

포도의 재배 및 저장기간 중의 Procymidone 및 Chlorothalonil의 잔류량변화

고광용* · 김금희¹⁾ · 이규승

충남대학교 농업생명과학대학 농화학과, 국립환경연구원 미량물질과
(2003년 12월 26일 접수, 2004년 3월 2일 수리)

Residual Pattern of Procymidone and Chlorothalonil in Grape During the Period of Cultivation and Storage

Kwang-Yong Ko*, Kum-Hee Kim¹⁾ and Kyu-Seung Lee (Dept. of Agriculture Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 301-505, Korea, ¹⁾Micro pollutant research division, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Incheon 404-170, Korea)

ABSTRACT : In order to know the residual pattern of pesticides and predict to the degradation period until below MRL, we experimented procymidone and chlorothalonil for grape which were the most detected pesticide in grape by NAQS(National Agricultural 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 sample to establish logical equation and to calculate DT₅₀. Also the same day samples stored at 4°C and 20°C, which were compared their degradation patterns. During the cultivating period, the residue amount of procymidone was changed from 1.85 mg/kg (0 day) to 0.33 mg/kg (10 day), DT₅₀ was 3.5 days, and chlorothalonil was changed from 5.5 mg/kg (0 day) to 3.49 mg/kg (10 day), DT₅₀ was 4.4 days. During the storage period, DT₅₀ of procymidone and chlorothalonil at 4°C were 10.5 and 7.6 days, and 6.3 and 6.1 days at 20°C, respectively.

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

서 론

현행 유통 농산물 중 잔류농약에 대한 안전성 평가 체계는 보건복지부에서 설정한 MRL을 기준으로 하여 국립농산물품질관리원은 출하 전 농산물을 그리고 각 시, 도 보건환경연구원에서는 출하 전 및 출하 후 농산물에 대한 조사를 지속적으로 수행하고 있다. 국립농산물품질관리원 조사결과에 따르면 출하 전 농산물의 경우 1999년에는 조사시료 28,681점 중 473점, 2000년에는 42,728점 중 525건, 2001년에는 55,344점 중 636건, 2002년에는 56,010점 중 600건이 잔류 허용치 이상으로 조사되었으며 부적합 농산물의 검출 비율은 점차 낮아지고 있는 추세이다^{1,2)}. 농약잔류 허용치를 초과한 이들 부적합 농산물들에 대하여는 용도변경, 출하연기, 및 폐기 등의 조치가 취해져야 하나 이들 부적합 농산물의 조치에 대한 명확한 근거가 없고, 농산물의 특성상 수거나 재활용의 기회가 거의

없어서 대부분의 부적합 농산물은 폐기 처분하게 된다. 따라서 이러한 출하전 검사제도를 효율적으로 운영하기 위해서는 출하시점의 MRL과 재배 시 살포되는 농약의 생화학적 반감기에 근거한 생산단계에서의 농약잔류허용기준이 별도로 설정되어야 할 것이다³⁾.

현행 포도에서의 procymidone과 chlorothalonil의 MRL은 각 5.0 mg/kg이며 안전사용기준은 수확전 3일과 14일로 등록되어 있지만⁴⁾ 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 채 수확일에서의 잔류량만으로 농약등록의 기초자료로 활용하기 때문에 생산기간 중의 잔류량 변화를 예측하기에는 부족한 감이 있다. 따라서 이러한 문제점들을 보완하고자 실제 재배기간 및 저장기간 중의 잔류량 변화조사를 통한 합리적인 회귀식과 반감기 산출로 잔류량의 변화를 예측하고, 이를 통한 실제 출하 전 검사시점인 수확 전 10일에서의 잔류량으로 출하시점까지의 잔류량 감소를 예측하는 것이 필요하다고 볼 수 있다. 따라서 본 실험

*연락처:

Tel: +82-42-821-6735 Fax: +82-42-822-5781
E-mail: kslee@cnu.ac.kr

에서는 포도 중 잔류농약 검출빈도가 높은 procymidone과 chlorothalonil을 수확 10일전에 일괄적으로 처리하고 재배기간과 저장기간중의 경시적인 잔류량과 세척에 따른 대상농약의 제거 효율을 조사하여 출하 전 농산물의 잔류량 조사시 적합한 판정기준을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

약제의 처리 및 시료의 채취

실험에 이용한 공시약제는 procymidone과 chlorothalonil이었으며 재배구에 처리한 약제는 시중 농약상에서 판매되는 프로파(미성) 50% 수화제와 다코닐(경농) 74% 수화제를 사용하였다. 실험에 사용된 농약들의 물리화학적 성질은 Table 1과 같다⁷⁾.

포도는 재배는 대전광역시 충남대학교 농장내 포도원에서 노지재배 중인 것을 대상으로 일반농가 관행재배법(무대재배)에 의거하여 관리하였으며 약제는 모두 수확 10일전에 일괄적으로 처리하였다. 약제살포시 균일성을 가하기 위하여 과실의 봉지를 제거한 상태에서 약제를 살포하였다. 약제의 처리 농도는 안전사용기준에 의거하여 추천농도 및 그 배량으로 살포하였고 실제 사용된 약량은 Table 2와 같다⁹⁾.

채취된 시료는 각 처리구당 2 kg 이상씩 채취하여 식품공전에 의거하여 가식부위만을 취한 후 골고루 혼합하였다. 혼합된 시료는 50 g으로 칭량하여 P.E. bag에 밀봉 포장한 후 분석 직전까지 -20℃ 이하에서 보관하였다^{8,9)}. 시료의 채취는 재배기간 중 포도에서의 농약 잔류량 변화 실험의 경우에는 포도에 약제를 살포한 후 3시간 이내(0일차), 및 1, 2, 3, 5, 7, 및 10일차에 시료를 채취하여 그 잔류량을 조사하였으며, 저장기간 중 포도에서의 농약의 변화 실험의 경우에는 포도에 약제 처리 후 3시간 이내의 시료를 수집하여 포도 50 g으로 칭량한

Table 1. Physico-chemical properties and MRLs of pesticides used in this experiment

Pesticide	V.P (mPa)	Log K _{ow}	Water solubility	DT ₅₀	MRL in grape
Procymidone	18	3.14	4.5 mg/L	4-12 weeks in soil	5 mg/kg
Chlorothalonil	0.076	2.92	0.81 mg/L	5-36d in air	5 mg/kg

Table 2. Application guideline and amount of pesticides for grape

Pesticide	Formulation	AI (%)	Application guideline (Dilution rate)	Application amount
Procymidone	WP ^{a)}	50	1,000 times diluted	3 L/6 m ² (200 L/10 a)
Chlorothalonil	WP	74	500 times diluted	3 L/6 m ² (200 L/10 a)

^{a)}WP, Wettable powder.

후 20℃(상온)와 4℃(저온)에서 보관하며 1, 2, 3, 5, 7, 및 10일차의 시료의 무게와 잔류량의 변화를 조사하였다.

세척에 따른 잔류농약 제거효율 실험

세척에 따른 농약의 제거효율을 알아보기 위하여 약제살포 후 5일차 포도시료를 50 g을 수돗물 및 일반세제로 시료 50 g당 물 또는 희석된 세제 용액 2 L로 2분간 진탕한 후 다시 1 L의 수돗물로 30초간 세척하여 분석에 사용하였으며 이때 희석된 세제의 농도는 0.2%(추천사용량)와 0.1%로 하였다.

포도 중 잔류농약의 분석

시료 50 g에 methanol 100 mL를 첨가한 후 마쇄기로 5000 rpm에서 마쇄하여 삼각플라스크에 옮긴 후 잔사를 50 mL의 methanol로 세척하여 앞의 용액과 혼합하여 30분간 진탕하였다. 진탕한 시료를 감압여과하여 분액여두에 넣은 후 100 mL의 n-hexane으로 액액분배 하여 n-hexane 층을 취하고 남은 methanol 층을 다시 50 mL의 n-hexane으로 2회 분배하여 각각의 n-hexane층을 앞의 n-hexane 층과 합하였다. 분배된 n-hexane 층을 진공회전 농축기로 35℃ 수욕상에서 감압농축한 후 5 mL의 n-hexane으로 재용하여 GC/ECD에 주입하였다^{5,10-14)}. 대상농약의 분석조건은 다음의 Table 3과 같다.

결과 및 고찰

분석법의 회수율 및 검출한계

잔류농약의 농도를 정량하기 위하여 chlorothalonil은 0.01~0.25 mg/L, procymidone은 0.05~5.0 mg/L의 농도에서 표준용액을 조제하여 검량선을 작성한 결과 r²값은 chlorothalonil은 0.9927과 procymidone은 0.9935로 직선성을 나타내었으며 회수율 시험에서는 농약이 잔류하지 않는 무처리 시료 50 g에 각각 procymidone의 경우 0.05, 0.125 mg/kg, chlorothalonil의 경우 0.01, 0.2 mg/kg이 되도록 n-hexane에 용해된

Table 3. GC operation condition of procymidone and chlorothalonil analysis in grape

Injector : 250℃
Oven

290℃ 5 min

10℃/min

270℃ 3 min

Detector : 300℃ (ECD-Ni⁶³)
Column : DB-1, ϕ 0.53 mm, 30 m, 2 μ m
Carrier flow : 5 mL/min N₂ gas
Split ratio : 1:6
Injection volume : 1 μ L

The retention time of chlorothalonil and procymidone were 3.3 and 4.4 min in those GC condition.

두농도의 표준물질을 처리한 후 시료의 분석방법과 동일하게 시행한 결과 chlorothalonil은 90.1, 95.5%, procymidone은 89.4, 92.3%의 회수율을 나타내었다.

포도의 재배기간 중 잔류량 변화

포도의 재배기간 중의 procymidone 및 chlorothalonil 잔류량의 변화를 보면(Fig. 1) 포도 중 procymidone의 잔류량은 최초 살포시 추천량은 1.85 mg/kg, 배량은 4.76 mg/kg 이었으나 약제 살포 후 10일차에는 추천량은 0.33 mg/kg, 배량은 2.15 mg/kg 이었다. 재배기간 중의 procymidone은 최초 2일간까지는 초기 살포시 수준의 농도를 유지하다가 농도가 감소되는 경향을 나타내었다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 추천량은 $R=0.69915e^{-0.19811t}$ ($r^2=0.9383$), 배량은 $R=1.53009e^{-0.08357t}$ ($r^2=0.9256$)이었다. 산출된 회귀식으로 procymidone의 포도에서의 반감기를 산출한 결과 추천량 3.5일, 배량 8.1일이었다. 이는 Cabras등¹⁶⁾이 실험한 포도에서의 24.5일, 깻잎에서의 반감기인 2.65일, 복숭아중의 3.07일과 차이를 보였으나, 살포횟수에 따른 초기농도의 차이에서 기인한 것으로 보여진다^{14,17-21)}.

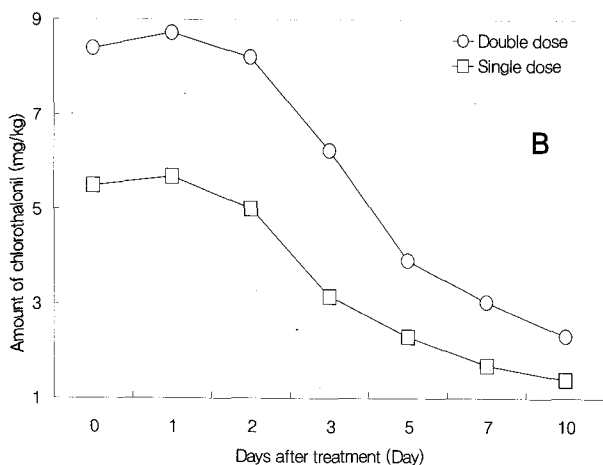
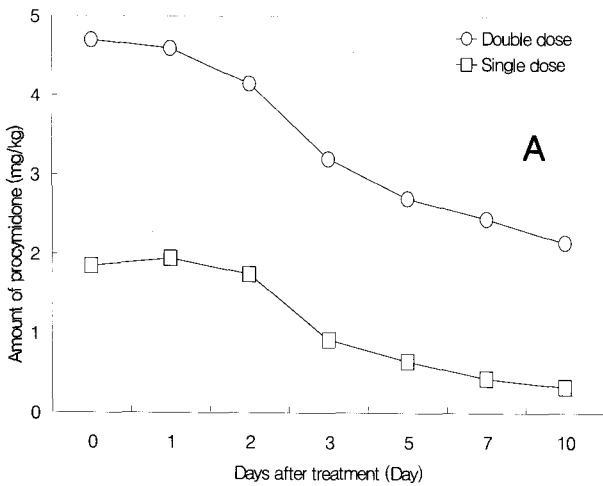


Fig. 1. Persistence of procymidone (A) and chlorothalonil (B) residue in grape during the period of cultivation.

실제로 재배환경 및 살포 횟수 및 농도가 같은 Lee 등²¹⁾이 실험한 복숭아중의 procymidone의 잔류량과 비교해볼 경우 그 반감기는 차이가 크지 않음을 알 수 있었다. Chlorothalonil의 잔류량은 최초 살포시 추천량은 5.50 mg/kg, 배량은 8.41 mg/kg 이었으나 약제 살포 후 10일차에는 추천량은 1.41 mg/kg, 배량은 2.32 mg/kg 이었다. Chlorothalonil 또한 procymidone 과 마찬가지로 약제 살포 초기에는 일정한 농도를 유지하다가 농도가 감소되는 경향을 나타내었다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 추천량은 $R=1.75961e^{-0.15750t}$, 배량은 $R=2.24471e^{-0.14868t}$ 이었으며 이 식에 대한 r^2 값은 추천량 0.9369, 배량 0.9555을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 포도에서의 chlorothalonil의 반감기를 산출한 결과 추천량 4.4일, 배량 4.7일이었으며, Bro- uwer등¹⁵⁾이 실험한 국화 재배기간 중의 chlorothalonil의 반감기인 3.2~5.3일과 살포량을 감안하여 비교해 볼 때 유사한 수준이었다. Chlorothalonil의 포도 재배기간 중의 반감기는 토양 중 반감기인 9일보다 매우 짧음을 알 수 있었다^{22,25)}.

포도의 저장기간 중 잔류량 변화

포도의 저장기간 중 무게변화는(Fig. 2) 처리 약량간의 차이는 없었으며 상온에서의 무게감소가 저온에서보다 빠르게 진행됨을 볼 수 있었다. 또한 상온 저장 시 2일 이후에는 전체 무게의 20% 이상이 감소되어 상품으로서의 가치가 상실됨을 볼 수 있었다.

저장기간 중 procymidone 및 chlorothalonil의 잔류량의 변화는(Fig. 3) procymidone은 4℃에서 저장 10일차에는 0.95 mg/kg로 잔류량이 감소하였으며 이 조건에서의 잔류량 변화의 회귀식은 $R=0.5927e^{-0.0663t}$ ($r^2=0.9938$) 이었으며 반감기는 10.5 일이었다. 상온저장(20℃)에서는 10일에는 0.62 mg/kg까지 잔류량이 감소하였으며 이 조건에서의 잔류량 변화의 회귀식은 $R=0.54266e^{-0.11081t}$ ($r^2=0.9711$)이며 반감기는 6.3일이었다. 상온 저장에서의 잔류량의 변화는 재배기간의 잔류 형태와는 다르게 2일차부터 잔류량이 급속히 낮아짐을 볼 수 있는데 이는

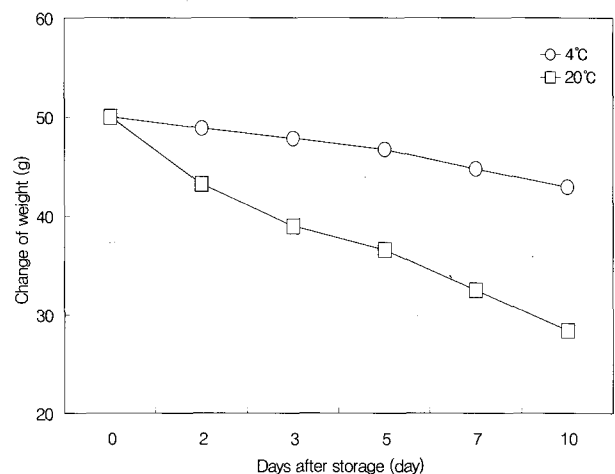


Fig. 2. Changes of weight of grape during the period of storage.

상온저장시 포도의 무게가 급속히 변화하는 시점임을 감안할 때 상온에서 포도 중 procymidone의 변화는 수분의 변화에 영향을 받을 수 있었다¹⁸⁾. 저장기간의 반감기는 재배기간 중의 반감기인 3.5일에 비하여 천천히 분해되는 것을 알 수 있었으며 이는 기존에 Ko 등^{14,23)}, Lee 등²¹⁾이 수행한 procymidone의 경시적인 변화를 관찰한 결과들과도 일치하는 것으로 나타났다.

저장기간 중 chlorothalonil의 잔류량의 변화는 4℃에서 저장 10일차에는 2.25 mg/kg이 잔류하였으며 이 조건에서의 잔류량 변화의 회귀식은 $R=1.67922e^{-0.11287t}$ ($r^2=0.9851$)이었으며 반감기는 7.6일이었다. 상온저장시 저장 후 10일에는 1.85 mg/kg 까지 잔류량이 감소하였으며 이 때 잔류량 변화의 회귀식은 $R=1.69052e^{-0.0917t}$ ($r^2=0.9889$)이며 반감기는 6.1일 이었다. Chlorothalonil의 경우 procymidone과는 다르게 온도에 따른 잔류량 변화의 차이가 거의 없었으며 따라서 반감기의 차이도 크지 않았다.

세척에 따른 제거효율

포도의 세척에 의한 농약의 제거의 경우 60~90%의 제거 효율을 나타내었다(Table 5). 추천량의 약제를 살포한 시료에서

procymidone은 수돗물에서 60.1%, 세제 1/2양(0.1% Solution)에서 61.5%, 세제 추천량(0.2% Solution)에서 64.4%의 농약의 제거 효율을 나타냈으며 chlorothalonil은 수돗물에서 90.3, 세제 1/2양(0.1% Solution)에서 84.9%, 세제 추천량(0.2% Solution)에서 64.4%의 제거 효율을 나타내었다. 세척용액에 따른 특이 할만한 차이점은 없었으며, 깻잎 중 procymidone의 제거효율의 추천량 살포 시료의 경우 평균적으로 약 60%이고 포도 중 추천량 살포 시료 중 procymidone의 평균 제거효율이 65% 임을 감안하면^{14,21,23)} 세척에 의한 작물 중 procymidone의 제거효율은 작물에 따라 차이는 있지만 60% 이상인 것임을 알 수 있다. Krol 등¹⁷⁾이 실험한 결과에서도 chlorothalonil의 수돗물에 의한 제거가 50%이상 이루어진다고 하였으며, 본 실험에서는 80%이상의 제거효율을 나타내었다²⁴⁾.

결론

본 실험에서 포도 재배기간 중 농약의 잔류 반감기는 procymidone이 3.5일, chlorothalonil이 4.4일 이었다. 이 결과들로 미루어 볼 때 농약의 안전사용기준에 의거하여 농약을 사용한다면 그 잔류량에 대한 문제는 없을 것으로 판단되며 과실류의 경우 세척 후 섭취하는 특성상 세척에 의한 잔류농약의 제거를 감안한다면 그 잔류량은 더욱 감소하여 안전성에 문제가 없을 것으로 판단되어진다. 하지만 수확 전 농산물의 잔류량 조사는 수확시점을 기준으로 약 10일전에 그 잔류량을 조사하는 실정이며 이에 따라 이후의 작물의 생육에 따른 재배기간중의 잔류량의 변화를 예측할 수 있는 자료가 필요한 실정이다. 따라서 본 실험을 통한 재배기간중의 잔류량 변화와 저장에 따른 각각의 조건에 따른 농약의 분해속도에 대한 회귀식은 수확 전 검사 농산물의 출하시점에서의 잔류농약 정도를 예측하는 기초 자료로 활용 할 수 있을 것이다.

감사의 글

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

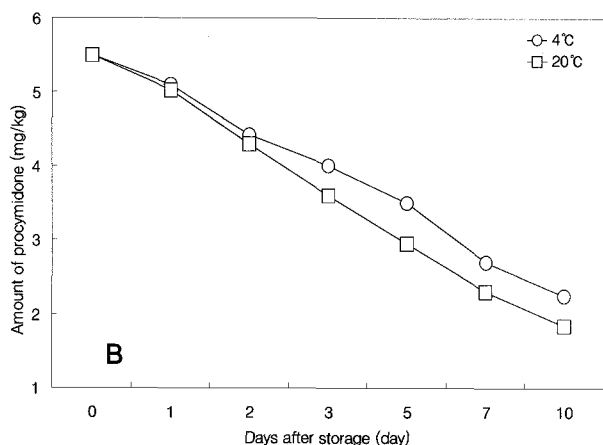
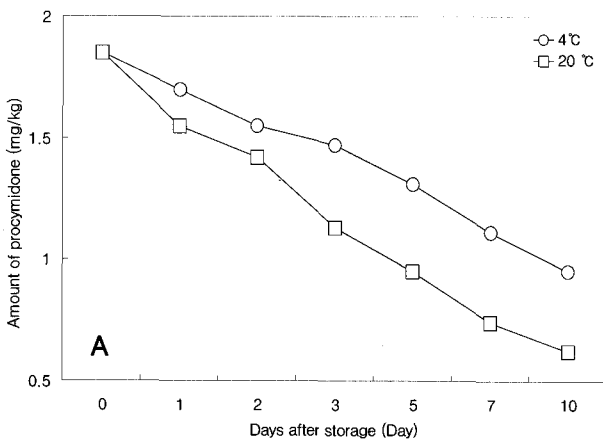


Fig. 3. Persistence of procymidone (A) and chlorothalonil (B) residue in grape during the period of storage.

Table 5. Removal efficiency of procymidone and chlorothalonil in grape by washing (%)

Washing solution	Tap-water		0.1% Surfactant		0.2% Surfactant	
	Single dose	Double dose	Single dose	Double dose	Single dose	Double dose
Chlorothalonil	90.28	79.81	84.89	82.09	90.16	85.85
Procymidone	60.05	76.51	61.51	68.57	64.42	64.31

참고문헌

1. 국립농산물품질관리원 (2001) 2001 농산물 안전성조사 추진계획.
2. 국립농산물품질관리원 (2000) 2000 농산물 안전성조사 추진계획.
3. Kim, Y. S., Park, J. H., Park, J. W., Lee, Y. D., Lee, K. S. and Kim, J. E. (2002) Persistence and dislodgeable of chlorpyrifos and procymidone in lettuce leaves under greenhouse condition, *Kor. J. Environ. Agric.* 21(2), 149-155.
4. 보건복지부 (1998) 국내 농산물 중 잔류 허용기준.
5. 농약 공업 협회 (2000) 농약사용지침서.
6. 식품의약품안전청 (2001) 식품의 기준 및 규격중개정.
7. The pesticide manual 12th edition (1999) British crop protection council.
8. 식품의약품안전청 (2000) 식품공전.
9. 농촌진흥청 농약연구소 (1992) 농약 잔류성 시험법.
10. Goto, S and Kato, S. (1987) 残留農薬分析法.
11. Lee, K. B., Cho, I. K., Shim, J. H. and Suh, Y. T. (1990) Residue determination of chlorothalonil in sesame and soil, *Kor. J. Environ. Agric.* 9(1), 15-22.
12. U.S. F.D.A. (1995) Pesticide analytical manual volume 1.
13. 農薬 残留分析法 研究會 (1995) 農薬の 残留分析法.
14. Ko, K. Y., Lee, Y. J., Won, D. J., Park, H. J. and Lee, K. S. (2003) Residual pattern of procymidone and bifenthrin in perilla leaf during the period of cultivation and storage, *Kor. J. Environ. Agric.* 22(1), 47-52.
15. Brouwer. D. H. (1997) Half-lives of pesticides on greenhouse crops, *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology* 58, 976-984.
16. Cabras P. (2000) Pesticide residues in grapes, wine, and their processing products, *J. of Agric. Food Chem.* 48, 967- 973.
17. Walter J. Krol, (2000) Reduction of pesticide residues on produce by rinsing, *J. of Agric. Food Chem.* 48, 4666-4670.
18. Cabras P. (2000) Distribution of Folpet on the Grape Surface after Treatment, *J. of Agric. Food Chem.* 48, 915-916.
19. Cabras P. (1997) Residues of some pesticides in fresh and dried apricots, *J. of Agric. Food Chem.* 45, 3221-3222.
20. Jose, C. (2000) Residue level, decline curves, and plantation distribution of procymidone in green beans grown in greenhouse, *J. of Agric. Food Chem.* 48, 2991-2994.
21. Lee, Y. J., Ko, K. Y., Won, D. J., Gil, G. H. and Lee, K. S. (2003) Residual patterns of procymidone, chlorpyrifos and cypermethrin in peaches during cultivation and storage period, *Kor. J. Environ. Agric.* 22(3), 220-226.
22. Lee, K. S. (1997) Evaluation on the effects of pesticide residues to agroecosystem in Korea, *Kor. J. Environ. Agric.* 16(1), 80-83.
23. 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.
24. Cabras P. (1998) Pesticide residues in raisin processing, *J. of Agric. Food Chem.* 46, 2309-2311
25. Moon, J. K., Park, H. W., Choi, H., Hong, Y. S., Liu, K. H., Lee, Y. H., Lee, K. S. and Kim, J. H (2003) Residue pattern of fenitrothion in grapes, *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* 44(4), 497-502.