토양 중 잔류된 Tolclofos-methyl의 인삼(*Panax ginseng* C. A. Meyer)에 대한 이행 및 잔류 특성

김지윤 · 김해나 · Manoharan Saravanan · 허성진¹ · 정햇님² · 김장익³ · 김권래⁴ · 허장현*

강원대학교 농업생명과학대학 바이오자원환경학과, ¹친환경농산물안전성센터, ²강원도 농업기술원,

³경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부, ⁴경남과학기술대학교 농학한약자원학부

Translocation of Tolclofos-methyl from Ginseng Cultivated Soil to Ginseng (*Panax ginseng* C. A. Meyer) and Residue Analysis of Various Pesticides in Ginseng and Soil

Kim Ji Yoon, Hea Na Kim, Manoharan Saravanan, Seong Jin Heo¹, Haet Nim Jeong²,
Jang Eok Kim³, Kwan Rae Kim⁴ and Jang Hyun Hur*

Department of Biological Environment, College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

¹Environment Friendly Agricultural Products Safety Center, Chuncheon 200-701, Korea

²Gangwon-do Agricultural Research and Extension Services, Chuncheon 200-150, Korea

³Department of Applied Biosciences, College of Agriculture and Life Sciences Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

⁴Department of Agronomy and Medicinal Plant Resources, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 660-758, Korea

(Received on September 2, 2014. Revised on September 15, 2014. Accepted on September 24, 2014)

Abstract Recently, some of the previous studies reported that tolclofos-methyl is still exist in ginseng cultivated soil, even though it is has been banned for ginseng. Therefore, the current study was aimed to examine the levels of absorption and translocation of tolclofos-methyl from ginseng cultivated soil to ginseng root and leaf-stem for the period of 1 year. For this study, ginseng plants were transplanted in pots and treated with 5.0 mg kg⁻¹ of tolclofos-methyl (50% WP). At the end of each interval periods (every three months) the samples (soil, roots and leaf-stems) were collected and analyzed the absorption and translocation levels of tolclofos-methyl using gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS). The limit of quantitation of tolclofos-methyl was found to be 0.02 mg kg⁻¹ and 70.0~120.0% recovery was obtained with coefficient of variation of less than 10% regardless of sample types. In this study, a considerable amount of translocation of tolclofos-methyl residues were found in soil (4.28 to 0.06 mg kg⁻¹), root (7.09 to 1.54 mg kg⁻¹) and leaf-stem (0.79 to 0.69 mg kg⁻¹). The results show that the tolclofos-methyl was absorbed and translocated from ginseng cultivated soil to ginseng root and ginseng leaf-stem and found to be decreased time-coursely. Secondly, we were also analyzed soil, root and leaf-stems samples from Hongcheon, Cheorwon, Punggi and Geumsan by GC-MS/MS (172 pesticides), LC-MS/MS (74 pesticides). In this study, 43 different pesticides were detected (0.01~7.56 mg kg⁻¹) in soil, root and leaf-stem. Further, tolclofos-methyl was detected 4 times separately in root sample alone which is less (0.01~0.05 mg kg⁻¹) than their maximum residual limit (MRL) in ginseng. Consequently, the results from both studies indicate the residues of tolclofos-methyl found in ginseng cultivated soil and ginseng ensuring their safety level. Moreover, long-term evaluations are needed in order to protect the soil as well as ginseng free from tolclofos-methyl residues.

Key words Ginseng, Pesticide, Tolclofos-methyl, translocation

*Corresponding author

Tel: +82-33-257-6441, Fax: +82-33-241-6640

E-mail: jhhur@kangwon.ac.kr

서론

인삼(*Panax ginseng* C. A. Meyer)은 반음지성 식물로 한번 정식하면 4~6년간 재배되어 연작 및 습한 환경에 의해 모잘록병, 역병 등 병충해가 발생하게 된다(Kim et al., 2008; Lee et al., 2012). 인삼 재배과정에서 병해충이 발생하게 되면 생산량이 감소하고 품질이 저하되기 때문에 농약의 사용은 필수적이다(Im et al., 2006; Noh et al., 2012). 작물 재배 시 관행적으로 사용된 농약은 처리대상에 관계없이 대부분이 토양으로 유입되고(Harris, 1972; Park et al., 1998) 그 중 일부는 뿌리로 이행되어 잔류할 가능성이 있다(Lee et al., 2012). 현재 국내 인삼재배지 토양 중 잔류농약 실태 조사에 따르면 국립농산물품질관리원의 농산물 중 잔류농약 분석 결과, 2010년 4.06%, 2011년 4.07%, 2012년 5.87%로 인삼에 대한 잔류농약 부적합이 빈번하게 발생하고 있다. 그 중 검출 성분은 cypermethrin, tolclofos-methyl 등 잔류허용기준 초과 및 endosulfan, chlorpyrifos 등 등록 취소 등으로 판매 및 사용이 금지된 농약이 검출된 것으로 나타났다(NAQS, 2010; 2011; 2012). 또한 국립농업과학원에서 실시한 인삼 재배지 토양 및 인삼 중 잔류농약 모니터링 결과 tolclofos-methyl, endosulfan, cadusafos 등의 농약이 검출되었고, 2009~2011년 조사된 민간기관 자료에서는 endosulfan, fludioxonil, tolclofos-methyl 등의 농약이 주로 검출되었으며, 그 중 tolclofos-methyl이 주요 검출 성분임을 확인할 수 있다.

Tolclofos-methyl은 2012년에 사용이 금지되었음에도 불구하고 인삼의 모니터링 및 안전성 검사 시 잔류허용기준을 초과하여 부적합 성분으로 검출되고 있으며, 검출빈도 또한 높아 잔류성에 대하여 특별한 관심이 필요하다. 노(2012)의 선행연구에 의하면 tolclofos-methyl을 종자에 분의처리한 후 묘삼, 2, 3년 근을 채취하여 분석한 결과, 모두 tolclofos-methyl 잔류허용기준 이상으로 잔류가 되었다고 보고하였으며, 김(2008)의 선행연구에 의하면 tolclofos-methyl 수화제를 인삼재배 농가의 관행살포 방법에 따라 묘삼, 2년, 3년 근 인삼 뿌리의 뇌두에 관주처리 한 후 인삼 시료를 분석한 결과, tolclofos-methyl이 검출되는 것을 확인하였다. 이러한 선행연구의 결과를 통하여 농가에서 tolclofos-methyl 농약을 관행적으로 관주 처리한다면 인삼에 대하여 부적합 판정을 받을 가능성이 높으며, 안전사용기준에 따라 분의처리할 경우에도 잔류허용기준을 초과할 가능성이 있는 것으로 판단되었으나, 수확 후 인삼의 잔류농약 안전성 검사 시 tolclofos-methyl이 검출되는 정확한 원인을 판단 할 수 없었

다. 따라서 tolclofos-methyl의 잔류원인을 규명하기 위해 토양과 인삼 사이에서 흡수·이행특성의 연구가 필요하며, 잔류현황을 파악할 필요가 있다.

이에 본 연구에서는 tolclofos-methyl의 잔류양상을 이해하기 위하여 토양 및 인삼(뿌리, 잎·줄기)으로 tolclofos-methyl의 흡수·이행특성을 평가하고자 하였으며, 인삼에 대하여 tolclofos-methyl 농약이 사용 금지된 이후인 2013년에 국내 주요 인삼재배지인 홍천, 철원, 풍기, 금산 지역의 토양 및 인삼(뿌리, 잎·줄기)을 채취하여 다성분 분석방법으로 분석함으로써, 잔류현황을 파악하여 tolclofos-methyl의 안전관리에 기여하고자 하였다.

재료 및 방법

토양 중 tolclofos-methyl의 인삼으로 흡수이행특성 평가

토분석대상 농약

본 연구의 포장시험에 사용된 농약의 유효 성분의 함량 및 제형은 tolclofos-methyl 50% 수화제(상표명: 리조렉스, 동방아그로(주))로, 시험 농약의 이화학적 성질은 Fig. 1, Table 1과 같다. 대상 약제의 유효성분인 tolclofos-methyl ($1,000 \text{ mg L}^{-1}$)은 Ultra scientific (USA)사의 제품을 구입하여 사용하였다.

Fig. 1. Chemical structure of tolclofos-methyl.

시험포장 토양

본 연구의 시험포장은 강원도 철원군 소재 강원도 농업기술원 인삼약초연구소의 인삼재배지 포장(tolclofos-methyl이 검출되지 않음($< 0.001 \text{ mg kg}^{-1}$)을 확인)을 임대하여 사용하였으며, 시험포장 토양의 이화학적 성질은 Table 2와 같다.

토양 중 tolclofos-methyl의 혼화·처리 및 묘삼 정식

제품 일정량을 토양에 5.0 mg kg^{-1} 수준으로 혼화·처리하여 Wagner pot (1/5000 a)에 채운 후, 1년생 묘삼(품종: 연

Table 1. Physicochemical properties of tolclofos-methyl

Formular	Mol.wt.	M.P.	$K_{ow} \log P$	Activity
$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$	301.1	70~80°C	4.56 (25°C)	Germicide

Table 2. Physicochemical properties of experimental field

pH (1:5)	OM ¹⁾ (g kg ⁻¹)	Ca	K	Mg	Na	P ₂ O ₅	NO ₃	Sand	Silt	Clay	Soil texture
		(cmol (+) kg ⁻¹)				(mg kg ⁻¹)			(%)		
6.91	22.88	5.44	0.54	0.90	0.07	120.08	5.69	55.9	38.4	5.8	SL ²⁾

¹⁾ OM: Organic Matter²⁾ SL: Sandy Loam

풍, tolclofos-methyl이 검출되지 않음(<0.001 mg kg⁻¹)을 확인)을 2013년 04월 06일~07일에 정식하였다. 묘상을 정식한 후 Wagner pot는 시험포장 토양의 일정 깊이에 묻어 배치하였다.

토양 및 인삼(뿌리 및 잎·줄기) 시료 채취

토양 시료는 인위적으로 토양에 혼화처리 한 농도를 확인하기 위해 약제처리(2013년 04월 07일) 직후 채취하였으며, 이 후 토양 중 tolclofos-methyl의 인삼에 대한 이행성 확인을 위하여 토양 및 인삼(뿌리 및 잎·줄기) 시료를 6월(1차 채취), 9월(2차 채취), 12월(3차 채취, 잎·줄기 시료 제외), 2014년 3월(4차 채취, 잎·줄기 시료 제외)에 분기별로 채취하였다.

시료 전처리 및 기기분석

토양 시료 중 tolclofos-methyl의 추출 및 정제

토양 시료 50 g에 0.2 N NH₄Cl 30 mL를 가하여 약 30분 동안 정치시킨 후, 100 mL의 acetonitrile를 가하여 1시간 동안 진탕·추출하였으며, 추출액 중 acetonitrile을 감압·여과한 후 감압·농축하였다. 이 농축잔사에 증류수 100 mL, 포화식염수 50 mL를 첨가한 뒤, *n*-hexane 50 mL로 2회 분배하고 감압·농축하였으며, *n*-hexane 10 mL로 재용해 하였다. 그 후 Florisil 1 g이 충전된 solid phase extraction (SPE) cartridge에 *n*-hexane 5 mL로 pre-washing 한 뒤, 재용해한 시료 10 mL를 가하여 유출시켜 버리고 *n*-hexane : acetone = 70 : 30 (v/v) 4 mL를 이용하여 tolclofos-methyl을 용출시켜 받았다. 용출액을 감압·농축하고 acetone 10 mL로 재용해하

여 GC-MS로 분석하였으며, 기기분석조건은 Table 3과 같다.

인삼(뿌리 및 잎·줄기) 시료 중 tolclofos-methyl의 추출 및 정제

인삼에 대한 tolclofos-methyl의 흡수·이행 여부를 확인하기 위해 지상부와 근부로 나누어 분석하였다. 인삼 뿌리 시료 20 g (NaCl 20 g 첨가), 잎·줄기 시료 10 g에 100 mL의 acetonitrile을 가하여 약 30분 동안 200 rpm으로 진탕·추출한 후, 균질기로 10,000 rpm에서 3분간 마쇄·추출하였으며, 추출액 중 acetonitrile을 감압·여과한 후 감압·농축하였다. 이 농축잔사에 증류수 100 mL, 포화식염수 50 mL를 첨가한 뒤, dichloromethane 50 mL로 3회 분배하고 감압·농축하였으며, dichloromethane 10 mL로 재용해 하였다. 그 후 Amine 1 g이 충전된 SPE cartridge에 dichloromethane 5 mL로 pre-washing 한 뒤, 재용해한 시료 10 mL를 가하여 받고 dichloromethane : methanol = 95 : 5 (v/v) 4 mL를 이용하여 tolclofos-methyl을 용출시켜 받았다. 용출액을 감압·농축하고 acetone 4 mL로 재용해하여 GC-MS로 분석하였으며, 기기분석조건은 토양 시료 중 tolclofos-methyl의 방법과 동일하다(Table 3).

토양 및 인삼(뿌리, 잎·줄기) 시료 중 tolclofos-methyl의 회수율

무처리 토양 및 인삼(뿌리, 잎·줄기) 시료에 정량한계(LOQ, Limit of Quantitation)의 10배(0.2 mg kg⁻¹) 및 50배(1.0 mg kg⁻¹) 수준으로 tolclofos-methyl 표준물질을 처리하여 균일하게 혼합한 뒤 상기의 분석과정을 행하여 회수율을

Table 3. GC-MS operation conditions for tolclofos-methyl in soil and ginseng (root, leaf-stem) samples

Instrument	GC-MS 5975C (Agilent, USA)
Column	DB-5MS (30 m × I.D. 0.25 mm, film thickness 0.25 μm)
Inlet temp.	270°C
Oven temp.	100°C (2 min. hold) → increased at 20°C min. ⁻¹ to 280°C (19 min. hold)
Detector temp.	300°C
Flow rate	1.0 mL min. ⁻¹ (He)
Injection volume	1 μL
Split ratio	Splitless mode
Mass range (<i>m/z</i>) (SIM ¹⁾ mode)	250, 265

¹⁾ SIM: Selected Ion Monitoring

구하였으며, 각 처리 수준별로 3반복 수행하였다.

국내 인삼재배지 토양 및 인삼 중 tolclofos-methyl 외 다 성분 잔류농약분석

토양 및 인삼 채취 지역 및 시료 채취

국내 주요 인삼재배지인 강원도 홍천(2 포장), 철원(3 포장), 경상북도 풍기(2 포장), 경상남도 금산(2 포장) 지역의 인삼재배지 포장에서 토양(약 5 kg) 및 인삼(4~6년근, 5~6 뿌리) 시료를 채취하였다.

토양 및 인삼 중 분석대상 성분

다성분 동시분석법으로 분석이 가능한 acetamiprid 외 245성분(GC-MS/MS: 172성분, LC-MS/MS: 74성분)을 대상으로 하였다.

시료 전처리 및 기기분석

토양 및 인삼(뿌리 및 잎·줄기) 시료 중 잔류농약을 모니터링하기 위해 AOAC (Association of Analytical Communities) 공인 다성분 동시분석법인 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) 분석 방법으로 수행하였다. 토양 및 인삼(뿌리 및 잎·줄기)시료 각 10 g을 50 mL 원심분리관에 넣고, 10 mL acetonitrile과 MgSO_4 , NaCl, Nacitrate, sodium citrate dibasic salt를 넣은 후 30초간 격렬히 진탕한 뒤 3,500 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 그 후 상등액 6 mL를 취하여 PSA (Primary secondary amine), MgSO_4 로 정제하였으며, 3,500 rpm에서 10분간 원심분리한 뒤, 0.20 μm 필터로 여과하여 GC-MS/MS, LC-MS/MS로 분석하였다(Table 4, 5).

Table 4. GC-MS/MS operation conditions for residual pesticides in soil and ginseng (root, leaf-stem) samples

Instrument	TRACE ULTRA (USA), TSQ Quantum Ultra (USA)	
Column	DB-5MS (30 mm $\times$ 0.25 mm I.D., 0.25 μm)	
Inlet temp.	250°C	
Oven temp.	80°C (2 min.) $\rightarrow$ 10°C min. ⁻¹ $\rightarrow$ 200°C $\rightarrow$ 2°C min. ⁻¹ $\rightarrow$ 220°C (4 min.) $\rightarrow$ 10°C min. ⁻¹ $\rightarrow$ 300°C (10 min.)	
Gas flow rate	1.0 mL min. ⁻¹ (He)	
Sample size	1 μL , Splitless	
MS/MS zone	Ionization	Positive
	Electron energy	70 eV
	Resolution	0.7 amu (FWHM) on Q1 and Q3
	Scan type	SRM (Selected Reaction Monitoring)
	Collision pressure	1.0 mTorr
	Cycle time	0.1 sec.

Table 5. LC-MS/MS operation conditions for residual pesticides in soil and ginseng (root, leaf-stem) samples

Instrument	Shiseido nanospace SI-2 (Japan), TSQ Quantum Ultra (USA)	
Column	Capcell core C ₁₈ (150 mm $\times$ 3 mm, 2.7 μm)	
Flow rate	0.15 mL min. ⁻¹	
Mobile phase	A : B = 0.1 % formic acid, 5 mM ammonium formate in water : 0.1 % formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol (v/v) (Gradient condition)	
Sample size	1 μL	
MS/MS zone	Ionization	ESI+
	Spray voltage:	4,000 V
	Vaporizer temp	400°C
	Ion sweep gas (N ₂)	2.0 units
	Ion transfer tube temp	350°C
	Sheath gas pressure (N ₂)	55 units
	Aux gas pressure (N ₂)	15 units
	Resolution	0.7 amu (FWHM) on Q1 and Q3
	Collision pressure	1.0 mTorr

Fig. 2. GC-MS typical TIC (total ion chromatogram) and selected ion spectrum of tolclofos-methyl in samples (soil and ginseng root, leaf-stem) (fortification level: 1.0 mg kg^{-1}) (A: TIC of tolclofos-methyl in soil samples, B: TIC of tolclofos-methyl in ginseng root samples, C: TIC of tolclofos-methyl in ginseng leaf-stem samples, D: Selected ion spectrum of tolclofos-methyl in samples (soil and ginseng root, leaf-stem))

결과 및 고찰

토양 중 tolclofos-methyl의 인삼으로 흡수이행특성 평가

Tolclofos-methyl의 표준검량선

본 연구의 토양 및 인삼(뿌리 및 잎·줄기)시료 중 tolclofos-methyl의 정량분석을 위하여 분석대상 농약의 표준물질 ($1,000 \text{ mg L}^{-1}$)을 이용하여 단계별로 희석 한 후 표준검량선을 작성하였다. 이때 분석대상의 matrix effect를 고려하여 본 시험의 분석법과 동일한 방법으로 추출한 무처리 시료와 단계별로 희석한 표준물질을 1:1로 혼합한 후 matrix matched된 표준검량선을 작성하였다. 그 결과 토양 및 인삼(뿌리 및 잎·줄기) 시료 중 tolclofos-methyl에 대한 표준품의 양과 peak 면적의 상관계수는 모두 0.99 이상의 직선성을 보여 본 분석법이 정량분석에 적합함을 확인하였다.

분석법의 정량한계 및 회수율

토양 및 인삼 뿌리, 잎·줄기 중 공시약제의 정량한계(LOQ)는 0.02 mg kg^{-1} 이었으며, 공시약제의 회수율은 토양 시료 중 83.3%~95.6%, 인삼 뿌리 시료 중 79.3%~112.5%이었으며, 인삼 잎·줄기 시료 중 74.5%~103.1%로 유효회수율 범위인 70.0%~120.0%와 분석오차 또한 10% 미만을 보여 본 연구의 분석법이 적합함을 확인하였다(Table 6). GC-MS로 분석한 tolclofos-methyl의 회수율 및 대표적 크로마토그램은 Fig. 2와 같다.

Table 6. Typical recoveries and limit of quantitation for endosulfan (total) in soil and ginseng (root, leaf-stem) samples

Matrixes	Fortification level (mg kg^{-1})	Mean $\pm$ CV (%)	LOQ (mg kg^{-1})
Soil	0.2	94.7 ± 1.4	0.02
	1.0	90.2 ± 1.4	
Ginseng root	0.2	104.4 ± 0.7	
	1.0	103.5 ± 0.9	
Ginseng leaf-stem	0.2	92.4 ± 1.3	0.02
	1.0	82.8 ± 0.5	

토양 및 인삼(뿌리 및 잎·줄기) 중 tolclofos-methyl의 잔류양상

토양에 tolclofos-methyl을 인위적으로 혼화처리한 후 바로 토양시료를 채취하여, 잔류수준을 확인하였다. 그 결과 인위적으로 처리한 수준(5.0 mg kg^{-1})의 근사값인 4.26 mg kg^{-1} 이었으며, 분기별 토양시료를 채취하여 잔류량을 산출한 결과, 2013년 6월 7일에 채취 시 1.93 mg kg^{-1} 에서 2014년 3월 7일 채취 시 0.06 mg kg^{-1} 으로 급격히 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 tolclofos-methyl이 인삼으로 흡수·이행되어 잔류량이 감소한 원인도 배제할 수 없으나, 비교적 짧은 반감기(DT_{50} : 30일)를 갖는 tolclofos-methyl의 물리화학적 성질이 크게 기인한 것으로 판단되었다(Tomlin, 2009). 인삼 뿌리에서도 2013년 6월에 채취 시 7.09 mg kg^{-1} 에서 2014

Fig. 3. Residual amounts of tolclofos-methyl from soil to ginseng (root, leaf-stem) samples.

년 3월 7일 채취 시 1.54 mg kg⁻¹으로 감소하였고, 인삼 잎·줄기의 경우에서도 2013년 6월에 채취 시 0.79 mg kg⁻¹에서 9월에 채취 시 0.69 mg kg⁻¹으로 감소하는 것을 확인하였다. Tolclofos-methyl 성분이 토양 처리 후 2013년 6월 채취한 인삼의 뿌리와 잎·줄기에서 모두 검출되는 것으로 보아 토양으로부터 흡수·이행되었음을 확인할 수 있었으며, 잔류량의 감소원인은 토양과 동일하게 tolclofos-methyl의 짧은 반감기와 더불어 인삼의 생체중량 증가 및 생육특성에 의한 것으로 판단되었다. 인삼뿌리의 경우 2013년 6월에 채취한 잔류량은 7.09 mg kg⁻¹으로 토양에 혼화처리 된 수준보다 높게 검출되었는데, 이는 인삼뿌리로 흡수·이행됨과 동시에 용해도(0.3 mg L⁻¹)가 낮고, 토양흡착계수(Koc: 2,000)가 비교적 높아 용출수 등에 의해 지하로 용탈되지 않고, 묘상에 부착 또는 흡수되어 초기 잔류량이 높게 검출된 것으로 판단된다(Shin et al., 2010; Noh et al., 2012). 지상부인 인삼 잎·줄기의 경우 토양과 표면적이 닿아있는 뿌리와 달리 체내 이행을 통하여 잔류된 tolclofos-methyl의 잔류량은 2013년 6월과 9월 모두 1.0 mg kg⁻¹ 미만이었으며, 생육 특성 상 두 번 채취하여 감소경향을 파악하였기 때문에 정확한 결론을 내리기에 어려움이 있으나, 시간이 경과함에 따라 미미하게 감소하는 경향을 나타내었다. 본 연구의 이행특성을 확인한 결과, 토양 중 tolclofos-methyl이 잔류할 경우 인삼의 생육기간 동안 인삼(뿌리, 잎·줄기)으로 이행됨을 확인하였으나, 잔류양상을 살펴보면 인삼의 수확 후에는 잔류될 우려가 매우 낮을 것으로 판단되었다(Fig. 3).

국내 주요 인삼재배지 토양 및 인삼 중 tolclofos-methyl 외 다성분 잔류농약분석

국내 주요 인삼재배에서 2013년 8월~9월에 채취한 토양·인삼(뿌리 및 잎·줄기)을 GC-MS/MS (172성분) 및 LC-MS/MS (74성분)를 이용하여 246성분의 농약을 분석하였다. 그 결과, 총 50종의 농약이 0.01~15.01 mg kg⁻¹ 수준으로 검출되었으며, 검출된 성분은 살균제 30종, 살충제 11종, 제초제 4종, 살웅애제 3종, 식물생장조절제 1종, 살선충제 1종이었다. 검출 빈도는 pyraclostrobin 성분이 10.0% (24건)로 가장 많았으며, trifloxystrobin 6.3% (15건), tebuconazole 6.3% (15건), 순이었다(총 분석시료는 9지역의 토양, 인삼 뿌리, 잎·줄기로 27건이었음). 채취된 시료 중 공통적으로 가장 높은 검출빈도를 보인 pyraclostrobin은 인삼재배 중 발생하는 점무늬병, 잣빛곰팡이병 등의 방제를 위해 사용되는 주된 농약 성분이다(Korea Crop Protection Association, 2013). 침투이행성이 높은 농약이기 때문에 공통적으로 높은 빈도로 검출된 것으로 판단되나, 잔류량이 낮고, 반감기(DT₅₀: 32일)가 짧은 약제의 특성상 토양환경 중 분해소실 가능성이 높아 위해가능성은 낮을 것이라 판단되었다(Tomlin, 2009).

본 연구의 대상 농약인 tolclofos-methyl의 경우 국내 주요 인삼재배지역에서 채취된 시료 중 인삼 뿌리에서 0.01~0.05 mg kg⁻¹ 수준으로 상당히 낮은 잔류량과 검출빈도(4건, 6.6%)를 보였으며, 인삼 잎·줄기와 인삼재배지 토양 시료에서는 전혀 검출되지 않았다. 이는 2012년도부터 인삼에 대한 tolclofos-methyl 사용이 금지된 조치로 인하여

2013년 인삼과 인삼재배환경에서 이전 대비 상당히 낮은 검출 결과를 보이는 것으로 판단된다(Korea Crop Protection Association, 2013).

인삼재배지 토양 중 검출된 농약성분 및 잔류량

국내 주요 인삼재배지에서 채취한 토양 시료(9건)를 다성분 분석한 결과, pyraclostrobin이 가장 빈번하게 검출되었으며, clothianidin, tebuconazole 성분 등이 검출되었다. 본 연구의 대상 농약인 tolclofos-methyl 농약은 검출되지 않았다. 가장 높은 검출빈도를 보인 pyraclostrobin과 clothianidin의 평균 잔류량은 각각 0.05 mg kg^{-1} , 0.04 mg kg^{-1} 으로 검출빈도에 비해 잔류량은 높지 않은 수준이었다. 검출된 농약 중 thifluzamide의 평균 잔류량은 0.34 mg kg^{-1} 으로 가장 높았

으며, 그 다음으로 carbendazim이 0.17 mg kg^{-1} , buprofezin이 0.09 mg kg^{-1} 으로 높은 잔류량을 보였다(Fig. 4).

인삼 뿌리 중 검출된 농약성분 및 잔류량

국내 주요 인삼재배지에서 채취한 인삼 뿌리 시료(9건)를 다성분 분석한 결과 pyraclostrobin이 가장 빈번하게 검출되었으며, tebuconazole, dimethomorph 성분 등이 검출되었다. 본 연구의 대상 농약인 tolclofos-methyl 농약은 $0.01 \sim 0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ 수준으로 검출되어 상당히 낮은 잔류량과 검출빈도(4건)를 보였다. 가장 높은 검출빈도를 보인 pyraclostrobin과 tebuconazole의 평균 잔류량은 각각 0.04 mg kg^{-1} , 0.05 mg kg^{-1} 으로 검출빈도에 비해 잔류량은 높지 않은 수준이었다. 검출된 농약 중 thifluzamide의 평균 잔류량은

Fig. 4. Detection of pesticides and average concentration of pesticides in cultivation soil samples.

0.33 mg kg⁻¹으로 가장 높았으며, 그 다음으로 boscalid가 0.28 mg kg⁻¹, cyprodinil이 0.19 mg kg⁻¹으로 높은 잔류량을 보였다. 인삼 뿌리 중 잔류허용기준을 초과한 성분으로 4,4-DDT, chlorpyrifos, boscalid가 검출되었으며, 인삼에 잔류허용기준이 등록되어 있지 않은 성분으로 bitertanol, etofenprox, paclobutrazol, ferimzone, isoprocarb이 검출되었다. Bitertanol, etofenprox, paclobutrazol 성분은 각각 살균제, 살충제, 식물생장조절제로서 인삼의 잎·줄기에서도 동시에 검출되는 것으로 보아 잎·줄기에 살포된 농약이 인삼 뿌리에 영향을 미친 것으로 판단되었다(Park et al., 2005; Shin et al., 2005; Kim et al., 2008). 또한 ferimzone, isoprocarb성분은 벼 재배 중 도열병 및 멸구 등의 병해충을 방제하는 농약으로서 인삼재배지 토양 중 두 성분은 검출되지 않았으나, 인삼재배지로 사용되기 전 논으로 사용되었던 전력으로 보아 이와 밀접한 영향이 있을 것으로 판단되

었다(Fig. 5).

인삼 잎·줄기 중 검출된 농약성분 및 잔류량

국내 주요 인삼재배지에서 채취한 인삼 잎·줄기 시료(9건)를 다성분 분석한 결과 pyraclostrobin과 trifloxystrobin이 가장 빈번하게 검출되었으며, pyrimethanil, aldicarb 성분 등이 검출되었다. 본 연구의 대상 농약인 tolclofos-methyl 농약은 검출되지 않았다. 가장 높은 검출빈도를 보인 pyraclostrobin과 trifloxystrobin의 평균 잔류량은 각각 1.10 mg kg⁻¹, 0.47 mg kg⁻¹으로 검출빈도에 비해 잔류량은 높지 않은 수준이었다. 검출된 농약 중 boscalid의 평균 잔류량은 7.56 mg kg⁻¹으로 가장 높았으며, 그 다음으로 carbendazim이 2.04 mg kg⁻¹, buprofezin이 1.26 mg kg⁻¹으로 높은 잔류량을 보였다(Fig. 6).

Fig. 5. Detection of pesticides and average concentration of pesticides in ginseng root samples.

Fig. 6. Detection of pesticides and average concentration of pesticides in ginseng leaf/stem samples.

결론

Tolclofos-methyl은 인삼의 모잘록병을 방제하기 위하여 파종 직전에 종자 분의 처리하는 약제로 사용되어 왔으나, 국립농산물품질관리원에서 실시하는 농산물에 대한 안전성 평가에서 인삼에 대하여 부적합 농약 또는 검출빈도가 높은 농약으로 지목되었다(NAQS, 2010; 2011; 2012). 또한 인삼 재배지 토양 및 인삼 중 잔류농약분석 자료는 제한적이나, 2011년, 2012년 국립농업과학원 및 민간기업 미공개 자료에서는 tolclofos-methyl 성분이 0.02~0.96 mg kg⁻¹의 범위에서 검출빈도가 상당히 높다고 보고하였다.

이에 본 연구에서 tolclofos-methyl의 잔류양상을 이해하기 위하여 토양 중 인삼(뿌리, 잎·줄기)으로 tolclofos-methyl의 흡수·이행특성을 확인한 결과, 토양 중 tolclofos-methyl이 잔류할 경우 인삼의 생육기간 동안 인삼(뿌리, 잎·줄기)으로 이행됨을 확인하였다. 그러나 잔류양상을 살펴보면 토양과 인삼(뿌리, 잎·줄기) 중의 tolclofos-methyl 잔류량이 지속적으로 감소되어 인삼의 수확 후에는 잔류될 우려가 매우 낮을 것으로 판단되었다. 또한 인삼에 대하여

tolclofos-methyl 농약이 사용 금지된 이후인 2013년에 국내 주요 인삼재배지인 홍천, 철원, 풍기, 금산 지역의 토양 및 인삼(뿌리, 잎·줄기)을 채취하여 다성분 분석방법으로 분석함으로써, 잔류현황을 파악한 결과, 낮은 잔류량과 검출 빈도를 확인 할 수 있었다. 본 연구결과를 통하여 추후 인삼재배지 토양 및 인삼(뿌리, 잎·줄기)에 대하여 tolclofos-methyl의 잔류농약 안전성 우려가 해소될 수 있을 것이며, 이 약제에 대한 안전성 문제는 추후에도 제한적일 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 연구사업(과제번호: PJ00921905)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 깊이 감사드립니다.

Literature cited

Cho, D. H. and Y. H. Yu (2005) Effect of Fludioxonil, Flutolanil, and Thifluzamide on Suppression of Damping-

- off Caused by *Rhizoctonia solani* on *Panax ginseng*. Journal of Ginseng Research 29(4):185-191.
- Harris, C. R. (1972) factors influencing the effects of soil applied insecticides. Ann Rev. Entomol. 17:177-198.
- Im, M. H., K. I. Kwon, K. S. Park, D. M. Choi, M. I. chang, J. Y. Jenog, K. J. Lee, W. K. Yun, M. K. Hong and G. J. Woo (2006) Study on Reduction Factors of Residual Pesticides in Processing of Ginseng (I). Korean Journal of Pesticide Science 10(1):22-27.
- Kim, H. J., S. S. Cheong, D. W. Kim, J. S. Park, J. Ryu, Y. S. Bea and S. J. Yoo (2008) Investigation into Disease and Pest Incidence of *Panax ginseng* in Jeonbuk Province. Korean medical Crop Science 16(1):33-38.
- Korea Crop Protection Association (2013) 2013 Guideline of Pesticides Use. Korea Crop Protection Association.
- Lee, J. Y., H. H. Noh, K. H. Lee, H. K. Park, J. H. Oh, M. H. Im, C. H. Kwon, J. K. Lee, H. D. Woo, K. S. Kwon and K. S. Kyung (2012) Processing factors of azoxystrobin in processed ginseng products. Korean Journal of Pesticide Science 16(3):222-229.
- National Agricultural Products Quality Management Service (2010) Safety research and analysis.
- National Agricultural Products Quality Management Service (2011) Safety research and analysis.
- National Agricultural Products Quality Management Service (2012) Safety research and analysis.
- Noh, H. H., J. Y. Lee, S. H. Park, K. H. Lee, H. K. Park, J. H. Oh, M. H. Im, C. H. Kwon, J. K. Lee, H. D. Woo, K. S. Kwon and K. S. Kyung (2012) Residual characteristics of tolclofos-methyl treated by seed dressing in ginseng. Korean Journal of Pesticide Science 16(3):217-221.
- Park, B. J., J. H. Choi, B. M. Lee, G. J. Im, C. S. Kim and K. H. Park, (1998) Decomposition rate of iprobenfos, isoprothiolane, and diazinon by some environmental factors in aqueous systems. Korean Journal of Pesticide Science 2(2):39-44.
- Park, M. K. and J. H. Kim (2005) Multi-analysis of the Organochlorine Pesticides in Ginseng at Gyeongbuk, Korea. Korean Journal of environmental Agriculture. 14(2): 193-199.
- Shin, K. S., Y. H. Jeon, H. Y. Kim, J. I. Hwang, S. M. Lee, J. H. Shin and J. E. Kim (2010) Degradation of Fungicide Tolclofos-methyl by Chemical Treatment. Korean Journal of environmental Agriculture. 29(4):396-401.
- Shin, Y. M., Y. U. Son, S. H. Lee, J. Y. Jeong, Y. J. Won, C. H. Lee, W. S. Kim, K. R. Chae and M. K. Hong (2005) Studies on the development of removal technique of residual pesticides in ginseng concentration. Korean Journal of Pesticide Science 9(1):41-50.
- Tomlin, C. D. S (2009) The Pesticide Manual (15th). British Crop Production Council, UK. p. 676.

토양 중 잔류된 Tolclofos-methyl의 인삼(*Panax ginseng* C. A. Meyer)에 대한 이행 및 잔류 특성

김지윤 · 김해나 · Manoharan Saravanan · 허성진¹ · 정햇님² · 김장익³ · 김권래⁴ · 허장현*

강원대학교 농업생명과학대학 바이오자원환경학과, ¹친환경농산물안전성센터, ²강원도 농업기술원,

³경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부, ⁴경남과학기술대학교 농학한약자원학부

요 약 본 연구는 tolclofos-methyl의 잔류양상을 이해하기 위하여 토양 및 인삼(뿌리, 잎·줄기)으로 tolclofos-methyl의 흡수·이행특성을 평가하고자 하였으며, 인삼에 대하여 tolclofos-methyl 농약이 사용 금지된 이후인 2013년에 국내 주요 인삼재배지인 홍천, 철원, 풍기, 금산 지역의 토양 및 인삼(뿌리, 잎·줄기)을 채취하여 다성분 분석방법으로 분석함으로써 잔류현황을 파악하여 tolclofos-methyl의 안전관리에 기여하고자 하였다. 인삼재배지 토양 중 tolclofos-methyl의 인삼(뿌리, 잎·줄기)으로의 흡수이행특성을 평가하기 위하여 tolclofos-methyl 50% 수화제 일정량을 5.0 mg kg⁻¹ 수준으로 토양에 혼화 처리하였다. 혼화처리한 토양을 Wagner pot에 채운 뒤 묘상을 정식하였으며 흡수·이행특성을 파악하기 위해 분기별(2013년 4월, 6월, 9월, 12월, 2014년 3월)로 토양 및 인삼(뿌리, 잎·줄기)을 채취하여 GC/MS로 분석하였다. 분석시료 중 tolclofos-methyl의 정량한계(LOQ, Limit of Quantitation)는 0.02 mg kg⁻¹ 이었고, 회수율은 LOQ의 10배 및 50배 수준으로 3반복 수행하였으며, 70.0 %~120.0 %의 유효회수율 범위를 만족하였다. 토양 중 tolclofos-methyl의 잔류량은 2013년 4월 채취 시 4.26 mg kg⁻¹이었으며, 2014년 3월 채취 시 0.06 mg kg⁻¹으로 크게 감소하였다. 인삼 뿌리의 경우 tolclofos-methyl의 잔류량은 2013년 6월 채취 시 7.09 mg kg⁻¹에서 2014년 3월 채취 시 1.54 mg kg⁻¹으로 감소하였으며, 인삼 잎·줄기 또한 2013년 6월 채취 시 0.79 mg kg⁻¹에서 2013년 9월 채취 시 0.69 mg kg⁻¹으로 감소하였다. 인삼 재배지 토양 및 인삼 중 잔류농약 모니터링을 위하여 홍천, 철원, 풍기, 금산 지역에서 2013년 8월~9월에 채취한 토양 및 인삼(뿌리, 잎·줄기)을 다성분 분석법으로 분석하였다. 채취한 시료(뿌리, 잎·줄기)를 분석한 결과, pyraclostrobin, trifloxystrobin 등 총 50종의 농약이 0.01~15.01 mg kg⁻¹ 수준으로 검출되었다. 검출 빈도는 pyraclostrobin 성분이 10.0% (24건)로 가장 많았으며, trifloxystrobin 6.3% (15건), tebuconazole 6.3% (15건) 순이었다. Tolclofos-methyl의 경우 인삼 뿌리에서 0.01~0.05 mg kg⁻¹수준으로 검출(4건, 6.6%)되어 잔류허용기준 미만으로 검출되었다. 본 연구로 이행특성을 확인한 결과, 토양 중 tolclofos-methyl이 잔류할 경우 인삼의 생육기간 동안 인삼(뿌리, 잎·줄기)으로 이행됨을 확인하였으나, 잔류양상을 살펴보면 인삼의 수확 시기에는 잔류될 우려가 매우 낮을 것으로 판단되었다. 또한 국내 주요 인삼재배지역(홍천, 철원, 풍기, 금산)의 인삼 재배지 토양 및 인삼(뿌리, 잎·줄기) 중 tolclofos-methyl의 잔류현황을 파악한 결과 낮은 잔류량과 검출 빈도를 확인할 수 있었다. 특히 토양과 인삼 지상부(잎·줄기)에서는 전혀 검출되지 않았다. 본 연구결과를 통하여 인삼재배지 토양 및 인삼(뿌리, 잎·줄기)에 대하여 tolclofos-methyl의 잔류농약 안전성에 대한 문제가 지속적으로 개선될 것이며, 이에 대한 안전성은 확보될 수 있을 것으로 판단된다.

색인어 농약, tolclofos-methyl, 인삼, 이행성