

들깻잎의 재배 및 저장기간중 Procymidone 및 Bifenthrin의 잔류량변화

고광용* · 이용재 · 원동준 · 박혜진 · 이규승

충남대학교 농업생명과학대학 농화학과

(2002년 11월 22일 접수, 2003년 1월 28일 수리)

Residual Pattern of Procymidone and Bifenthrin in Perilla Leaf During the Period of Cultivation and Storage

Kwang-Yong Ko, Yong-Jae Lee, Dong-Jun Won, Hye-Jin Park and Kyu-Seung Lee* (Dept. of Agriculture Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

ABSTRACT : In order to know residual pattern of pesticides and to predict degradation period until below MRL, we experimented with procymidone and bifenthrin for perilla leaf which were the most detected pesticides by NAQS (National Agriculture-product Quality management Service) survey. In this experiment, we sprayed those pesticides 10 days before harvest and analyzed 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10 day samples to establish logical equation and to calculate DT₅₀. Also degradation patterns of those samples were compared during storage at 4°C and 20°C. During cultivating period, procymidone residue amount was changed from 79.52 mg/kg (0 day) to 4.2 mg/kg, DT₅₀ was 2.65 days by logical-equation, and bifenthrin residue amount was changed from 5.03 mg/kg (0 day) to 0.17 mg/kg, DT₅₀ was 2.24 days. During storage period, DT₅₀ of procymidone and bifenthrin at 4°C was 12.23 days and 10.57 days, and at 20°C was 6.32 days and 8.2 days, respectively.

Key words: procymidone, bifenthrin, biological half-life, pre-harvest interval.

서 론

우리나라의 농업특성상 소면적 재배작물이 많고 이를 소면적 재배작물에 대해서는 농약안전사용기준이 마련되지 않았던 관계로 농약잔류 허용기준은 유사작물중 최저 농약잔류 허용기준이 제정된 작물에 적용함으로서 이를 소면적 재배작물의 유통중 잔류량 평가에서 부적합 농산물의 비중이 매우 높은 것으로 나타나고 있다. 국립농산물 품질관리원 조사결과에 따르면 출하전 농산물의 경우 1999년에는 조사시료 28,681 점 중 473점, 2000년에는 42,728점중 525건이 잔류 허용치 이상이며 부적합 시료 중 들깻잎이 가장 높은 비율을 차지하는 것으로 나타나 있다^{1,2)}.

소면적 재배작물에 사용되는 농약은 그 수효가 적어 시장성이 적은 관계로 농약회사들이 적용농약 개발을 기피하고 있어서 농촌진흥청의 직권시험으로 2000년 현재 10작물 22품목의 안전사용기준이 설정되었다³⁾. 이에 따라 현행 들깻잎에

서의 procymidone과 bifenthrin의 MRL은 각 5.0, 0.5 mg/kg이며 안전사용기준은 모두 수확전 5일로 등록되어 있지만^{5,7)} 현행 작물에 대한 농약 잔류성 시험은 최종 살포 후 작물체 내에서 분해되어 감소되는 경향을 파악하여 반감기를 산출하지 않고 수확일을 기준으로 하여 수확전 살포일수에 따른 잔류량만을 조사하고 있다. 즉 살포후의 경시적인 잔류량을 감안하지 않은 상태로 수확일에서의 잔류량만으로 농약등록의 기초자료로 활용하기 때문에 생산기간중의 잔류량 변화를 예측하기에는 부족한 감이 있다. 따라서 이러한 문제점을 보완하고자 실제 재배기간 및 저장기간중의 잔류량 변화조사를 통한 합리적인 회귀식과 반감기 산출로 잔류량의 변화를 예측하고 이를 통한 실제 출하 전 검사시점인 수확전 10일에서의 잔류량으로 출하시점까지의 잔류량 감소를 예측하는 것이 필요하다고 볼 수 있다.

따라서 본 실험에서는 대표적인 소면적 재배작물인 들깻잎 중 잔류농약 검출빈도가 높은 procymidone과 bifenthrin을 수확전 10일전에 일괄적으로 처리하고 생산기간과 저장기간 중의 경시적인 잔류량과 세척에 따른 대상농약의 제거 효율을 조사하여 출하전 농산물의 잔류량 조사시 적합한 판정기준을 제시하고자 하였다.

*연락처:

Tel: +82-42-821-6735 Fax: +82-42-822-5781

E-mail: kslee@cnu.ac.kr

Table 1. Phycho-chemical properties of pesticides used

Pesticides	V.p	K_{ow}	Solubility	DT_{50}	ADI
procymidone	18 mpa	$\log P=3.14$	in water 4.5 mg/L, in acetone 180 g slightly soluble in alcohol/l	4~12 weeks in soil	0.1 mg/kg
bifenthrin	0.024 mPa	$\log P>6$	slightly soluble in water, soluble in organic solvents	65~125d in soil	0.02 mg/kg

Table 2. Application guideline and amount of pesticides for perilla leaf

Pesticide	Formulation	AI(%)	Application guideline (Dilution/Amount for 10a)	Application amount
procymidone	WP*	50	1000 times/spray sufficiently as solutions were runover at plant	6L/12 m ² (200 L/10a)
bifenthrin	WP*	2	1000 times/spray sufficiently as solutions were runover at plant	6L/12 m ² (200 L/10a)

* WP : Wettable powder.

재료 및 방법

약제의 처리 및 시료의 채취

실험에 이용한 공시약제는 procymidone과 bifenthrin이었으며 재배구에 처리한 약제는 시중 농약상에서 판매되는 프로파(미성) 50% 수화제와 비펜스린(삼공) 2% 수화제를 사용하였다. 실험에 사용된 농약들의 물리화학적인 성질은 Table 1과 같다⁹⁾.

들깻잎의 재배는 충남 금산군 추부면에 위치한 일반농가의 하우스를 임차하여 일반농가 관행재배법에 의거하여 관리하였으며 약제는 모두 수확 전 10일전에 일괄적으로 처리하였다. 약제의 처리농도는 안전사용기준에 의거하여 추천농도 및 그 배량으로 살포하였고 실제 사용된 약량은 Table 2와 같다⁶⁾.

채취된 시료는 각 처리구당 2 kg 이상씩 채취하여 식품공전에 의거하여 가식부위만을 취한 후 골고루 혼합하였다. 혼합된 시료는 20 g으로 칭량하여 polyethylene bag에 밀봉 포장한 후 -20°C 이하에서 보관하였다^{9,10)}.

시료의 채취는 생산기간 중 들깻잎 중 농약 잔류량 변화 실험의 경우 들깻잎에 약제를 살포한 후 3시간 이내(0일차), 및 1, 2, 3, 5, 7, 10일차에 시료를 채취하여 그 잔류량을 조사하였으며 저장기간 중 들깻잎에서의 농약의 변화 실험의 경우 약제처리 후 3시간 이내의 시료를 수집하여 20 g으로 칭량한 후 20°C(상온)과 4°C(저온)에서 보관하며 1, 2, 3, 5, 7, 10일차에 시료를 채취하여 무게 및 잔류량의 변화량을 조사하였다.

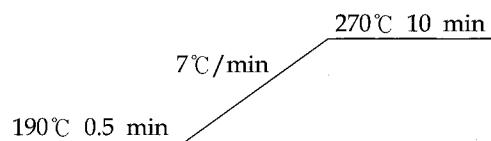
세척에 따른 잔류농약 제거효율 실험

세척에 따른 농약의 제거효율을 알아보기 위하여 약제살포 후 5일차 시료를 채취하여 수돗물 및 일반세제로 시료 20 g 당 물 또는 회석된 세제 용액 2 L로 2분간 진탕 후 다시 1 L의 수돗물로 30초간 세척하여 분석에 사용하였으며 이때 회

Table 3. GC operation condition of procymidone and bifenthrin analysis in perilla leaf

Injector : 250°C

Oven :



Detector : 300°C

Column : DB-1, i.d. 0.53 mm, length 30m, thickness 2 μm

Carrier flow : 3 mL/min N₂ gas

Split ratio : 1 : 10

Injection volume : 1 μL

* The retention time of procymidone and bifenthrin were 8.2 and 12.9 min in those GC condition.

석된 세제의 농도는 0.2%(추천사용량)와 0.1%로 하였다.

들깻잎 중 잔류농약의 분석

시료 20 g에 methylene chloride 100 mL를 첨가한 후 마쇄기로 5000 rpm에서 마쇄하여 삼각플라스크에 옮긴 후 잔사를 50 mL의 methylene chloride로 세척하여 앞의 용액과 혼합하여 30분간 진탕하였다. 진탕한 시료를 갑암여과 전공회전 농축기로 35°C수육상에서 갑암농축 한 후 2 mL의 9:1 n-hexane-acetone 혼합용액으로 재용한 후 1 g의 florisil SPE cartridge에 시료를 전개하였다. 이를 6 mL의 9:1 n-hexane: acetone 혼합용액으로 용출한 후 N₂ gas로 건조하고 다시 10 mL의 n-hexane으로 재용해 GC/ECD에 주입하였다^{6,11-14)}. 대상농약의 분석조건은 Table 3과 같다.

결과 및 고찰

분석법의 회수율 및 검출한계

잔류농약의 농도를 정량하기 위하여 bifenthrin은 0.05에서 1.0 mg/L, procymidone은 0.05에서 1.5 mg/L의 범위에서 농도에서 표준용액을 조제하여 검량선을 작성한 결과 r^2 값이 bifenthrin은 0.9990***과 procymidone은 0.9912***로 직선성을 나타내었으며 회수율 시험에서는 농약이 잔류하지 않는 무처리 시료 20 g에 각각 0.25, 0.15 mg/kg이 되도록 n-Hexane에 용해된 표준물질을 처리한 후 시료의 분석방법과 동일하게 시행한 결과 각각의 농도에서 bifenthrin은 90.3%, 102.3%, procymidone은 86.2%, 82.5%의 회수율을 나타냄으로서 실험방법상에 제시한 방법으로 분석을 수행하여도 가능하다고 판단되어졌다.

들깻잎의 생산기간 중 잔류량 변화

실험기간(2001년 4월) 중 들깻잎 포장 비닐하우스의 기상 특성은 평균온도 20.3°C 평균습도 69.3% 였다. 들깻잎의 생산기간중의 procymidone 잔류량의 변화는 Fig. 2과 같다. 들깻잎 중 procymidone의 잔류량은 최초 살포시 표준량은 79.52 mg/kg, 배량은 140.14 mg/kg에서 약제 살포 후 10일차에는 표준량은 4.2 mg/kg, 배량은 20.97 mg/kg으로 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 표준량은 $R=4.5316e^{-0.2607t}$, 배량은 $R=4.9666e^{-0.1572t}$ 이었으며 이 식에 대한 r^2 값은 표준량 0.8810***, 배량 0.8848***으로 1%오차범위 내에서 높은 유의성을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 procymidone의 깻잎에서의 반감기를 산출한 결과 표준량 2.65일, 배량 4.4일 이었다. 또한 깻잎의

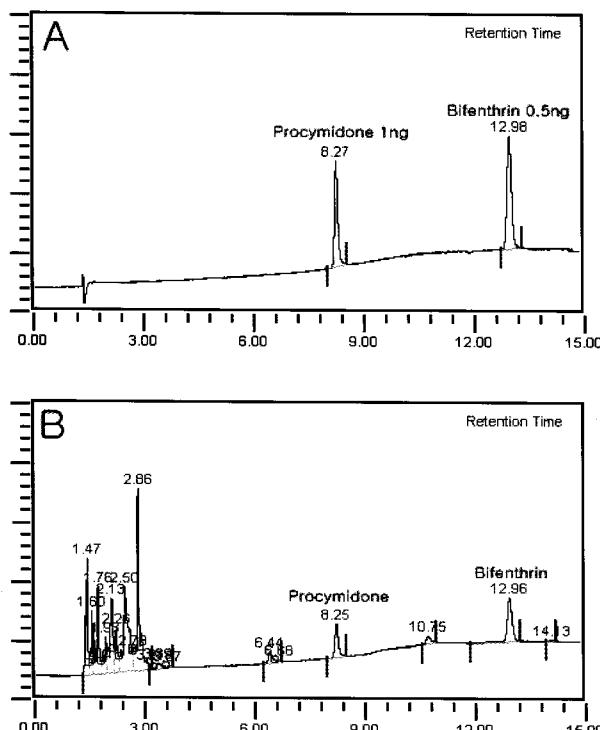


Fig. 1. Typical GC/ECD chromatogram of 1 ng of procymidone and 1.5 ng of bifenthrin (A)(reference standard) and fortified control perilla leaf sample with 0.25 mg/kg of procymidone and bifenthrin (B).

생산기간중의 bifenthrin 잔류량의 변화는 다음의 Fig. 3와 같다. 깻잎중 bifenthrin의 잔류량은 최초 살포시 표준량은 5.03 mg/kg 배량은 6.36 mg/kg에서 약제 살포 후 10일차에는 표준량은 0.17 mg/kg, 배량은 1.26 mg/kg으로 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 표준량은 $R=1.7474e^{-0.3090t}$, 배량은 $R=1.9002e^{-0.1433t}$ 이었으며 이 식에 대한 r^2 값은 표준량 0.9242***, 배량은 0.8999***으로 1% 오차범위 내에서 높은 유의성을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 bifenthrin의 깻잎에서의 반감기를 산출한 결과 표준량 2.24일, 배량 4.83일로서 bifenthrin의 토양 중 반감기인 65~125일에 비하여 무척 짧았다^{8,15)}.

들깻잎의 저장기간중 잔류량 변화

들깻잎의 저장시험은 4°C(저온조건)와 20°C(상온조건)에서 10일간 수행되었으며 저장중의 무게 변화는 약제 처리 약량간에 차이는 없었으며 상온에서의 무게감소가 저온에서보다 다소 빠르게 진행됨을 볼 수 있었다.

저장기간 중 procymidone의 잔류량의 변화는 Fig. 4과 같다. 저온에서 저장하는 경우 저장 10일차에는 47.58 mg/kg으로 잔류하였으며 이 조건에서의 잔류량 변화의 회귀식은 $R=$

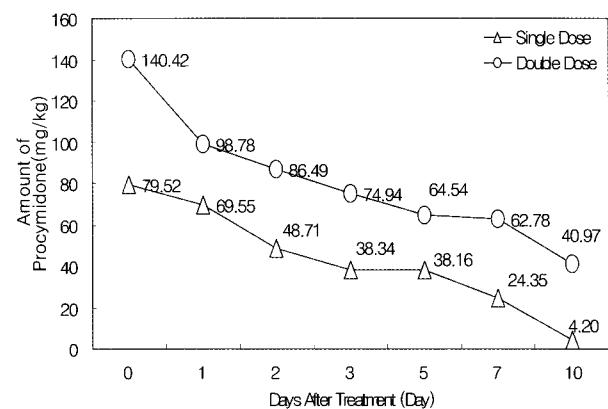


Fig. 2. Persistence of procymidone in perilla leaf during the period of cultivation.

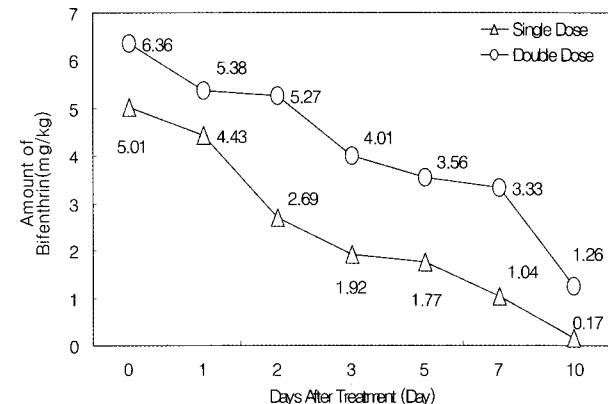


Fig. 3. Persistence of bifenthrin residue in perilla leaf during the period of cultivation.

$4.3803e^{-0.0566t}$ 이었으며 r^2 값은 0.9440***이고 반감기는 12.23일이었다. 상온저장의 경우 저장 후 10일에는 30.28 mg/kg까지 잔류량이 감소하였으며 이 조건에서의 잔류량 변화의 회귀식은 $R=4.3980e^{-0.1095t}$ 이며 r^2 값은 0.9306***이며 반감기는 6.32일이었다. 생산기간 중의 procymidone의 잔류량 변화(반감기: 2.65일)에 비하여 처리된 농약이 서서히 감소함을 알 수 있었다. 또한 저장기간 중 bifenthrin의 잔류량의 변화는 Fig. 5와 같다. 저온에서 저장하는 경우 저장 10일차에는 2.3 mg/kg이 잔류하였으며 이 조건에서의 잔류량 변화의 회귀식은 $R=1.38754e^{-0.0655t}$ 이었으며 r^2 값은 0.7963***이고 반감기는 10.57일이었다. 상온저장의 경우 저장 후 10일에는 2.07 mg/kg까지 잔류량이 감소하였으며 이 조건에서의 잔류량 변화의 회귀식은 $R=1.5139e^{-0.0844t}$ 이며 r^2 값은 0.8815***이며 반감기는 8.2일이었다. 생산기간 중의 bifenthrin의 잔류량 변화(반감기: 2.24일)에 비하여 처리된 농약이 서서히 감소함을 알 수 있었다. 깻잎중의 procymidone과 마찬가지로 생산기간, 상온저장, 저온저장의 순으로 반감기가 길어짐을 알 수 있었다.

세척에 따른 제거효율

세척에 의한 깻잎 중 농약의 제거효율은 Table 4와 같다. 표준량의 약제를 살포한 시료에서 procymidone은 수돗물에서

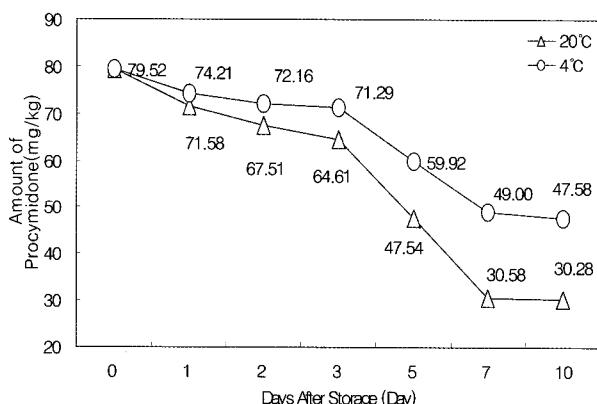


Fig. 4. Persistence of procymidone in perilla leaf during the period of storage.

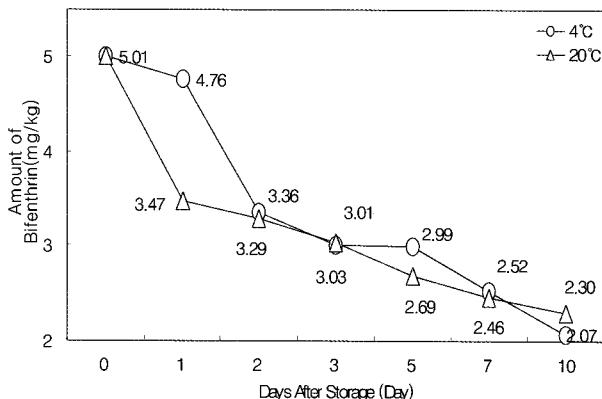


Fig. 5. Persistence of bifenthrin in perilla leaf during the period of storage.

55.01%, 세제1/2양(0.1% Solution)에서 63.08%, 세제 표준량(0.2% Solution)에서 69.61%의 농약의 제거 효율을 나타냈으며 bifenthrin은 수돗물에서 54.36, 세제1/2양(0.1% Solution)에서 67.66%, 세제 표준량(0.2% Solution)에서 73.05%의 순서로 감소효율을 나타내었다.

약제의 처리농도가 배량인 경우 표준량처리 시료에 비하여 전체적으로 약 20%정도 제거효율이 높았으며 표준량 처리시료와 마찬가지로 수돗물, 세제 1/2양, 세제표준량의 순서로 제거 효율이 증가하였다.

세척에 의한 농약의 제거효율은 약제의 수용성 정도보다는 작물의 특성에 영향을 받는다고 알려져 있다^[6-18]. 이 실험에서도 수용성이 높은 procymidone의 세척효율이 bifenthrin 보다 낮아서 약제의 수용성이 세척효율과 비례하지는 않음을 알 수 있었다. bifenthrin의 경우 Krol 등(2000)의 경우 세척에 의한 제거 효율이 없는 반면 본 실험에서는 50% 이상이 제거되었다^[18]. 이는 대상작물의 특성, 세척시간, 세척용액의 조성 및 방법의 차이에 기인한 것으로 보여진다.

회귀식을 이용한 생산기간중의 잔류농도 예측

Table 5는 수확일에서 농작물중 잔류농약의 농도가 MRL일 경우로 하여 앞에서의 회귀식을 이용하여 약제살포일(수확전 10일)에서의 농도를 계산하여 보았다.

Table 5에서 볼 수 있듯이 본 실험에서 구해진 회귀식으로 수확 10일전의 안전 농도를 계산한 결과 깻잎에서의 procymidone과 bifenthrin은 각각 67.76, 10.91 mg/kg 이었으며 이는 실험에서 실제 살포하여 부착된 암량인 79.52, 5.01 mg/kg과 비교하여 볼 때 procymidone 계산된 농도보다 실제 부착

Table 4. Removal efficiency of procymidone and bifenthrin by washing on perilla leaf

Pesticides	Application amount	Removal efficiency (%)		
		Tap water	0.1% Surfactant	0.2% Surfactant
Bifenthrin	Single dose	54.36	67.66	73.05
	Double dose	72.98	80.54	85.73
Procymidone	Single dose	55.01	63.08	69.61
	Double dose	72.22	83.08	87.01

Table 5. Predict of initial concentration in cultivation period by regression equation

Pesticide	MRL*	Expected concentration at 10 days before harvest (mg/kg)
Procymidone	5.0	67.76
Bifenthrin	0.5	10.91

* MRL : Maximum Residue Level.

Table 6. Predicted time of pesticides residue below MRL in perilla leaf

Pesticide	Application	Initial concentration (mg/kg)	Time to residue below MRL (Days)
Procymidone	Single dose	79.52	10.61
	Double dose	140.14	21.20
Bifenthrin	Single dose	5.03	7.46
	Double dose	6.36	17.72

농도가 높아서 그 잔류량이 문제될 가능성이 있으며, bifenthrin은 실제부착농도보다 낮은 수준으로서 계산식으로는 잔류량이 문제되지 않았다.

Table 6에서는 최초 살포시 부착량이 많은 깻잎에서의 약제별 최초농도를 가지고 MRL까지 도달하는데 걸리는 시간을 계산하였다. 깻잎중의 두 농약의 안전 사용기준이 수확 전 5일임을 감안할 때 하우스 내에서 권장사용량으로 사용을 하기에는 무리가 있음을 알 수 있었다. 이는 일반 노지와는 달리 하우스의 특성상 살포된 농약이 대기 중으로 확산되지 않고 다시 하우스 중의 농작물로 착지하므로 하우스 내 살포시 초기 부착농도가 일반 노지 살포시 보다 높아지기 때문이다.¹⁹⁾ 또한 배양의 경우에는 MRL의 도달시간도 역시 2배 이상으로 길어짐을 볼 수 있었다.

Table 7에서는 생산기간중의 반감기인 DT₅₀ 이외에도 재배기간 중의 DT₇₅와 DT₉₀을 구하여 반감기뿐 아니라 약제의 전체적인 분해에 걸리는 시간을 예상하여 보았다. Table 7에서 보는 것과 같이 살포된 농약이 90% 이상 분해되는데 걸리는 시간은 깻잎에서 procymidone이 8.83일, bifenthrine이 7.45일로서 반감기에 도달하는 시간의 3배 이상이 걸리는 것을 알 수 있었다.

요 약

들깻잎에서 procymidone과 bifenthrin의 경우 안전사용기준인 약제살포 후 5일에 각각의 농도가 38.16, 1.77 mg/kg 이지만 이는 살포 조건과 재배환경에 따른 농약의 초기부착농도가 높은데서 기인한 것이라고 예상되어진다. 앞에서의 결과들로 미루어 볼 때 일반적인 농약의 안전사용기준으로 농약을 처리한다면 최초살포 이후 재배기간에서 5일간 50% 이상이 분해되고 10일 후에는 90% 이상이 분해된다. 또한 상온저장 중 20~40%가 분해되며 수돗물 세척에 의해서 만으로도 50% 이상이 제거되므로 조리과정을 감안하지 않더라도 초기살포량의 약 90%는 분해 또는 제거되어 안전사용기준에 의거하여 사용한다면 두 약제 모두 MRL이하로 잔류하게 되어 별다른 문제가 없을 것으로 예상되어진다. 하지만 현행법상 수확시점에 그 잔류량을 조사하도록 되어 있으므로 깻잎의 경우 재배가 대부분 하우스에서 이루어짐을 감안한다면 두 약제

Table 7. DT₅₀, DT₇₅, and DT₉₀ of selected pesticides in perilla leaf and grape during the period of cultivation (Unit : Days)

Pesticide	DT ₅₀	DT ₇₅	DT ₉₀
Procymidone	2.65	5.31	8.83
Bifenthrin	2.24	4.48	7.45

모두 초기살포시 작물체로의 부착량이 많을 경우에 수확시점에서의 잔류량이 MRL을 상회할 가능성도 있음을 알 수 있었다. 따라서 이에 따른 약제 사용량의 축소나 저농도 약제의 사용, 살포일수의 조정 등에 관한 연구가 필요하다고 본다.

감사의 글

본 연구는 농림부의 농림기술 개발사업인 작물의 생산단계 농약허용기준 설정에 관한 연구의 일부로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 2001농산물 안전성조사 추진계획 (2001) 국립농산물 품질 관리원, p.29-46.
- 2000농산물 안전성조사 추진계획 (2000) 국립농산물 품질 관리원.
- Kim, Y. S., Park, J. H., Park, J. W., Lee, Y. D., Lee, K. S. and Kim, J. E. (2002) Persistence and dislodgeable residues of chlorpyrifos and procymidone in lettuce leaves under greenhouse condition, *Korean J. Environ. Agri.* 21(2), 149-155.
- Ko, K. Y. (2002) Residual pattern of some pesticides in perilla leaf and grape during the period of cultivation and storage, Degree of master thesis, Chungnam National University.
- 국내 농산물 중 잔류 허용기준, 보건복지부 (1998).
- 농약사용지침서 (2000) 농약 공업 협회, p.236, p.328.
- 식품의 기준 및 규격증개정 (2001) 식품의약품 안전청.
- The pesticide manual 12th edition (1999) British crop protection council, UK, p.89-90, p.760-761.
- 식품공전 (2000) 식품의약품 안전청, p.114, p.115.
- 농약 잔류성 시험법 (1992) 농촌진흥청 농약연구소.
- Goto, S and Kato, S. (1987) 残留農藥分析法.
- Lee, K. B., Cho, I. K., Shim, J. H., Suh, Y. T. (1990) Residue determination of chlorothalonil in sesame and soil, *Korean J. Environ. Agric.* 9(1), 15-22.
- Pesticide analytical manual volume (1995) U.S. F.D.A.
- 農藥の 残溜分析法 (1995) 農藥 残溜分析法 研究會, 77, 512.
- Lee, K. S. (1997) Evaluation on the effects of pesticide

- residues to agroecosystem in Korea, *Korean J. Environ. Agric.* 16, 80-93.
16. paolo Cabras, Alberto Angioni (2000) Pesticide residues in grapes, wine, and their processing products, *J. of Agric. Food Chem.* 48(4), 967-973.
17. Walter J. krol, Terri L. Arsenault, Harry M. pylypiw, Jr., and Mary Jane incovia Mattina (2000) Reduction of pesticide residues on produce by rinsing, *J. of Agric. Food Chem.* 48(11), 4666-4670.
18. Cabras P. (1998) Pesticide residues in raisin processing, *J. of Agric. Food Chem.* 46, 2309-2311.
19. 송나수, (1999), 채소류에 살포된 유기인제 농약 잔류성분의 경시적 변화, 환경연구, 충남대학교 환경문제연구소 17, 69-84.
20. Brouwer, M. de, Leenheers, S. A. F. devreede, and van Hemmen, J. J. (1997) Half-lives of pesticides on greenhouse crops, *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology* 58(2), 976-984.
21. Cabras P. (1997) Residues of some pesticides in fresh and dried apricots, *J. of Agric. Food Chem.* 45, 3221-3222.
22. Jose, C., Ana, A. R., Mariano, R. and Amtonio, V. G. (2000) Residue level, decline curves, and plantation distribution of procymidone in green beans grown in greenhouse, *J. of Agric. Food Chem.* 48(7), 2991-2994.