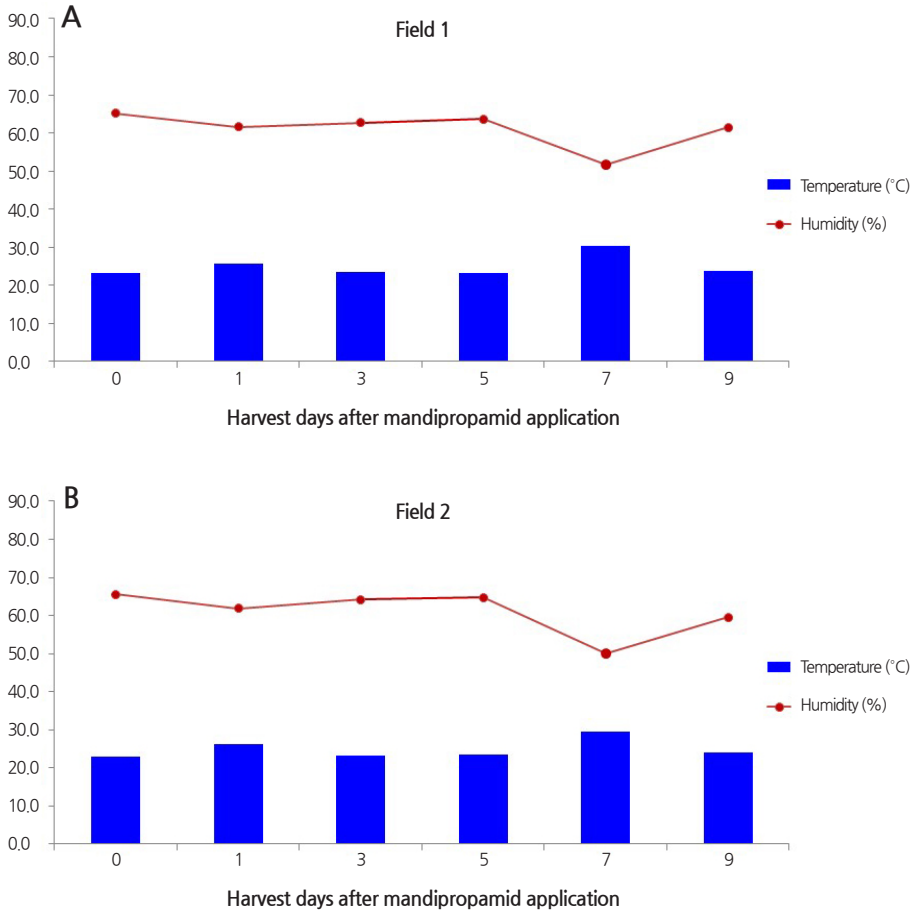

Fig. 2. Changes of temperature and humidity during greenhouse cultivation of Korean cabbage in Field 1 (A) and Field 2 (B).

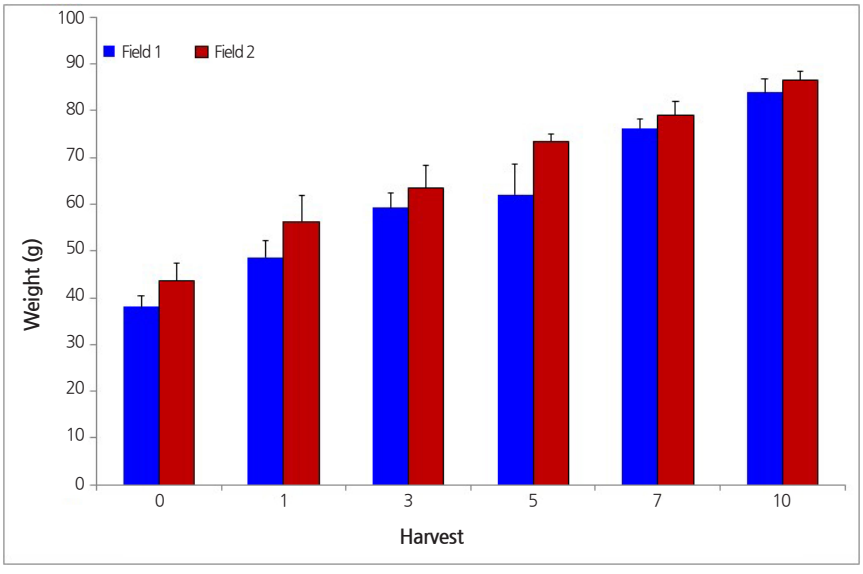

Fig. 3. Changes in weight of Korean cabbages after mandipropamid application.

Table 3. Reproducibility of mandipropamid in HPLC

Parameter	Retention time (min)	Peak Area (mAU)
Minimum	6.242	22.4
Maximum	6.262	23.6
Mean	6.253	23.3
SD[z]	0.01	0.49
CV (%)[y]	0.10	2.12

[z]standard deviation
[y]coefficient of variance

분석법의 회수율 검증

회수율 검증을 위해 마쇄한 무처리 엇갈이배추 시료에 mandipropamid 표준용액을 정량한계의 10 및 50배의 농도가 되도록 첨가하고, 3반복 분석하여 회수율을 검토하였다. 엇갈이배추 시료용액의 분석 크로마토그램에서 mandipropamid의 검출시간은 6.2분이었으며, mandipropamid peak와 중첩되는 방해물질은 없었다(Fig. 4). 정량한계 10배 수준에서는 88.2%, 정량한계 50배 수준에서는 92.2%의 양호한 평균 회수율을 보였고, 재현성도 양호하여 분석오차는 최대 3.6%로써 처리수준에 관계없이 잔류분석기준인 회수율 70–120% 범위와 분석오차 10% 이내를 만족하였다(Table 4).

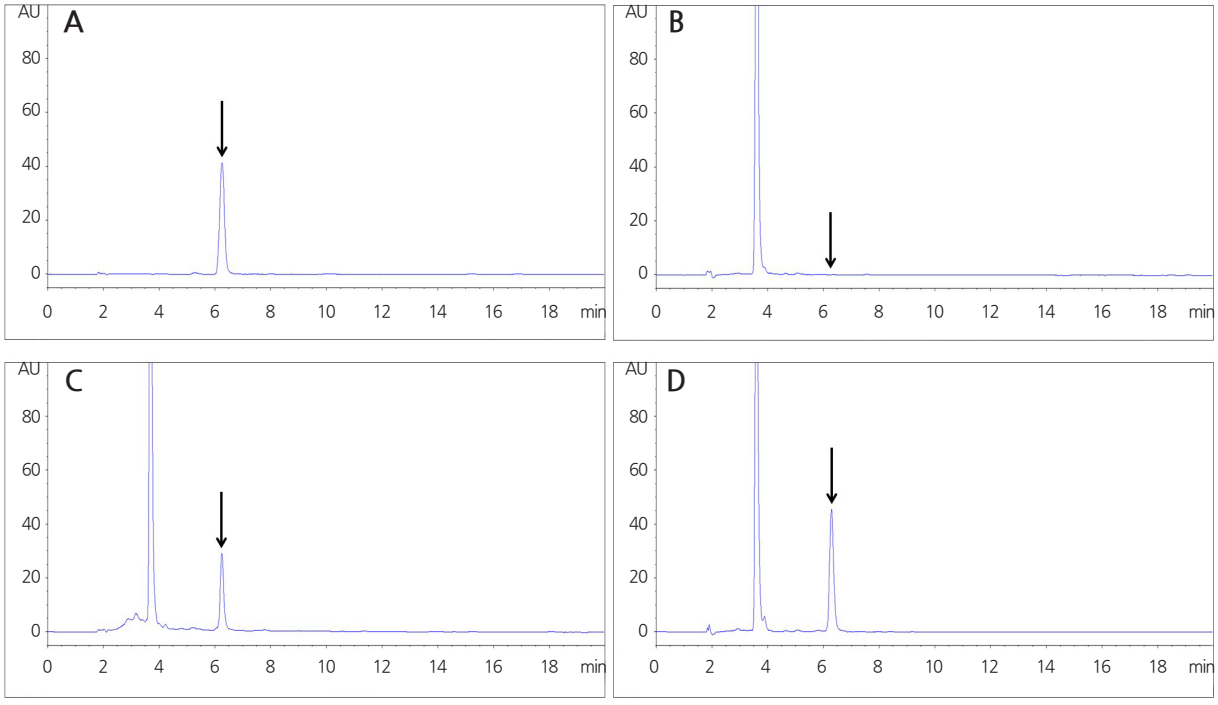

Fig. 4. HPLC chromatograms of mandipropamid and cabbage extracts: Standard (10.0 mg·L^{-1}, A), control (B), recovery (5.0 mg·kg^{-1}, C) and a field sample (D).

Table 4. Recovery of mandipropamid in Korean cabbage

Pesticide	Fortification ($mg \cdot kg^{-1}$)	Recovery (%)[z]	SD	CV (%)
Mandipropamid	0.4	88.2	3.2	3.6
	2.0	92.2	2.0	2.2

[z]Mean values of triplicate samples.

엇갈이배추 재배기간 중 잔류량 변화

엇갈이배추 재배 시 살균제 mandipropamid 액상수화제를 기준량으로 1회 살포한 후 10일 동안 시험농약의 잔류량을 측정하여 약제의 잔류양상을 분석한 결과, 초기 잔류량은 포장 1에서는 15.30$mg \cdot kg^{-1}$이, 포장 2에서는 12.74$mg \cdot kg^{-1}$으로 MRL인 3.0$mg \cdot kg^{-1}$보다 약 4–5배 높은 수준에 해당하는 잔류 수치를 나타내었으나, 10일 후에는 포장 1에서 2.34$mg \cdot kg^{-1}$으로, 포장 2에서는 2.10$mg \cdot kg^{-1}$으로 조사되어 생체중이 증가하면서 MRL 이하의 잔류수준을 나타낸 것으로 조사되었다(Fig. 5). 일반적으로 농산물 재배기간 중 살포한 농약의 잔류량은 작물의 생육으로 인한 생체중 증가, 약제처리 방법, 약제의 물리화학적 특성, 기상, 재배조건 및 약제 살포 후 수확 경과일수 등에 의해 영향을 받는 것으로 보고되고 있다(Jeong et al., 2004).

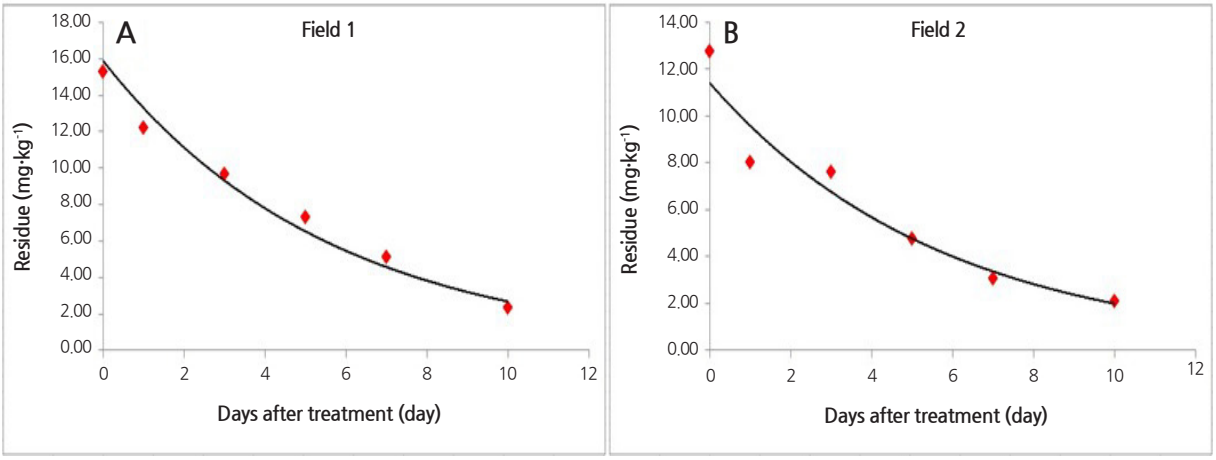

Fig. 5. Dissipation curves of mandipropamid in Korean cabbage during the experimental period: Field 1 (A) and Field 2 (B).

Mandipropamid의 경시적 잔류량 감소 경향을 단순 1차 감쇄반응으로 해석, 회귀식을 최소자승법(least square method)으로 산출하였다. 상관계수의 제곱인 결정계수(coefficient of correlation, r^2)와 분산분석을 거쳐 F–검정을 수행한 결과, 두 포장 모두에서 mandipropamid의 경시적 잔류량 변화에 대한 회귀식의 통계학적 유의성이 99% 수준에서 인정되었고(Table 5), 이 회귀식에 의해 산출된 mandipropamid의 재배기간 중 생물학적 반감기는 각각 3.9일과 4.0일이었다. 회귀계수에 대한 t–검정의 결과, 두 포장 모두에서 99% 수준에서 통계학적 유의성이 인정되었다(Table 5). 따라서 국립농산물품질관리원에서 규정한 바에 따라 회귀계수에 대하여 95% 신뢰구간을 $L = \lambda \pm t_{0.05(n-1)}\ (s/n^{1/2})$ 식에 의하여 구하고, 이 중 하한값을 PHRL 산출을 위한 감소상수로 결정하는 것이 가능하였다. 포장 1 및 2에서 95% 신뢰구간의 하한값은 각각 0.140 및 0.131/day이었다.

Table 5. Regression for the dissipation of mandipropamid residues in Korean cabbage

Field	Regression curve	r^2	*F*-test	*t*-test	Decay coefficient (day^{-1})	
					Regression	Min. of 95% confidence[y]
Field 1	$Y=15.902e^{-0.1781X}$	0.977**[z]	170.68**	13.06**	0.1781	0.140
Field 2	$Y=11.418e^{-0.1745X}$	0.968**	121.63**	11.03**	0.1745	0.131

[z]Significance at 95% (*) and 99% (**) probability using Statistical Analysis System(SAS, Ver. 9.4).
[y]The lowest value of the 95% confidence limit

엇갈이배추의 생체중 증가에 따른 mandipropamid의 잔류량 감소 효과

엇갈이배추의 포장 1과 2에 mandipropamid를 기준량으로 살포한 후 초기 잔류량과 살포 후 재배기간 동안 작물 생체중 증가로 인한 희석효과를 배제하고 실제 소실된 잔류량을 비교해 보면, mandipropamid 자체의 소실속도는 시험기간 중 농약 전체 소실에 큰 영향을 미치지 않았다(Fig. 6). 이는 포장에서 발생되는 실제 mandipropamid 소실속도는 mandipropamid 자체의 소실속도 뿐만 아니라 비대생장에 따른 약제의 잔류량 감소 효과도 상당한 영향을 미치기 때문으로 판단된다(Marin et al., 2003). 엇갈이배추는 시험약제의 살포 시부터 수확 시까지 생체중 증가에 따른 잔류농약의 감소효과는 오이(Hwang et al., 2012; Lee et al., 2008)와 같이 급속히 생장하는 작물에 비해 크지 않으나 여전히 잔류농약의 잔류량 감소 효과를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 따라서 생산단계 잔류허용기준은 반드시 작물의 생장을 직접 반영하는 실제 포장에서의 잔류성 시험결과에 근거하여 설정하여야 할 것으로 판단되었다.

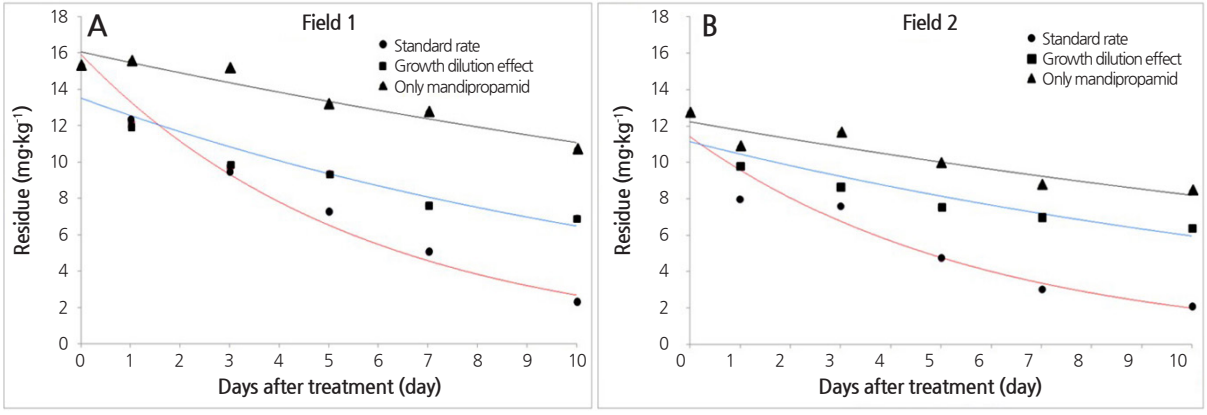

Fig. 6. Dilution effect for the dissipation of mandipropamid during the experimental period: Field 1 (A) and Field 2 (B).

생산단계 잔류허용기준(pre-harvest residue limit, PHRL)의 산출

PHRL은 작물 수확 시 농약 잔류량이 MRL을 초과하지 않도록 수확 전 일정 시점의 잔류량을 설정한 기준수치로써 mandipropamid의 기준량 살포 시 엇갈이배추의 잔류 회귀식으로부터 산출한 회귀계수의 95% 신뢰구간 중 하한값을 적용하였다. 즉, Table 5의 95% 신뢰구간 중 하한값을 적용한 회귀식은 각각 $Y = 14.031e^{-0.14X}$ 및 $Y = 12.611e^{-0.13X}$이며, 이 회귀식을

이용하여 PHRL 곡선을 작성하였다(Fig. 7). PHRL 곡선을 근거로 하여 엇갈이배추 수확 10일전 잔류량이 11.07–12.19mg·kg^{-1} 또는 5일전에 5.76–6.05mg·kg^{-1} 이하라면 수확 시 mandipropamid의 잔류농도가 MRL 수준 이하로 잔류할 것으로 예측되어 이를 엇갈이배추에 대한 mandipropamid의 생산단계 잔류허용기준으로 추천할 수 있다. 엇갈이배추의 생산단계 잔류허용기준을 고려할 때 수확 후 mandipropamid의 잔류량이 MRL 이하가 되기 위해서는 mandipropamid 21.8% 액상수화제를 2,000배로 희석하여 수확 10일전에 1회 살포한 후 수확하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

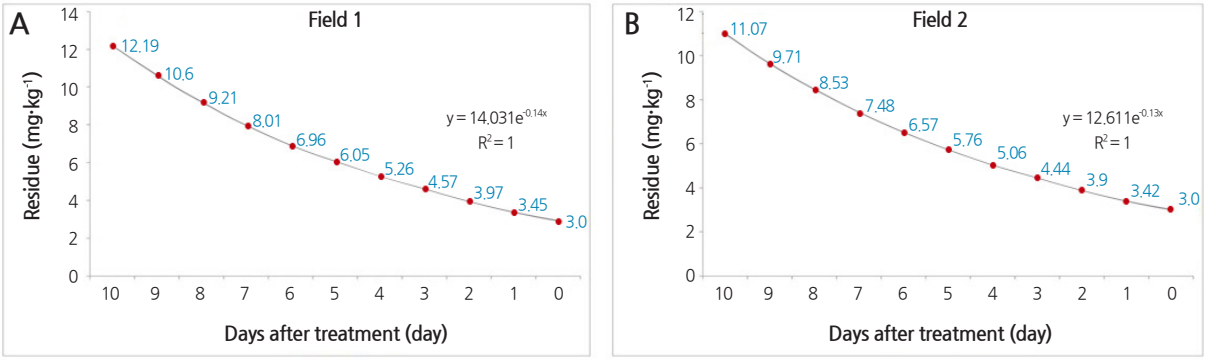

Fig. 7. Pre-harvest residue limit of mandipropamid for Korean cabbage: Field 1 (A) and Field 2 (B).

초 록

본 연구는 엇갈이배추 재배기간 중 mandelamide계 살균제인 mandipropamid를 수확 10일전 1회 살포한 후 각각 0(2시간 이내), 1, 3, 5, 7, 및 10일 후에 엇갈이배추 시료를 채취하여 mandipropamid 잔류량을 분석, 통계학적 생물학적 반감기를 산출하여 생산단계 농약잔류허용기준(Pre–Harvest Residue Limit; PHRL)을 설정하고자 하였다. Mandipropamid의 평균 회수율은 0.4 및 2.0mg·kg^{-1}의 두 수준에서 각각 88.2 ± 3.2% 와 92.2 ± 2.0%이었으며, 분석정량한계는 0.04mg·kg^{-1}이었다. Mandipropamid를 기준량으로 1회 살포 시 엇갈이배추 중의 생물학적 반감기는 포장 1 및 2에서 각각 3.9일과 4.0일 이었고, 생체중 증가가 mandipropamid의 잔류량 감소에 상당한 영향을 나타내었다. 잔류감소 회귀식을 이용한 mandipropamid의 생산단계 잔류허용기준은 수확 10일전의 경우 11.07–12.19mg·kg^{-1} 수준, 수확 5일전의 경우 5.76–6.05mg·kg^{-1} 수준인 것이 바람직한 것으로 판단 되었다.

추가 주요어 : 생물학적 반감기, 분석정량한계, 농약잔류허용기준, 잔류한계

Literature Cited

Ahn KG, Kim GH, Kim GP, Hwang YS, Hong SB, Lee YD, Choung MG (2015) Determination of quintozene residues in agricultural commodities using GC-ECD/MS. Korean J Pestic Sci 19:195-203. doi:10.7585/kjps.2015.19.3.195

Chae YA, Lee YM, Ku JO (1981) Biological Statistics. Jeongminsa, Seoul, Korea, pp 82-112

Choi KI, Seong KY, Jeong TK, Hur JH, Ko KY, Lee KS (2002) Dissipation and removal rate of dichlorofluanid and iprodione residue on greenhouse cherry tomato. Korean J Environ Agric 21:231-236. doi:10.5338/KJEA.2002.21.4.231

Codex Alimentarius Commission (2003) Guidelines on Good Laboratory Practice in Residue Analysis. Rome, Italy

Gomez KA, Gomex AA (1984) Statistical Procedures for Agricultural Research, 2nd ed. Wiley, New York, USA, pp 236-357

Hill BD Inaba DJ (1990) Fate and persistence of residues on wheat used to explain efficacy differences between suspension concentrate and emulsifiable concentrate formulations. Korean J Pestic Sci 29:57-66. doi:10.1002/ps.2780290108

Hwang KW, Kim TW, Yoo JH, Park BS, Moon JK (2012) Dissipation pattern of amisulbrom in cucumber under greenhouse condition for establishing pre-harvest residue limit. Korean J Pestic Sci 16:288-293. doi:10.7585/kjps.2012.16.4.288

Jeong YH, Kim JU, Kim JH, Lee YD, Lim CH, Hu JH (2004) Modern pesticide. Sigma-press, Korea, pp 5, 339-342

Kim SW, Lee EM, Yang L, Park HW, Lee HR, Riu MJ, Na YR, Noh JE, Keum YS, et al (2009) Establishment of Pre-Harvest Residue Limit(PHRL) of insecticide bifenthrin during cultivation of grape. Korean J Pestic Sci 13:241-248

Kim YS, Park JH, Park JW, Lee YD, Lee KS, Kim JE (2002) Persistence and dislodgeble residues of chlorpyrifos and procymidone in lettuce leaves under greenhouse condition. Korean J Environ Agric 21:149-155. doi:10.5338/KJEA.2002.21.2.149

Ko KY, Lee YJ, Won DJ, Park HJ, Lee KS (2003) Residual pattern of procymidone and bifenthrin in perilla leaf during cultivating and storage. Korean J Environ Agric 22:47-52. doi:10.5338/KJEA.2003.22.1.047

Korea Crop Protection Association (2014) Using guideline of crop protection agents. Korea, p 97

Lee JH, Park HW, Keum YS, Kwon CH, Lee YD, Kim JH (2008) Dissipation pattern of boscalid in cucumber under greenhouse condition. Korean J Pestic Sci 12:67-73

Lee YD (2009) Pesticide Analytical Residues Manual in Food Code. NiFDS, Korea, pp 78-80

Marin A, Oliva J, Garcia C, Navarro S, Barba A (2003) Dissipation rates of cyprodinil and fludioxonil in lettuce and table grape in the field and under cold storage conditions. J Agric Food Chem 51:4708-4711. doi:10.1021/jf021222e

Ministry of Food and Drug Safety (2014) Korea Food Code. MFDS, Korea

Park CJ, Lee YD (2003) Persistence of the fungicide boscalid in grapes and strawberries. Life Sci Res 2:9-16

Seong KY, Choi KI, Jeong MH, Hur JH, Kim JG, Lee KS (2004) Residue and half-lives of bitertanol and tebuconazole in greenhouse-grown pepper. J Korean Soc Appl Biol Chem 47:113-119

United States Environmental Protection Agency (2008) Pesticide Fact Sheet for mandipropamid. US EPA, Washington D.C., USA