pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 34, No. 2, pp. 191~198 (2019)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2019.34.2.191

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

쑥갓 중 bifenthrin과 chlorothalonil의 경시적 잔류량 변화 및 생물학적 반감기

강민성* · 박포현 · 김기유 · 임부건 · 유경신 · 이유진 · 임정화
강충원 · 김윤호 · 이선영 · 서정화 · 박용배 · 윤미혜
경기도보건환경연구원 구리농수산물검사소

Dissipation of Bifenthrin and Chlorothalonil in Crown Daisy during Cultivation and their Biological Half-lives

Min-Seong Kang*, Po-Hyun Park, Ki-Yu Kim, Bu-Geon Lim, Kyong-Shin Ryu, You-Jin Lee, Jeong-Hwa Lim, Choong-Won Kang, Youn-Ho Kim, Sun-Young Lee, Jeong-Hwa Seo, Yong-Bae Park, and Mi-Hye Yoon
Guri Agro-fishery Products Inspection Center, Gyeonggi province Institute of Health and Environment Guri, Korea
(Received February 13, 2019/Revised March 12, 2019/Accepted April 2, 2019)

ABSTRACT - This study investigated the residual characteristics of bifenthrin and chlorothalonil in crown daisy and suggested pre-harvest residue limits (PHRLs) based on their dissipation patterns and biological half-lives. The samples for residue analysis were harvested at 0 (3 hr), 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 18, 22 and 26 days after treatment, and analyzed by GC/μ-ECD and TOF/MS. The limit of quantitation (LOQs) of bifenthrin and chlorothalonil were 0.0046 mg/kg and 0.0007 mg/kg, respectively. Recoveries ranged from 88.67 ± 7.97% and 99.90 ± 16.03%, showing that this method is appropriate for the analysis of the pesticide residues in crown daisy. Being well within first order kinetics, the biological half-lives of the pesticide residues in crown daisy were 9.63 days for bifenthrin and 6.54 days for chlorothalonil. The PHRLs of bifenthrin and chlorothalonil were recommended as 11.70 mg/kg and 24.10 mg/kg for 26 days before harvest, respectively.

Key words : Bifenthrin, Chlorothalonil, Crown daisy, Biological half-life, Pre-harvest residue limit

쑥갓(*Chrysanthemum coronarium*)은 국화과 (Compositae)에 속하는 1년생 초본 식물로 우리나라 전역에서 재배하고 있다. 동양에서는 채소로, 서양에서는 관상용으로 재배되고 있으며 쑥갓은 잎의 크기에 따라 대엽종, 중엽종, 소엽종이 있는데 우리나라에서는 중엽종이 대부분이다. 또한 쑥갓은 식용으로 뿐만 아니라 한방에서는 쑥갓의 경엽을 동호(동蒿)라 부르며, 심기를 편하게 하며 비위를 보양하고, 담즙을 삭히는 효능이 있다고 알려져 있다[1]. 쑥갓에는 향긋한 맛이 있어 입맛을 돋우고 장의 기능을 활발히 해준다 하여 변비 치료에 이용되기도 한다[1]. 주요 성분으로는 essential oil[2], quercetin, quercetagetin, luteolin[3], cyclopentanoid 화합물인 chrycorin, chrycolide[4] 등의 물질이 분리되어 보고된 바 있다.

쑥갓은 일반적으로 시설 재배되고 있으며, 봄철 재배 시 3~4월, 가을철 재배는 8~9월경에 파종하여 50일 전후 수확하며 재배기간이 짧아 두 차례 나누어 파종 및 수확하고 연작으로 재배되는 특성이 있다. 이런 식물을 재배할 때 병, 해충, 잡초에 의한 작물 손실을 줄이고 생산량을 증대시키며, 품질을 향상시키기 위해 다양한 화학물질로 구성되어 있는 농약을 사용하고 있다[5,6].

농약은 현대 농업에 있어 필수적인 농업자재로서 여러 가지 장점에도 불구하고 독성과 잔류안전성 등으로 인해 농약의 남용은 인체, 작물 및 환경 등에 악영향을 야기하고 있는 것으로 보고되었다[7]. 그러므로 농산물 또는 식품에 잔류하는 농약의 위해성을 평가하여 농산물의 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limits, MRLs)을 설정하고 국제적, 국가적으로 관리하고 있으며[8], 농촌진흥청에서는 농약성분별로 여러 작물에 대한 안전사용기준 연구를 통하여 안전한 농산물 생산에 만전을 기하고 있다.

국민의 생활수준 향상과 건강에 대한 관심이 높아지면서 소비자들은 농산물에 대한 잔류농약의 안전성을 우선적으로 고려하고 있어 정부는 농약사용에 따른 국내 생산 농산물의 안전성 확보를 위해 2019년부터 농약잔류허용물질 목록관리 제도(Positive list system, PLS)를 시행하며, 농림축산식품부에서는 농산물 안전성 강화를 위하여 잔류허용기준을 초과하는 농산물의 신속하고 체계적인 조치와 농

*Correspondence to: Kang min seong, Guri Agro-fishery Products Inspection Center, Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Guri 11916, Korea
Tel: 82-31-290-6623, Fax: 82-31-569-0212
E-mail: pearlstar72@gg.go.kr

약판매관리인 자격요건을 강화하고 있다. 현재 498종의 농약성분에 대해 MRLs이 설정되어 있고, MRLs을 초과한 부적합 농산물은 대부분 폐기처분 조치되며, 이는 생산자인 농민에게 막대한 경제적 손실을 초래될 수 있고, 농약이 과다 잔류된 농산물을 소비자가 섭취하였을 시에는 인체 건강상의 문제를 일으킬 수 있기 때문에 농산물 중 잔류농약 검사는 매우 중요한 사안이라 할 수 있다[9]. 따라서 농산물 중 잔류농약 안전성 검사가 출하 전 생산단계에서 수행될 때 유통 농작물의 효율적인 안전관리가 가능할 것이다[10]. 그러므로 각각의 농약과 해당 작물에 대한 과학적인 분석으로 출하 시 MRLs을 초과할 가능성을 내포한 농산물의 출하연기 또는 용도변경 등의 조치를 취할 수 있는 제도인 생산단계 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limits, PHRLs)이 필요하며 식품의약품안전처에서는 '생산단계 농산물 등의 유해물질 잔류기준'을 고시하여 안전한 농산물 생산에 기여하고 있다[11,12]. 그러나 쑥갓에 대해 bifenthrin과 chlorothaloni의 PHRLs은 설정되어 있지 않은 상태이다.

Bifenthrin은 pyrethroid ester계 살충제로 나트륨이온 통로를 조절하여 살충효과를 나타내는 약제로 적용 대상 작물은 사과, 고추, 배추 등 잎말이나방류, 진딧물, 배추흰나비 방제를 위해 사용되고 있으며, chlorothalonil은 aromatic계 살균제로 다점 접촉작용(보호살균제, 무기유황제, 무기구리제, 유기비소제 등)으로 주로 사과, 포도의 탄저병, 노균병 방제를 위해 사용되고 있다. 현재 bifenthrin은 배추에 대해 안전사용기준과 쑥갓에 MRL이 5.0 mg/kg이 설정되어 있고 chlorothalonil은 사과에 대해 안전사용기준과 쑥갓에 대한 MRL이 5.0 mg/kg이 설정되어 있다. 그러나 쑥갓에 대한 두 농약의 PHRLs은 설정되어 있지 않아 이를 위한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 쑥갓의 재배 기간 중 bifenthrin과 chlorothalonil의 잔류 양상을 조사하여 시험 농약별 잔류량 감소추이와 생물학적 반감기를 바탕으로 한 생산단계 잔류허용기준 설정의 기초자료로 활용하고자 수행되었다.

Materials and Methods

시험작물 재배

시험작물인 쑥갓은 경기도 구리시 동구릉로 일대에 위치한 시설재배지에서 직접 재배하며 수행하였다. 시설재배지의 총 면적은 가로 × 세로, 5.8 m × 15.5 m (포장 90 m^2)의 각 시험포장에 약제 살포 시험구역(각 36 m^2)과 무처리 구역 사이의 완충지대를 3 m 이상 설치하여 교차오염을 방지하였다. 파종 및 관수와 같은 작물의 관리는 관행적으로 수행되는 방법에 준하여 진행하였다. 쑥갓을 2018년 4월 5일 파종하여, 동년 5월 4일에 1차 농약을 살포하였고, 살포 후부터 15일까지는 관수를 중지하고 그 이후부터 26일까지 뿌리에 관수하였다.

시험농약 및 시약

본 연구에서 살포를 위해 사용한 농약 bifenthrin 1% 유제, 살충제(상표명: 뉴증원군, 인바이오(주))와 chlorothalonil 75% 수화제, 살균제(상표명: 다코닐, (경농))을 시중 농약판매점에서 구입하여 사용하였으며, Table 1과 같이 bifenthrin은 0.002 kg ai/10a, chlorothalonil은 0.099 kg ai/10a의 약량으로 안전사용기준을 준수하면서 사용하였다.

Bifenthrin과 chlorothalonil의 표준품은 각각 1001.0 mg/kg과 1003.9 mg/kg으로 제조된 제품을 희석하여 사용하였으며, 희석한 표준품은 냉장보관하면서 분석 시 이용하였다. 본 실험에 사용한 실험농약의 구조식 및 물리화학적 특성은 Table 2에 나타내었다. 잔류농약의 추출 및 정제는 acetonitrile, dichloromethane, acetone, hexane, methanol 등을 사용하였고, 시료의 정제에 필요한 SPE (solid phase extraction)는 florisil cartridge를 사용하였다. 그 외의 시약들은 모두 잔류농약 분석용 및 GR급을 사용하였다.

시험약제 살포, 시료채취, 증체율 조사

액상수화제인 bifenthrin과 입상수화제인 chlorothalonil을 농약 안전사용기준[13]에 따라 희석하여 살포하였으며, 토출량은 1,250 mL이었고, 약액이 충분히 흐를 정도로 1회 살포 하였다. 시료채취는 최종 약제 살포 후 0일 (3시간), 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 18, 22 및 26일차에 처리구역별 3 kg씩 취하여 뿌리를 제거한 가식부위를 공시 재료로 사용하였다.

또한 쑥갓의 경시적 증체량을 조사하기 위하여 채취일자별로 뿌리에서 줄기까지 2 cm 자르고 10회 측정 후 평균 무게로 구하였으며, 이를 근거로 생장곡선을 작성하였다.

Table 1. Application conditions of the pesticides

No.	Pesticides	Formulation	A.I[a](%)	MRL[b] (mg/kg)	Safe use standard	
					Dilution (mL & g in 20 L water)	(Time) MAF[c]
1	Bifenthrin	EC[d]	1	5.0	20	3
2	Chlorothalonil	WG[e]	75	5.0	13	3

[a]A.I, Active Ingredient; [b]MRL, Maximum residue limit; [c]MAF, Maximum application frequency;
[d]EC, Emulsifiable Concentrate; [e]WG, water dispersible granule

Table 2. Chemical structures and physico-chemical properties of bifenthrin and chlorothalonil

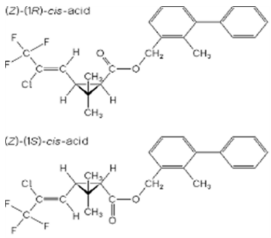
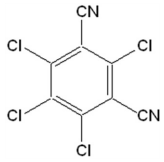
	Bifenthrin (Insecticide)	Chlorothalonil (Fungicide)
Chemical structure		
Chemical name	2-methylbiphenyl-3-ylmethyl(Z)3-(2-chloro-3,3,3- trifluoro-prop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate	2,3,5,6-tetrachloro-1,3-benzenedicarbonitrile
Mol. wt.	422.9	265.9
v.p. (mPa)	0.024 mPa (25°C)	0.076 mPa (25°C)
logP	6.6	2.92(25°C)
Solubility in water	1 μg/L	0.81 mg/L
CAS No	82657-04-3	1897-45-6

Table 3. Analytical condition of GC/μ-ECD and TOF/MS

Instrument	GC/μ-ECD			TOF/MS		
Injection mode	Split(4:1), Inj. Vol. : 1 μL Heater 270°C			Splitless, Inj. Vol. : 1 μL Heater 250°C		
Column	DB-5 (30 m L. × 0.25 mm I.D., 0.25 μm) Flow rate, 1.0 mL/min			Rtx-5MS (30 m L. × 0.25 mm I.D., 0.25 μm) Flow rate, 1.5 mL/min		
Oven temp.	°C/min	next	hold	°C/min	next	hold
	initial	160	1	initial	60	2
	4.7	240	4	20	180	0
	13	280	11	10	300	8
Detector temp.	300°C			Transfer line : 260°C, Source temp. : 230°C		

시료의 전처리

시료는 식품공전(7.1.2.2)의 다종농약 다성분분석법(Multi class pesticide multiresidue methods)-제2법에 따라 분석하였다[14]. 검체 1 kg을 세절기로 분쇄하여 약 50 g을 정밀하게 달아 acetonitrile 100 mL를 가하여 추출기에서 4,000 rpm으로 3분간 균질하였다.

균질물을 여과한 여액은 sodium chloride 15 g이 담긴 분액깔때기에 넣어 1분간 심하게 흔들어 층분리 하였다. 이어서 4,000 rpm에서 1분간 원심분리하고 상층의 acetonitrile 20 mL를 취하여 40°C 이하 수욕상에서 감압 농축하였다. 농축한 시료의 정제로 *n*-haxane 5 mL와 20% acetone/*n*-hexane 5 mL로 활성화한 florisil cartridge에 시료액을 주입한 후 용출시켜 시험관에 받았다.

다시 cartridge에 20% acetone/hexane 5 mL를 용출하여 같은 시험관에 받아 40°C 이하 수욕상에서 nitrogen gas를 분사하여 2차 농축하였다. 용매가 완전히 제거된 시험관에 20% acetone/*n*-hexane 4 mL를 넣어 녹이고 0.2 μm PTFE filter로 여과하여 시험용액으로 사용했다. GC/μ-ECD(7890A, Agilent, Singapore, Singapore)를 사용하여 잔류농약을 정량 분석하였고 TOF/MS(Pegasus HT, Leco, St. Josep, USA)로 성분을 확인하였다.

분석기기 조건

예비실험으로 각각 농약성분별 1 mg/kg 용액을 분석하여 얻은 머무름 시간과 검출기 감응성에 의하여 최종 확정된 기기분석 조건은 Table 3과 같다.

표준검량선 작성, 검출한계 및 정량한계

각각 1001.0 mg/kg과 1003.9 mg/kg으로 제조된 bifenthrin과 chlorothalonil을 20% acetone/hexane에 녹여 단계별 희

석하여 표준용액을 만들고 일정량을 GC/μ-ECD에 주입하여 나타난 chromatogram 상의 peak 면적을 이용하여 표준 검량선을 작성하였다.

분석시험법의 검출한계(Limit of detection; LOD)와 정량한계(limit of quantitation ; LOQ)는 ICH (International Conference on Harmonization)에서 제시한 아래 산출 방법에 따라 구하였다[15].

LOD = 3.3 δ/S
LOQ = 10 δ/S
δ : The standard deviation of the response
S : The slope of the calibration curve

회수율 시험

농약을 살포하지 않은 무처리구역 쑥갓 시료 50 g에 정량한계의 10배, 50배 농도인 0.1 mg/kg, 0.5 mg/kg의 농도가 되도록 3반복 처리 후 균일하게 혼합하고 30분간 방치한 후, 상기의 분석 과정을 행하여 회수율을 산출하였다.

생물학적 반감기 및 생산단계 농약잔류허용기준 산출

생물학적 반감기는 시간경과에 따른 잔류량 감소식 $C_t=C_0 \cdot e^{-kt}$(C_t: 잔류량, C_0: 초기농도, k: 감소상수, t: 시간)으로 회귀식을 계산하고 k값을 이용하여 시험농약의 생물학적 반감기를 0.693/k 식으로 산출하였으며 시험농약의 생산단계 잔류허용기준은 잔류성 시험성적 회귀분석 검정표를 이용하여 산출하였다.

생장에 의한 희석효과 분석

채취 일자별 쑥갓 시료의 중량 변화에 의한 잔류농도 희석효과가 포함된 bifenthrin과 chlorothalonil의 잔류량은 아래 식 (1)에 의해 산출하고, 이를 근거로 잔류감소곡선을 작성하였다[16].

중량 변화에 의한 희석효과를 고려한 잔류량(mg/kg)
= (채취 일자별 쑥갓의 중량(g) × 수확 일자별 잔류량((mg/kg))
/ 0일차 쑥갓의 중량(g) ····· (1)

Results and Discussion

재배기간 중 쑥갓의 증체율

약제 살포 후 15일 동안 채취한 쑥갓의 경과일별 쑥갓의 증체율과 평균 무게를 산출한 결과 0일에는 5.4 g인 것에 비해 15일에는 17.8 g으로 증가하였으며, 증체율은 229.6%였다. 재배기간 중 쑥갓의 평균 무게와 증체율은 Fig. 1과 같다.

살포액의 부착량

채취 당일 살포구역에서 bifenthrin의 경우 쑥갓에서 0.90 mg/kg 검출되었고, chlorothalonil 은 79.12 mg/kg이 검출되었다. 이 결과를 바탕으로 시험작물 농약살포액의 부착량을 식 (2)에 따라 계산한 결과 이론적으로 부착될 수 있는 살포액의 약량으로 bifenthrin은 쑥갓 1 kg당 89.98 mL이었고, chlorothalonil은 68.82 mL으로 조사되었다(Table 4).

살포액 부착량 (mL/kg)
= A × 100/B × 1/C × 1000 ····· (2)

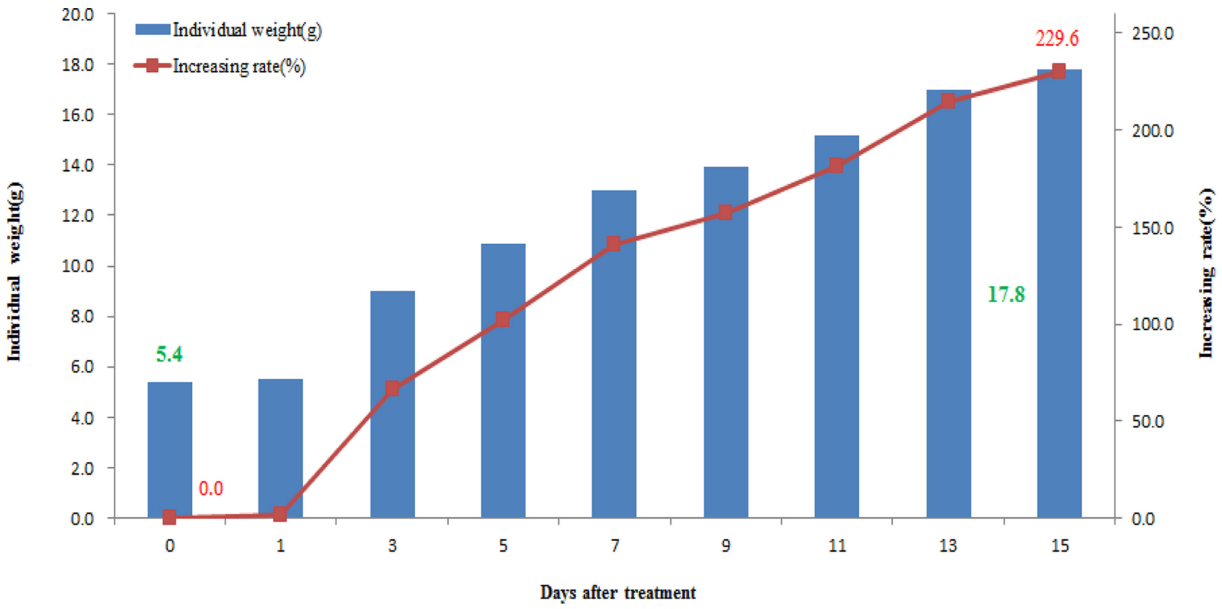


Fig. 1. Growth curves and rates of gain of crown daisy during cultivation period.

A = 수확 당일 잔류량 (mg/kg)
B =유효 성분 함량(%)
C =살포액 조제시 희석배수 (1,000)

분석법의 검증

시험농약인 bifenthrin 및 chlorothalonil의 분석을 위한 표준검량선의 직선식과 상관계수는 각각 y=11223x-15.783(R^2=0.9999)와 y=11223x-15.783 (R^2=0.9996)으로 우수한 직선성을 나타내었다. GC/μ-ECD 분석을 통한 bifenthrin의 머무름 시간은 22.097 min, chlorothalonil의 머무름 시간은 10.150 min이었으며, 크로마토그램상에서 시험농약의 peak를 방해하는 물질은 존재하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

재배기간 중 잔류량 변화

쑥갓 중 bifenthrin의 초기 잔류량은 0.90 ± 0.07 mg/kg이었고, 최대 잔류량은 허용기준 이하로 나타났다. 반면 chlorothalonil의 경우 초기 잔류량이 79.12 ± 6.02 mg/kg으로 나타나 잔류허용기준은 초과하였으나 시간의 경과에 따라 잔류량은 감소하여 약제 살포 후 26일에는 잔류허용기준 미만인 4.60 mg/kg ± 1.33 mg/kg으로 나타났다.

Table 4. The residue and deposit of spray solution in crown daisy after application

No.	Pesticides	Residue after application (mg/kg)	Deposit of spray solution[a)] (mL/kg of crop)
1	Bifenthrin	0.90	89.98
2	Chlorothalonil	79.12	68.82

[a)]Deposit of spray solution (L/kg of crop) = Residue (mg/kg) × 100/content of a.i.(%) × 1/dilution facter(1000)

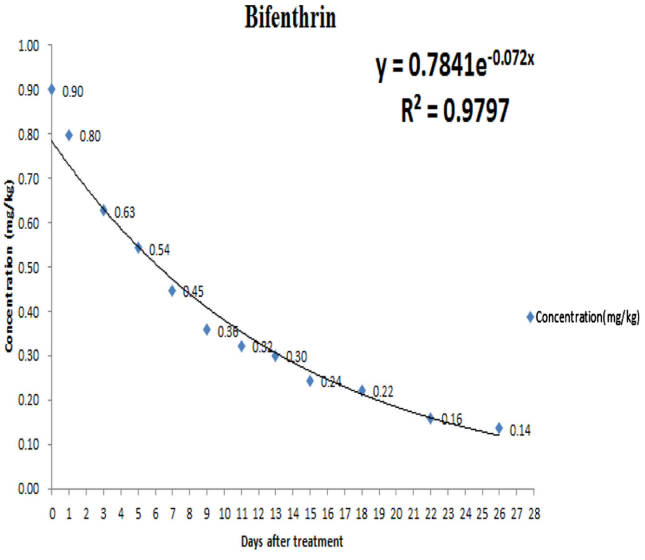


Fig. 2. Dissipation curve of bifenthrin.

쑥갓 생산단계 중 안전사용기준에 따라 표준희석살포농도로 1회 살포한 후 26일까지 12회 시료를 채취하여 잔류량 변화를 조사한 결과, bifenthrin은 살포 후 0일(3시간)은 0.90 ± 0.07 mg/kg이었고, 26일 후에는 0.14 ± 0.01 mg/kg, chlorothalonil은 79.12 ± 6.02 mg/kg ~ 4.60 ± 1.33 mg/kg로 나타났다. 약제 살포 후 12회 조사한 잔류량 변화는 Fig. 2, 3과 같다.

시험기간 중 쑥갓에 잔류된 bifenthrin의 초기 농도는 MRL인 5.0 mg/kg보다 낮은 농도를 나타내었고, chlorothalonil은 MRL인 5.0 mg/kg 보다 높은 79.12 mg/kg으로 15.8배 높게 나타났다. 이를 토대로 회귀식을 산출한 결과는 Table 5와 같이 $y=0.7841e^{-0.072x}$(R^2=0.9797), $y=75.681e^{-0.106x}$(R^2=0.9875)이고 생물학적 반감기는 9.63일과 6.54일로 각각 산출되었다.

생물학적 반감기에 대한 연구자들의 결과로 쑥갓에 대한 boscalid는 각각 4.9일 ~ 4.2일 이었고 spinetoram은 각각 3.0일~2.4일로 조사되었다[17]. 또한 시금치에 boscalid는 5.9일, 얼갈이배추 7.4일, 비타민 4.6일 및 청경채 4.3일로 조사되었으며 fludioxonil의 경우 시금치 3.0일, 얼갈이배추 4.0일, 비타민 3.2일 및 청경채 3.5일로 조사되었다[18]. 본 실험과는 다르게 생물학적 반감기를 보이는 것은 사용한 약제의 물리화학적 특성과 작물의 형태에 기인한 것으로 판단된다.

Table 5. Regression curves and biological half life of bifenthrin and chlorothalonil in crown daisy

No.	Pesticides	Regression curve		Half life(days)
		Equation	R^2	
1	Bifenthrin	$y=0.7841e^{-0.072x}$	0.9797	9.63
2	Chlorothalonil	$y=75.681e^{-0.106x}$	0.9875	6.54

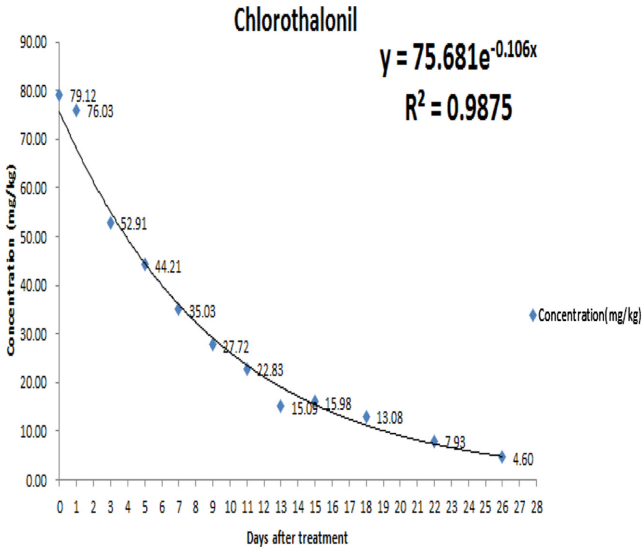


Fig. 3. Dissipation curve of chlorothalonil.

Table 6. Recovery rates, and LOD[a], LOQ[b] of pesticides

No.	Pesticides	Recovery(%)	LOD(mg/kg)	LOQ(mg/kg)	R^2
1	Bifenthrin	88.67±7.97	0.0015	0.0046	0.9985
2	Chlorothalonil	99.90±16.03	0.0002	0.0007	0.9999

[a]LOD, Limit of Detection; [b]LOD, Limit of Quantitation

Table 7. Recommended pre-harvest residue limits of the pesticides in crown daisy

Pesticides	PHRLs[a] (mg/kg)											Dissipation[b] constants (day^{-1})
	Days prior to harvest (day)											
	26	22	18	15	13	11	9	7	5	3	1	Harvesting day
Bifenthrin	11.7	10.2	9.0	8.2	7.6	7.2	6.7	6.3	5.9	5.5	5.2	5.0[c]	0.0326
Chlorothalonil	24.1	18.9	14.9	12.4	11.0	9.7	8.6	7.6	6.8	6.0	5.3	5.0[d]	0.0605

[a]PHRLs, Pre-harvest residue limit; [b]Dissipation constant of one time application
[c]Maximum residue limits of bifenthrin; [d]Maximum residue limits of chlorothalonil

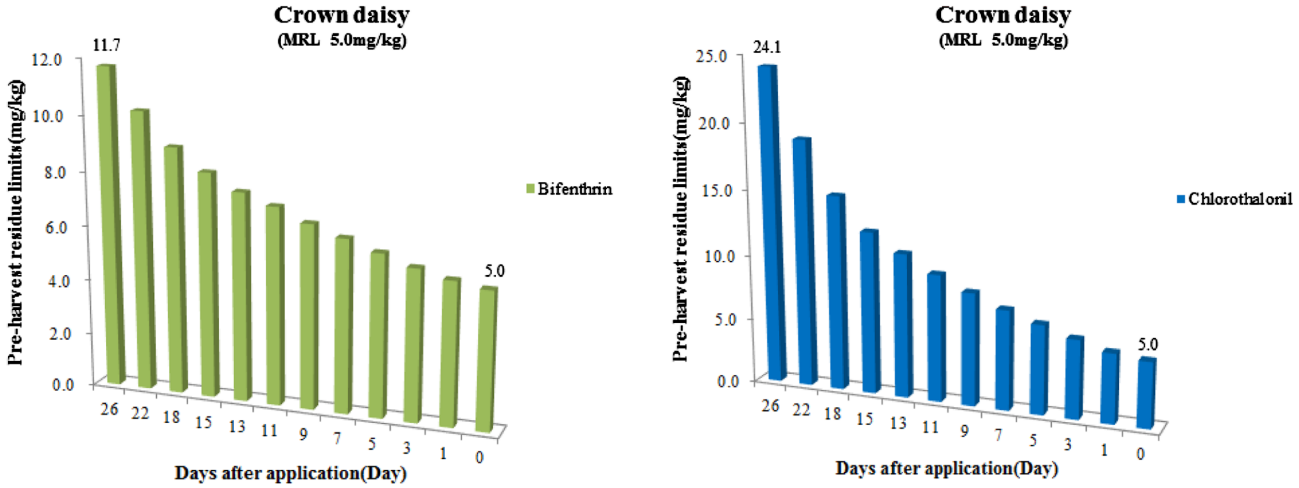


Fig. 4. Recommended PHRLs of bifenthrin and chlorothalonil in crown daisy.

회수율, 검출한계 및 정량한계

쑥갓 중 시험분석법을 통한 bifenthrin 및 chlorothalonil의 회수율은 88.67%~99.90% 범위로 상대표준편차 (Relative Standard Deviation, RSD%)는 7.97%~16.03%이며 검출한계는 0.0015~0.0002 mg/kg이고 정량한계는 0.0046~0.0007 mg/kg으로 검량선의 상관계수(R^2)는 0.9985 ~ 0.9999로 분석되었으며 Table 6과 같다.

Pre-harvest Residue Limits (PHRLs) 산출

공시 약제에 대한 생산단계 농약잔류 허용기준은 농약잔류감소회귀식($PHRLs = MRL \times e^{reduction\ constant \times pre\text{-}harvest\ interval}$)에 신뢰구간을 적용하여 PHRLs곡선을 이용하여 산출하였다.

생산단계 잔류허용기준은 작물 수확 시 잔류량이 MRLs을 초과하지 않도록 수확 전 일정 일자 별 잔류량을 설정한 기준 수치로서 현재 농림수산식품부에서는 농산물품질관리법에 의거 출하 예정일을 기준으로 하여 출하 10일 전까지 일자별로 잔류허용기준을 설정하여 생산단계 농산물의 잔류농약에 대한 안전성을 확보하고 있다. 생산단계 잔류허용기준 설정을 위한 여러 연구 결과로 취나물에 chlorfenapyr는 수확 10일전에 13.02 mg/kg, 수확 5일전에는 6.25 mg/kg, fenarimol은 각각 2.80 mg/kg~1.67 mg/kg로 보고하였으며[19] 또한 엇갈이배추의 수확 10일전 잔류량이 8.86~9.47 mg/kg 또는 5일전에 4.21~4.35 mg/kg 이하라면 수확 시 amisulbrom의 잔류농도가 MRL수준 이하로 잔류할 것으로 예측하였다[20].

Bifenthrin과 chlorothalonil를 표준희석 살포 농도로 살포했을 때 쑥갓 재배 중 bifenthrin과 chlorothalonil의 생산단계 잔류허용기준을 Table 7과 Fig. 4와 같이 추천할 수 있다.

증체율을 배제한 bifenthrin과 chlorothalonil의 희석효과

작물의 재배기간 중 농약의 잔류량에 영향을 미치는 것

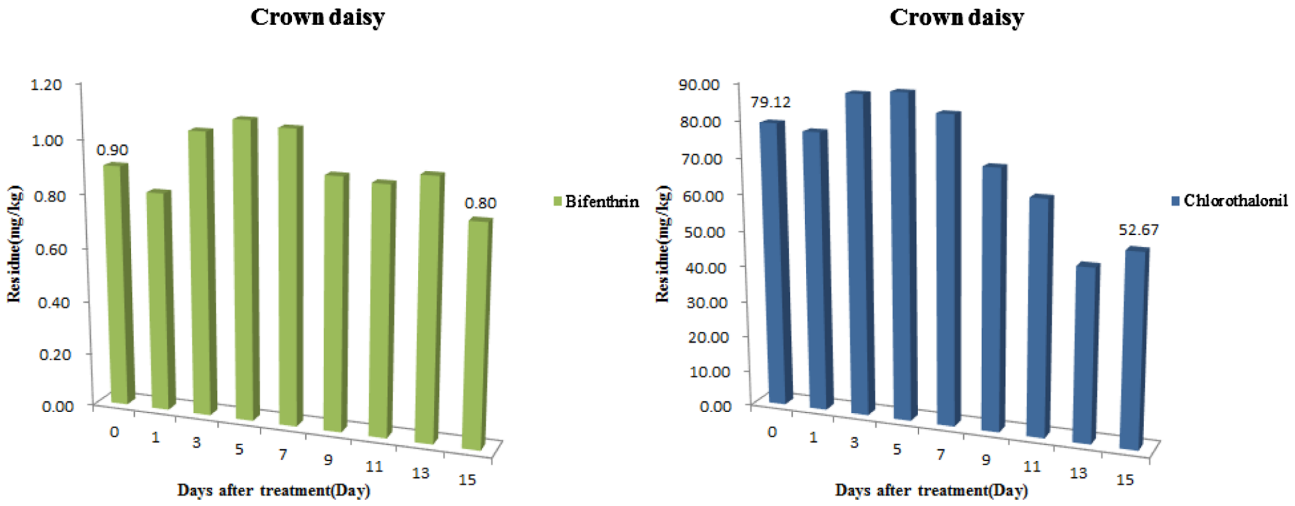


Fig. 5. Dissipation bar graph of bifenthrin and chlorothalonil after subtraction effect in crown daisy during experimental period.

은 온도, 광 미생물 및 작물의 증체 등과 같은 것에 영향을 받는다. 이 중 농약의 잔류량 감소에 가장 많은 영향을 주는 요인은 작물의 증체에 따른 희석효과를 들 수 있다[21].

기준량 처리시 bifenthrin 및 chlorothalonil의 경시적 잔류변화를 기준으로 하여 쑥갓의 무게 증가에 따른 희석효과를 비교해 보았다.

농약의 작물잔류성에 영향을 주는 가장 큰 요인 중에는 작물의 비대성장에 따른 희석효과를 들 수 있다. 비대성장에 의한 희석효과를 고려한 시험농약의 잔류 소실곡선은 Fig. 5와 같으며, 이 잔류소실곡선에서 bifenthrin과 chlorothalonil의 생물학적 반감기는 각각 173.29일, 19.80로 희석효과를 배제하였을 때 각각 163.66일과 13.26일이 길어진 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 두 시험 농약의 잔류감소곡선과 생물학적 반감기를 기준으로 쑥갓의 비대생장을 배제한 결과와 비대생장에 따른 희석효과를 고려한 잔류양상은 큰 차이를 나타내고 있다. 따라서 쑥갓의 비대성장으로 인한 희석효과가 시험 농약의 잔류에 영향을 줄 수 있기 때문에 생산단계 잔류허용기준 설정 연구에 있어 대상 작물의 품종과 생육도, 수분함량 등의 요인을 고려하여 검토되어야 할 것으로 판단된다.

국문요약

쑥갓의 안전성 확보를 위하여 쑥갓 재배기간 중 bifenthrin 및 chlorothalonil의 잔류양상을 연구하였다. 쑥갓에 유효성분 bifenthrin을 살포 후 0일(3시간)은 0.90 ± 0.07 mg/kg을 보였고, 26일후에는 0.14 ± 0.01 mg/kg이었으며, chlorothalonil은 0일(3시간)에 79.12 ± 6.02 mg/kg, 26일후에는 4.60 ± 1.33 mg/kg으로 나타났다.

쑥갓 중 bifenthrin과 chlorothalonil의 회수율은 각각 88.67 ± 7.97%와 99.90 ± 16.03%로 유효한 회수율 범위를 보였다. 쑥갓의 생육 기간 중 농약의 잔류량 변화는 first order kinetics model을 적용하여 해석한 결과 bifenthrin의 반감기는 9.63일이었으며, chlorothalonil은 6.54일이었다.

산출된 두 농약의 감소상수를 이용하여 생산단계 잔류허용기준을 산출한 결과 bifenthrin의 수확 26일 전 잔류량은 11.7 mg/kg이었으며, chlorothalonil은 24.1 mg/kg이었는데 수확 예정일에는 두 농약의 잔류허용기준이 모두 5.0 mg/kg 이하로 잔류하여 안전할 것으로 판단되었다. 쑥갓 생산단계 농산물의 농약 잔류허용기준을 설정하는데 기초자료로 활용하여 농산물 유통단계의 부적합에 따른 생산자의 경제적 손실을 최소화하고 소비자에 대한 안전성을 강화할 수 있다고 사료된다.

References

1. Jung E.B. and Shin M.K.:In '*Hyang Yak Dae Jun*', Young Lim Sa(3rd Ed.) Seoul, Korea, (1990).
2. Kameoka, H. Kitagawa, C. Husebe, Y.:The constituents of the steam volatile oil from *Chrysanthemum coronarium* L. var *spatiosum. J. Agri. Chem. Soc.*, **49**, 652-657 (1975).
3. Anyos, T. Steelink, C.:Fluresent petal constituents of *Chrysanthemum coronarium* L. *Arch. Biochem. Biophys.*, **90**, 63-67 (1960).
4. Mahahiro, T. Kazuhiro, C.:Novel plant growth inhibitors and an insect antifeedant from *Chrysanthemum coronarium* L. *Agric Biol. Chem.*, **48**, 1367-1369 (1984).
5. Fenik, J. Tankiewicz, M. Biziuk, M.:Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables, *Trac-Trend anal. Chem.*, **30**, 814-826 (2011).
6. Jeong Y.H., Kim J.U., Lee Y.D., Lim C.H., Hur J.H.:Modern pes-

ticide. first edition, Sigma-press, Seoul, Korea, pp. 5 (2004).
7. Park J.H., Park J.S., Abd El-Aty., A.M. Rahman., M.M. Na., T.W. Shim J.H.:Analysis of imidacloprid and pyrimethanil in shallot(*Allium ascalonicum*) grown under greenhouse conditions using tandem mass spectrometry: establishment of pre-harvest residue limits, *Biomed. Chromat.*, **27**, 451-457 (2012).
8. Lee J.H., Park Y.S., Kwon C.H., Lee Y.D., Kim, J. H.:Dissipation pattern of boscalid in cucumber under greenhouse condition. *J. Pestic. Sci.,* **12**, 67-73 (2008).
9. Lee D.Y., Kim Y.J., Lee S.J., Cho K.S., Kim S.G., Park M.H., Kang K.Y.:Establishment of pre-harvest residue limit of fungicide pyrimethanil and trifloxystrobin during cultivation of persimmon. *J. Environ. Agric.,* **31**, 45-51 (2012).
10. Kim Y.S., Park J.H., Lee Y.D., Lee K,S., Kim J.E.:Persistence and dislodgeable residues of chlorpyrifos and procymidone in lettuce leaves under greenhouse condition. *J. Environ. Agric.,* **21**, 149-155 (2002).
11. Ko G.Y., Kim K.H., Lee K.S.:Residual pattern of procymidone and chlorthalonil in grape during the period of cultivation and storage. *J. Environ. Agri.,* **23**, 47-51 (2004).
12. Ministry of Food and Drug Safety.:pre-harvest residue limits, (2018).
13. Korea Crop Protection Association.:Guideline of Pesticide Use. Republic of Korea, 244-515 (2018).
14. Ministry of Food and Drug Safety.:Analytical Practices Manual for Pesticide Residues in Foods, 5th Ed. **3**, 80-81, (2017).
15. International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use.:Quality Guidelines, Validation of Analytical Procedures, Available from http://www.ich.org/fileadmin/Public Web Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2 R1 Guideline.pdf.
16. Lee D.Y., Kim Y.J., Park M.H., Lee S.H., Kim S.G., Kim N.J., Kang K.Y.:Establishment of pre-harvest residue limit (PHRL) of fungicides azoxystrobin and difenoconazole on prunus mume fruits. *J. Pestic. Sci.,* **17**, 307-313 (2013).
17. Hwang E.J., Park J,E., Do J.A., Chung H.W., Chang H.R.:Residual Dissipation based on crop commodities classification of boscalid and spinetoram on crown daisy and sweet pepper under green houses., *J. Environ. Agri.,* **36**, 184-192 (2017).
18. Bae B.J., Lee H.K., Son K.A., Im G.J., Kim J.B., Kim T.H., Park J.W.:The residue property of fungicide boscalid and fludioxonil at the same time harvest leafy-vegetables. *J. pestic. Sci.*, **16**, 98-108 (2012).
19. Lim J.S., Hong J.H., Lee C.R., Han K.T., Lee Y.R., Lee K.S.:Establishment of pre-harvest residue limit(PHRL) of insecticide chlorfenapyr and fungicide fenarimol during cultivation of chwinamul(*Aster scaber*). *J. environ. Agric.*, **30**, 52-59 (2011).
20. Ahn K.G., Kim G.H., Kim G.P., Kim M.J., Hong S.B., Hwang Y.S., Kwon C.H., Son Y.W., Lee Y.D., Choung M.G.:Establishment of pre-harvest residue limit(PHRL) of the fungicide amisulbrom during cultivation of winter-grown cabbage. *J. Environ. Agric.*, **34**, 120-127 (2015).
21. Marin, A. Oliva, J. Garcia, C. Navarro, S. Barba, A.: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 (2003).