

Propineb의 安全使用 基準 設定을 위한 殘留分析

崔 源 錫* · 梁 在 義** · 韓 大 成**

Residue Analysis to Establish an Index for the Safety Use of Propineb

Won-Seog Choi, Jae-Eui Yang, and Dae-Sung Han

Summary

Residue of Propineb in Sesame(*Sesamum indicum* L.) seed was determined to establish an index for the safety use of Propineb to Sesame. Evaluation was made on residual concentration of Propineb in Sesame seed as a function of application frequency and date when the mixed formulations of Propineb(56%), protectant fungicide, and Oxadixyl(8%), contact fungicide, were sprayed into Sesame leaves. Level of Propineb treatment was 0.028g/m² with various combinations of application time from three to sixty days before harvest. Results are summarized as followings.

1. Recovery percentages of Propineb from Sesame seed were ranged from 84 to 96, and the minimum detectable limit of Propineb with the method employed in this experiment was 0.03mg/kg.
2. Residues of Propineb in Sesame seed were in the ranges of 0.14 to 1.38mg/kg, varying with frequency and date of Propineb application.
3. Residues of Propineb increased as increasing application frequency of Propineb or as being application date closer to harvest time.
4. Residue of Propineb in Sesame seed was decreased with time, showing to be fitted to the first-order kinetics.
5. Residues of Propineb in Sesame seen were, irrespectively of treatments, lower than 2mg/kg, the Maximum Residue Limit(MRL) established by FAO/WHO.
6. Half-life of Propineb determined in this experiment was ranged from 12 to 16 days.

* 江原大學校 大學院 農化學科

** 江原大學校 農化學科

序 論

農藥의 使用은 食糧 生産을 위해서 불가피한 것이나 作物 또는 土壤에의 殘留問題가 심각하게 대두되고 있다. 有機黃殺菌劑(Organo sulfur fungicide)는 Dithiocarbamic acid系 化合物과 Ethylenbisdithiocarbamate系 化合物의 殺菌作用이 밝혀진 이후 현재 15종 이상의 有機黃殺菌劑가 개발되어 사용되고 있다.¹⁾ 그 중 Propineb는 1963년에 독일의 Bayer社에서 개발한 藥劑로서 Zinc propylene bisdithiocarbamate가 主成分으로 되어 있고, 토마토의 잎곰팡이병과 점무늬병, 양파의 잿빛곰팡이병, 수박의 炭疽病, 밀감의 수지병, 오이의 노균병과 炭疽病, 그리고 감자의 疫病등에 사용되고 있으며, 특히 긴 殘留性을 가진 곰팡이의 保護殺菌劑로서 作用을 하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

그러나 우리나라의 경우 Propineb 살균제는 사용되어 왔으나 이 살균제의 참깨에 대한 最大 殘留許容量(Maximum Residue Limit : MRL)과 安全使用基準이 설정되어 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 保護殺菌劑인 Propineb(56%)와 直接殺菌劑인 Oxadixyl(8%)의 混合劑를 참깨에 施用하였을 때, 施用量, 施用頻度, 施用時期에 따라 참깨시료중에 잔류하는 Propineb의 殘留量과 半減

期를 測定하여 이 藥劑의 安全 使用基準의 設定에 기초적 자료를 제공함을 目的으로 수행하였다.

材料 및 方法

1. 供試 試料 및 作物 栽培

供試作物인 광산참깨 (*Sesamum indicum* L.)¹⁾를 壇壤土(春川市 牛頭洞 소재, 江原道 農村 振興院 포장)에 파종하고, 2주후에 참깨를 처리구당 80주씩 선별하여 12개 처리구로 재배하였다. 각 처리구의 면적은 1.8m²였다.

Propineb-Oxadixyl 混合劑中 Propineb는 각 처리구당 Active Ingredient(a. i.)로 0.028g/m²의 수준으로 <표 1>과 같이 처리하였으며, 참깨는 파종 후 3개월 후에 수확하였다. 수확한 참깨시료는 陰乾한 후 Propineb의 잔류량 분석 시료로 사용하였다. 시료는 분석 할때까지 냉동고(-17℃)에 보관하였다.

2. 참깨 증식중 Propineb의 殘留量 分析

Propineb의 殘留量은 Dithiocarbamate의 分析法에 준하여 分析했다.²⁾

分析裝置의 구성은 주입관을 가지고 있는 환

Table 1. Number of application, application date and amount of Propineb applied.

Treatment I. D.	Number of application	Application date*	Amount of Propineb applied(g/m ²)**
1	Control		
2	2	6/19, 7/5	0.056
3	3	6/19, 7/5, 7/20	0.084
4	3	6/19, 7/5, 8/5	0.084
5	3	6/19, 7/5, 8/12	0.084
6	3	6/19, 7/5, 8/16	0.084
7	4	6/19, 7/5, 7/20, 8/5	0.112
8	4	6/19, 7/5, 7/20, 8/12	0.112
9	4	6/19, 7/5, 7/20, 8/16	0.112
10	5	6/19, 7/5, 7/20, 8/5, 8/12	0.140
11	5	6/19, 7/5, 7/20, 8/5, 8/12, 8/16	0.140
12	6	6/19, 7/5, 7/20, 8/5, 8/12, 8/16	0.168

* Sesame plant was harvested on August 19, 1991. Dates of 6/19, 7/5, 7/20, 8/5, 8/12 and 8/16 were equivalent to 60, 45, 30, 15, 7 and 3 days before harvest, respectively. Sesame was planted on May 11, 1991.

** Level of each application was equivalent to 0.028g Propineb/m² soil.

류 플라스크, 냉각기 및 H₂S와 CS₂을 포집하는 흡수관등으로 구성되어 있다. 제1흡수관에 NaOH(6.5%) 15ml를, 그리고 제2흡수관에 발색시약 15ml를 가한 다음 참깨시료 100g을 함유하고 있는 환류 플라스크를 냉각기와 연결시켰다. 제2흡수관의 발색시약은 diethanol amine 100g을 ethanol 1L로 희석한 후 cupric acetate 50mg과 혼합한것을 사용하였다.^{5,6,8)} 연결부분을 teflon tape로 봉한 후 주입관(Inlet tube)을 통하여 SnCl₂ · 2H₂O 4g과 증류수 100ml를 가하고 여기에 다시 6M-HCl 200ml를 가하였다. 그리고 감압기로 감압하면서 45분간 가열하였다.

분해가 끝난 다음 CS₂에 의하여 變色된 발색시약 15ml를 용량 플라스크(25ml)에 옮기고, 10ml의 ethanol로 발색시약이 담겨있던 제2흡수관을 씻어 내렸다. 이 시료중에 포집된 CS₂의 함량은 UV-Vis spectrophotometer(Shimadzu-240)를 사용하여 435nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다. 검량선은 CS₂ 표준용액을 사용하여 작성했으며, 시료중 측정된 CS₂ 농도에 환산계수 1.91을 곱하여 참깨시료중의 propineb 잔류량을 정량하였다.

Propineb의 回收率 實驗은 韓國農藥(株)에서 구입한 Propineb 표준물질(95%)을 1N EDTA 용액에 용해하여 조제한 0.1mg/L 그리고 0.4mg/L 용액에 대해 위의 分析方法에 따라 回收率을 구하

였다.

結果 및 考察

1. Propineb의 回收率

참깨에 處理한 Propineb의 두 처리농도(0.1, 0.4mg/kg)에서의 回收率은 84~96% 범위였으며, Propineb의 最小 檢出 限界值(Minimum Detectable Limit : MDL)은 식(1)에 의해서 계산하였을 때 0.03mg/kg이었다.

$$MDL = A(\mu\text{g/ml}) \times F \times \frac{V}{W} \dots\dots(1)$$

- A : 분광광도법에 의한 최소검출농도
- F : 환산계수 1.91
- V : 시료용액의 최종 부피
- W : 시료무게

2. 참깨시료 중 Propineb의 잔류량

참깨 시료중에 殘留하는 Propineb의 잔류량은 식(1)에 의하여 구했고 그 결과는 <표 2>와 같다.

<표 2>에서 보는 바와 같이 참깨시료중의 Propineb의 잔류량은 수확 전 처리기간과 처리량에 비례하여 증가하였으며 또 처리횟수가 많을수록,

Table 2. Residues of Propineb in sesame seed as influenced by application frequency, date, and treatment levels.

Treatment I. D.	Treatment level mg/kg	Number of application	Application date*	propineb residue [#] (Mean) mg/kg
1	-	-	-	0.12
2	0.54	2	45	0.14
3	0.81	3	30	0.21
4	0.81	3	15	0.25
5	0.81	3	7	0.55
6	0.81	3	3	0.64
7	1.08	4	15	0.27
8	1.08	4	7	0.36
9	1.08	4	3	0.57
10	1.35	5	7	0.40
11	1.35	5	3	0.91
12	1.62	6	3	1.38

* Days before harvest.

Propineb residues were averaged over 3 replications.

그리고 처리일수가 수확기에 가까울수록 증가하는 경향이였다. 이는 Vogeler⁹⁾가 수행한 사과와 포도에서의 Propineb 잔류량 시험결과와 비슷한 경향이였다. 본 실험에서 얻은 Propineb의 잔류량은 0.12 ~ 1.38mg/kg의 범위였으며, 이 값은 FAO/WHO에서 지정한 油菜의 最大 殘留 許容量(Maximum Residue Limit : MRL, 2mg/kg)에 비해 낮았다. 가장높은 잔류농도를 보여준 것은 Propineb를 6회처리하고, 수확전 3일에 처리한 경우(처리구 12번) 잔류량이 1.38mg/kg 수준이였다(표 2).

또한 (그림 1)에서와 같이 참깨시료 중에 잔류하는 Propineb의 殘留量은 처리횟수와 유의성 있는 相關關係($r=0.97^{***}$, $p<0.01$)를 보였으며, 처리횟수가 많을수록 증가함을 알 수 있었다.

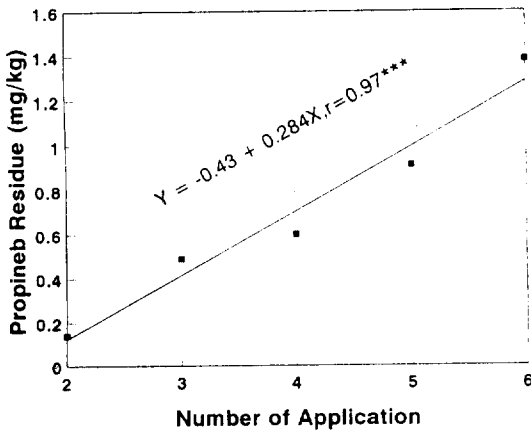
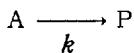


Figure 1. Relationship between Propineb residue in sesame seed and application frequency. (***) indicates the significance level at $p<0.01$.

3. Propineb의 잔류량과 시간과의 관계

Propineb의 施用量에 따른 Propineb의 殘留量과 처리시간과의 관계를 알아보기 위하여 First-Order Kinetics 公式⁴⁾를 적용시켰다.



여기서 A는 반응물을 의미하고, P는 생성물을 의미한다.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \dots\dots\dots(2)$$

(k : rate constant)

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k \cdot t \dots\dots\dots(3)$$

[A]_t : 시간이 t 만큼 경과 했을때 Propineb의 농도.

[A]₀ : 최초의 Propineb의 농도.

식(3)의 $\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)$ 을 시간에 대해서 圖示할 때 기울기가 -k인 直線이 되고, 회귀계수(r)가 유의성이 있을때 Propineb의 殘留性은 First-Order Kinetics를 따른다고 판정했다.

(그림 2)는 Propineb의 반응곡선으로, Propineb를 4회 처리하였을때 처리시간과 참깨中 Propineb의 殘留量 사이에는 유의성 있는 相關關係($P<0.05$)가 있음을 알 수 있었다. 참깨중의 Propineb 殘留量은 First-Order Kinetics를 따르고, 잔류량은 사용한 Propineb의 농도에 비례하여 시간이 경과할수록 감소함을 알 수 있었다.

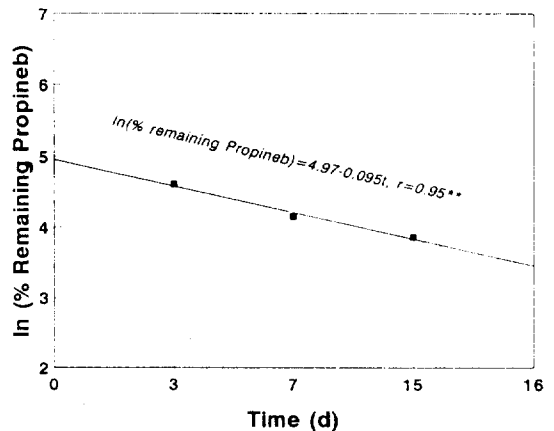


Figure 2. Rate curve of the Propineb residues in the sesame seed in case of that Propineb was applied to Sesame for four times. (** indicates the significance level at $p<0.05$).

4. Propineb의 반감기

초기농도가 반으로 줄어드는 半減期($t_{1/2}$)는 공식(3)에 $[A]_t = 1/2[A]_0$ 를 대입하여 공식(4)에 의해 구하였다.

$$t_{1/2} = 0.693/k \dots\dots\dots(4)$$

(표 3)는 Propineb를 3회, 4회 처리하였을때 시간에 따라 殘留되는 Propineb의 양을 나타내는 것으로써 3회의 경우에는 $\ln(\% \text{ Propineb remaining}) = 4.640 - 0.043t$ ($r = -0.918^*$), 4회의 경우에

는 $\ln(\% \text{ Propineb remaining}) = 4.696 - 0.059t$ ($r = -0.949^*$)의 유의성있는 관계를 보여주고 있다.

Propineb의 반감기($t_{1/2}$)는 처리횟수에 따라 다소의 차이는 있었으나 12~16일이었다.

Table 3. Half-life of Propineb residue in the Sesame seed when this fungicide was applied three and four times to Sesame leaves.

Treatment I. D. *	Application days **	$\ln(\% \text{ Propineb remaining})$	Half-life (days)
9	3	4.61	16.1
8	7	4.15	
7	10	3.86	
6	3	4.61	11.7
5	7	4.45	
4	15	3.67	
3	30	3.49	

* Refer to Table 2 for the treatment I. D.

** Final application days before harvest.

〈표 4〉는 몇가지 Dithiocarbamate계 살균제의 반감기에 관한 자료를 보여주고 있는데, 반감기는 작물의 종류, 실험방법, 처리횟수, 보고자등에 따라 다소 차이가 있었으나 대개의 경우 30일 미만이었

다. 이를 토대로 볼때 본 실험의 반감기 결과는 보고된 범위에 속했으며 Propineb를 함께 사용했을 시 이 살균제의 장기적 잔류성의 문제는 없는 것으로 판단된다.

Table 4. Half-life of the selected Dithiocarbamate fungicides reported previously in the literatures.

Fungicide	Crop	Half-life days	Reference
Maneb	Bean	9	Newsome et al. ⁷⁾
Maneb	Tomato	5	Newsome et al. ⁷⁾
Maneb	Cabbage	6	Yip et al. ¹¹⁾
Maneb	Lettuce	6	Yip et al. ¹¹⁾
Propineb	Grape	30	Vogeler ⁹⁾
Propineb	Apple	21	Vogeler ⁹⁾
Propineb	Sesame	12~16	This experiment

실제로 농가에서 農藥을 施用하는 횟수는 6회 미만임을 감안할때 Propineb의 殘留量과 반감기는 본 연구에서 보고되는 수준보다 낮을 것으로 판단된다. 그러나 우리나라의 경우 이 Propineb의 최대잔류 허용량(MRL)이 설정되어 있지 않으므로, 본 실험 결과를 통하여 이 農藥에 대한 사용 안전성을 확인할 수는 없었으나 본 연구의 결과는 Propineb의 안전사용 기준설정에 기초자료가 될 것으로 기대되며 藥害, 毒性, 다양한 環境要件에 따른 殘留性, 연속사용시 殘留性등에 관한 계속적인 研究가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

摘 要

이 실험은 함께에 대한 Propineb의 安全使用基準을 설정하기 위하여 保護 殺菌劑인 Propineb(56%)와 直接 殺菌劑인 Oxadixyl(8%)의 混合劑를 경엽 살포하였을때, 그 施用量과 施用時間에 따라 함께시료중에 殘留하는 Propineb의 殘留量을 측정하였다. 공시농약의 처리는 수확전 3, 7, 15, 30, 45, 60일에 하였으며 Propineb는 각 처리구당 0.028g/m²의 수준으로 施用하였다. 본 실험에서 얻

은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 참깨 중 Propineb의 回收率은 84-96%이었으며, 最少 檢出 限界는 0.03mg/kg이었다.
2. 처리횟수 및 처리기간에 따른 참깨 시료중의 Propineb 殘留量은 0.14~1.38mg/kg 범위였다.
3. Propineb의 殘留量은 처리 횟수가 많을수록, 또 처리 일수가 수확일에 가까울수록 많은 경향을 보여주었다.
4. 참깨시료중에 Propineb의 잔류량은 시간이 경과함에 따라 감소했으며 이는 First-Order Kinetics에 따랐다.
5. 참깨시료중 Propineb의 잔류량은 6회 사용, 수확 3일전에 처리하였을 경우에 1.38mg/kg이었으며, 이는 FAO/WHO에서 설정한 最大 殘留 許容量인 2mg/kg보다 낮았다.
6. 본 실험에서 측정한 Propineb의 半減期는 12~16일이었다.

引 用 文 獻

1. 梁桓承, 李斗珩, 李升燦(1990): 三訂 新農藥, 鄉文社, p.142-143
2. 李海根, 柳弘一, 全盛煥(1991): 農藥殘留 分析法, 東和技術, p.107-114
3. 趙載英, 金基駿, 金榮鎮 (1983): 作物學 概要, 鄉文社, p.151-161
4. Atkins, P. W. (1982): *Physical Chemistry*. Freeman, p. 924-929

5. Lowen, W. K. (1951): Determination of dithiocarbamate residues on food crops, *Analytical Chemistry*, 23:1846-1850
6. Lowen, W. K., and H. L. Pease, Dithiocarbamates (1964): In Zweig, G. (ed.) *Analytical methods for pesticides, plant growth regulators and food additives*. Academic Press, 69-77
7. Newsome, W. H., J. B. Shields, and D. C. Ville-neuve (1975): Residues of maneb ethylenethiourea monosulfide, ethylenethiourea, and ethylenediamine on beans and tomatoes field treated with maneb, *J. Agric, Food Chem.* 23:756-758
8. Pease, H. L. (1957): Determination of dithiocarbamate fungicide residues, *J. AOAC*. 40:1113-1118
9. Vogeler, K. (1977): Distribution and metabolism of propineb in apples and grapes, and of its degradation products propylene thiourea and ethylene thiourea in apples, *Pflanzenschutznachrichten*. 30:72-97
10. Worthing, C. R. (1979): *The Pesticide Manual*. The British Crop Protection Council, p. 715
11. Yip, Gt., J. H. Onley, and S. F. Howard (1971): Residues of maneb and ethylene thiourea on field-sprayed lettuce and kale, *J. AOAC*. 54: 1373-1375