

碩士學位論文

취나물 栽培期間 중 殘留農藥의
경시적 변화

Residual Pattern of Pesticide in
Aster scaber During Cultivation

한밭대학교 産業大學院

工業化學科

權 純 德

2004年 8月

碩士學位論文

취나물 栽培期間 중 殘留農藥의
경시적 변화

Residual Pattern of Pesticide in
Aster scaber During Cultivation

指導教授 高章勉

이 論文을 工學碩士學位
請求論文으로 提出함

2004年 5月

한밭大學校 産業大學院

工業化學科

權 純 德

權純德의 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 (印)

審査委員 (印)

審査委員 (印)

2004年 6月

한밭대학교 産業大學院

목 차

표 목 차	i
그 립 목 차	ii
국 문 요 약	v
I. 서 론	1
II. 실험 및 방법	6
1. 실험재료	6
1-1. 공시작물	6
1-2. 공시약제	6
1-3. 표준물질 및 시약	6
1-4. 분석장비	7
2. 실험방법	13
2-1. 실험포장	13
2-2. 약제처리방법	13
2-3. 재배기간 중 시료의 채취 및 전처리	13
2-4. 작물의 잔류성 시험	16

2-4-1. Procymidone 분석	16
2-4-2. Chlorpyrifos, Cypermethrin 분석	16
2-4-3. Fenobucarb 분석	17
2-4-4. Flufenoxuron 분석	17
2-5. 기기분석 조건	19
2-6. 검량선의 작성	21
2-6-1. Chlorpyrifos, Procymidone, Cypermethrin, Fenobucarb 의 검량선 작성	21
2-6-2. Flufenoxuron 의 검량선 작성.....	21
III. 실험 및 방법	22
1. 검량선의 작성	22
2. 회수율 실험 및 검출한계	25
3. 재배기간 중 농약성분별 잔류량 변화	31
3-1. Chlorpyrifos의 잔류량 변화	31
3-2. Procymidone의 잔류량 변화	32
3-3. Fenobucarb의 잔류량 변화	33
3-4. Cypermethrin의 잔류량 변화	34

3-5. Flufenoxuron의 잔류량 변화	35
3-6. 회귀식을 이용한 재배기간 중 잔류농도 예측	38
IV. 결 론	40
참 고 문 헌	43
ABSTRACT	46

List of Tables

Table 1.	Standard for safe use and MRL of Aster scaber	4
Table 2.	Physico-chemical properties and toxicology of Chlorpyrifos ...	8
Table 3.	Physico-chemical properties and toxicology of Fenobucarb ...	9
Table 4.	Physico-chemical properties and toxicology of Procymidone ...	10
Table 5.	Physico-chemical properties and toxicology of Cypermethrin ...	11
Table 6.	Physico-chemical properties and toxicology of Flufenoxuron ...	12
Table 7.	Application guidelines and amount of the pesticide for Aster scaber	15
Table 8.	GC operation conditions for analysis of chlorpyrifos, cypermethrin and procymidone	17
Table 9.	GC operation conditions for analysis of chlorpyrifos	17
Table10.	HPLC operation condition for analysis of Flufenoxuron	20
Table 11.	Recovery and detection limit of the analytical method	23
Table 12.	Residual amounts after pesticide distribution on cultivation period (mg/kg)	36
Table 13.	Biological half-life of pesticides in radishes under green-house condition	37
Table 14	Predicted time of pesticides residue below MRL in Aster scaber	38

List of Figures

Fig. 1.	Survey on the safety assesment of agricultural products in NAQS(2002)	3
Fig. 2.	Scheme of treatment	14
Fig. 3.	Culibration curve of Chlorpyrifos	22
Fig. 4.	Culibration curve of Procymidone	23
Fig. 5.	Culibration curve of Fenobucarb	23
Fig. 6.	Culibration curve of Cypermethrin	24
Fig. 7.	Culibration curve of Flufenoxuron	24
Fig. 8.	Typical GC-ECD chromatograms of Chlorpyrifos in radishes extract	26
Fig. 9.	Typical GC-ECD chromatograms of Procymidone in radishes extract	27
Fig.10.	Typical GC-NPD chromatograms of Fenobucarb in radishes extract	28
Fig.11.	Typical GC-ECD chromatograms of Cypermethrin in radishes extract	29
Fig.12.	Typical HPLC-UVD chromatograms of Flufenoxuron in radishes extract	30

Fig.13.	Persistence of Chlorpyrifos in radishes under greenhouse condition	31
Fig.14.	Persistence of Procymidone in radishes under greenhouse condition	32
Fig.15.	Persistence of Fenobucarb in radishes under greenhouse condition	33
Fig.16.	Persistence of Cypermethrin in radishes under greenhouse condition	34
Fig.17.	Persistence of Flufenoxuron in radishes under greenhouse condition	35

List of Abbreviation

1. PHI : Pre-Harvest Interval
2. MNA : Maximum Number of Application
3. MRL : Maximum Residue Limit(최대잔류허용기준)
4. a.i : active ingredient(주성분)
5. GC/ECD : Gas Chromatograph / Electron Capture Detector(가스크로마토그래프/전자포획검출기)
6. GC/NPD : Gas Chromatograph / Nitrogen Phosphorous Detector(가스크로마토그래프/질소인검출기)
7. HPLC : High Performance Liquid Chromatograph(액체크로마토그래프)
8. UVD : Ultraviolet Detector(자외선분광검출기)
9. ADI : Acceptable Daily Intake(1일 섭취허용량)
10. LD₅₀ : Median Lethal Dose(반수치사량)
11. MDA : Minimum Detection Amount(최소검출량)
12. C.V : Coefficient of Variation(변이율)

국 문 요 약

취나물 栽培期間 中 殘留農藥의 경시적 변화

논문제출자 권 순 덕
지도교수 고 장 면

국립농산물품질관리원에서 실시하고 있는 안전성조사에서 부적합비율이 높은 품목인 취나물을 대상으로 안전한 농산물 생산과 최종 소비단계에서의 잔류량을 예측하기 위해 재배기간 중 잔류농약의 경시적 변화를 조사하였다.

이 실험은 취나물에서 검출빈도 및 잔류허용기준 초과 빈도가 높은 농약인 Chlorpyrifos, Procymidone, Fenobucarb, Cypermethrin, Flufenxuron을 각각 기준량과 배량으로 희석하여 수확 15일 전에 약제를 처리한 후 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 13, 15일째에 시료를 채취하여 GC/NPD, GC/ECD, HPLC/UVD를 이용하여 검출량을 측정하였다.

Chlorpyrifos의 최초 살포시 표준량 4.66 mg/kg, 배량 11.50 mg/kg에서 15일차에서는 각각 79.1 %(기준량), 82.9 %(배량)의 감소율을 보였다. 회귀식으로 반감기를 계산한 결과 기준량 7.4일, 배량 6.4일 이었다.

Procymidone의 최초 살포시 표준량 66.62 mg/kg, 배량 119.90 mg/kg에서 15일차에서는 각각 63.8 %(기준량), 63.5 %(배량)의 감소율을 보였다. 회귀식으로 반감기를 계산한 결과 기준량 9.3일, 배량 9.5일 이었다.

Fenobucarb의 최초 살포시 표준량 16.94 mg/kg, 배량 38.77 mg/kg 에서 15일차에서는 각각 84.0 %(기준량), 85.1 %(배량)의 감소율을 보였다. 회귀식으로 반감

기를 계산한 결과 기준량 8.1일, 배량 7.5일 이었다.

Cypermethrin의 최초 살포시 표준량 2.32 mg/kg, 배량 5.19 mg/kg 에서 15일차에 서는 각각 82.3 %(기준량), 86.1 %(배량)의 감소율을 보였다. 회귀식으로 반감기를 계산한 결과 기준량 5.8일, 배량 5.2일 이었다.

Flufenoxuron의 최초 살포시 표준량 3.50 mg/kg, 배량 6.55 mg/kg 에서 15일차에 서는 각각 71.1 %(기준량), 73.4 %(배량)의 감소율을 보였다. 회귀식으로 반감기를 계산한 결과 기준량 8.1일, 배량 7.5일 이었다.

앞에서의 결과들로 미루어 볼 때 취나물에 대한 잔류허용기준이 설정되어 있는 Cypermethrin의 경우 약제 처리 후 초기 잔류량이 기준 2.32 mg/kg으로 MRL인 5.0 mg/kg보다 낮은 것을 알 수 있었다. 하지만 당해품목에 기준이 미 설정된 Chlorpyrifos, Procymidone, Fenobucarb, Flufenoxuron은 기준량으로 약제 살포 후 MRL 이하로 분해되기 까지는 22.8 - 66.8일 정도가 소요됨을 알 수 있었다.

I. 서 론

농작물의 재배에 있어서 품질향상 및 생산성향상과 노동력 절감을 위하여 병·해충 및 잡초의 방제는 필수적이다. 이를 위하여 물리적, 화학적 및 생물학적 방제 수단이 다양하게 강구되고 있으며 이중 화학적 방제, 즉 농약은 현대농업에서 없어서는 안 되는 가장 중요한 농업자재로 인식되어 왔다. 인구의 증가에 따른 농산물 수요의 증가로 농약의 생산 및 사용은 해마다 증가하고 있는 실정이다.^(1,2)

농약은 일정기간 작물체에 잔류하여 약효를 지속시키는 반면, 생산물에 잔존되어 식품오염과 환경오염으로 국민의 보건을 위협하고 있다. 이러한 농약의 양면성 때문에 근래에 들어서는 그 개발과정에서부터 병·해충이나 잡초에 대한 효능뿐 아니라 인간에 대한 위해성 및 안전성 문제까지도 강조되고 있다.^(3,4)

농약의 위해성은 농약 살포 중에 사용자의 취급부주의나, 오·남용 등으로 인한 일시적인 급성중독과 식품에 잔류하여 장기간 섭취로 인한 만성중독이 있다. 만성중독은 소량의 농약을 섭취할 때 그 지용성과 잔류성으로 인하여 동물체내의 지방조직에 축적된 농도 때문에 중독을 일으킨다. 그러므로 농약으로부터 식품의 안전성을 확보하기 위하여 식량농업기구와 세계보건기구에서 일일섭취허용량(ADI)를 설정하고 이를 토대로 각국에서 식품중의 잔류농약 허용기준을 설정하여 시행하고 있다.

국내에서는 보건복지부에서 1990년 9월부터 농산물 28종, 농약 17종에 잔류허용기준을 설정하여 시행하여 왔으며, 1992년에는 농산물 53종, 농약 33종, 1993년에는 농산물 58종, 농약 38종, 1997년에는 대부분의 농산물과 농약 203종, 2003년 현재 농산물에 대한 319종에 대해 잔류허용기준을 설정하여 시행하고 있다.⁽⁵⁻⁸⁾

농산물은 공산품에 비해 유통단계가 복잡하고 특히 신선채소류의 경우 유통기간이 극히 짧아 유통단계 농산물에 대한 농약잔류량 조사에서 기준치를 초과한 농산물은 분석결과가 나오기 전에 이미 당해 농산물은 소비된 경우가 많아 위해성을 제거하거나 감소시킬 수 없는 실정이다. 반면 생산단계 농산물의 농약잔류량 조사는 기준치를 초과한 농산물이 용도전환, 출하연기 및 폐기 등의 조치로 농산물이 유통되기 전에 미리 차단되고 있다. 따라서 소비자에게 안전성이 확인된 농산물을 공급할 수 있는 장점이 있어 생산단계 농산물에 대한 농약잔류량 조사의 중요성이 대두되고 있다. 그러나 유통단계 중에 있는 농산물의 분석결과는 보건복지부에서 잔류허용기준을 대부분 설정하여 적용하고 있지만, 생산단계 중에 있는 농산물의 분석결과를 적용할 기준은 24종 농산물, 55성분에 대한 132개의 기준만 설정되어 있는 실정이다. ^(8,9,10)

작물체에 부착된 농약은 대부분 표면에서 햇빛에 의한 분해, 강우에 의한 용해 및 유출, 휘산에 의한 소실, 비대성장 등에 의한 희석효과로 농도가 낮아지며, 농작물에 침투한 농약도 미생물 및 효소에 의한 대사 작용을 받아 분해되는 등 여러 가지 요인으로 시간의 흐름에 따라 점차 감소된다. ⁽¹¹⁾ 따라서 농약이 감소되는 요인을 종합하여 생물학적 반감기를 구하고 생산단계 농산물의 농약잔류량에 적용시킨다면 잔류허용기준을 초과하는 농산물을 유통되기 전에 미리 차단할 수 있으며 이로 인해 소비자의 건강보호와 생산자의 경제적, 법적 피해를 최소화할 수 있을 것이다.

국립농산물품질관리원에서는 1997년부터 농수산물품질관리법에 근거하여 농산물의 품질향상과 안전한 농산물의 생산, 공급을 위해 생산단계 및 출하 전 농산물에 대한 잔류허용기준을 설정하여 잔류허용기준을 초과할 경우 출하연기, 용도전환, 폐기 등을 통해 출하 및 유통을 사전에 차단하고 있다. ⁽¹²⁾

국립농산물품질관리원에서 2002년 실시한 농산물의 농약잔류분석 결과를 보면 134개 품목 56,010건을 분석하여 57개 품목 600건에서 잔류허용기준치를 초과하였다. 그 중에서 채소류가 88.4 %로 대부분을 차지하였으며, 주요 품목은 Fig. 1과 같으며, 들깨잎 9.8 %, 취나물 7.5 % 및 상추, 썩갯, 열무 등 엽채류에서 부적합이 많았다.

엽채류에서 잔류허용기준을 많이 초과하는 원인으로는 들깨잎, 취나물 등 일부 소면적재배작물에 사용할 수 있는 농약이 없거나 부족하여 다른 작물에 등록된 농약이 관행적으로 사용됨으로서 엽채류의 특성상 표면적이 다른 작물에 비해 넓어 단위 면적당 농약의 부착량이 많다. 또 분석결과 당해 품목에 잔류허용기준이 설정되어 있지 않은 경우가 많아, 식품의약품안전청의 적용지침에 따라 채소류의 경우 소분류(엽경채류, 과채류, 근채류)중 가장 낮은 기준을 적용하기 때문이었다. ⁽¹³⁾

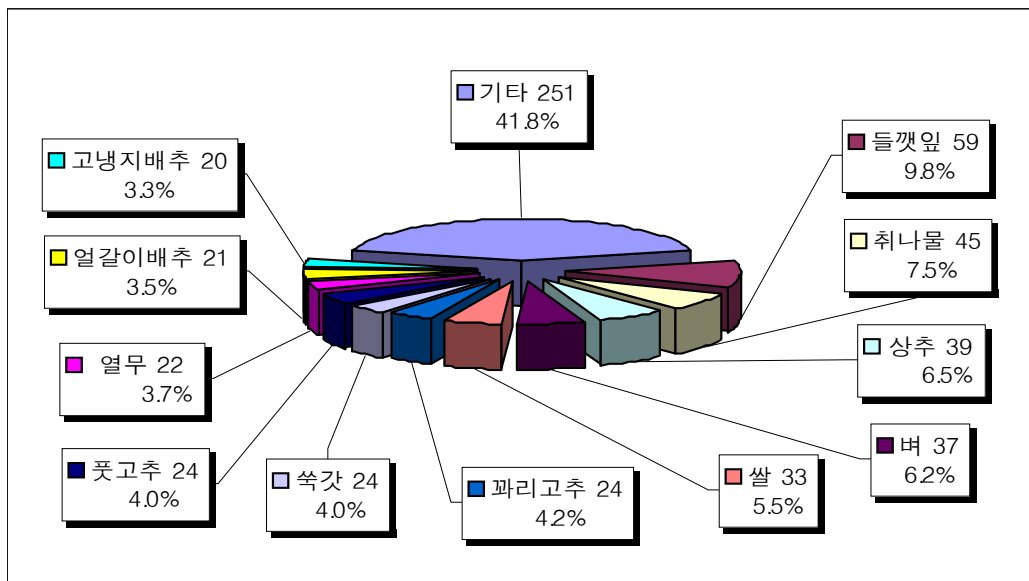


Fig. 1. Survey on the safety assesment of agricultural products in NAQS(2002)

이처럼 들깨잎, 취나물과 같은 소면적 재배작물에 사용되는 농약은 그 수요가 적어 시장성이 적은 관계로 농약회사에서 적용농약 개발을 기피해왔으며 이에 따라 농촌진흥청에서 소면적 재배작물에 대한 안전사용기준을 설정하기 위해 직권시험을 실시해오고 있다. 또 최근 생산단계의 농산물에 적용할 수 있는 기준을 마련하기 위해 많은 연구가 이루어져 왔다. 김일중은 들깨잎에서 Chlorpyrifos와 Cypermethrin 등의 적용을 시도하였으며, 고광용은 같은 들깨잎에서 Procymidone 등을 연구하였다. 또 김광일은 열무에서 Chlorpyrifos와 Flufenoxuron 등에 대하여 반감기를 구하였다.^(9,10,14) 이들 연구를 통하여 허용기준을 초과하는 농산물에 대해 농약성분을 대상으로 생산단계 농산물에 적용되어 질 수 있는 반감기를 구하고 이를 실제 잔류분석과정에서 적용시킬 예정이다. 그러나 국립농산물품질관리원의 잔류분석 결과에서 보듯이 잔류허용기준 초과 농산물 중 두 번째로 많은 취나물에 대한 재배기간 중의 농약잔류량 변화에 대한 실험은 없는 실정이다.

최근 취나물은 다년생 초본으로 약리작용을 지님과 동시에 영향이 풍부하여 나물 및 쌈으로 많이 이용되고 있어 재배가 적극 권장되고 있다.⁽¹⁵⁾ 그러나 취나물에 대한 안전사용기준 및 잔류허용기준은 Table 1. 과 같이 7성분 밖에 설정되어 있지 않다.^(16,17)

Table 1. Standard for safe use and MRL of Aster scaber

Pesticides	Safe use standard		MRL (ppm)
	PHI(day)	MNA	
Azoxystrobin	7	3	3.0
Cadusafos	preplant application	1	0.2
Cypermethrin	5	2	5.0
Fenvalerate	5	3	3.0
Imidacloprid	5	3	3.0
Pymetrozine	7	2	1.0
Fenbuconazole	not established		3.0

국립농산물품질관리원에서 2002년 실시한 취나물에서의 농약잔류분석 결과를 보면 검출빈도가 높은 성분은 Chlorpyrifos, Isoprothiolan, Fenobucarb, Iprobenfos, Endosulfan, Cypermethrin, Procymidone, lufenoxuron 순 이었으며, 잔류허용기준을 초과하는 성분은 Chlorpyrifos, Isoprothiolan, EPN, Fenobucarb, Flufenoxuron 순으로 나타났다.

Chlorpyrifos는 허용기준을 기타채소류에서 0.01ppm으로 적용하고 있어 취나물과 같이 허용기준이 설정되어 있지 않은 채소류의 경우 잔류허용기준을 초과하는 경우가 많았다.

Fenobucarb, Flufenoxuron은 취나물에 안전사용기준 및 잔류허용기준이 설정되어 있지 않으며, 허용기준 적용시 식품의약품안전청의 적용지침에 따라 농약잔류특성에 의한 분류기준에 따라 가장 낮은 기준을 적용하기 때문에 부적합 비율이 높게 나타났다.

Procymidone은 채소류에서 잣빛곰팡이병 및 잎마름병을 방제하기 위해 생산농가에서 관행적으로 많이 사용하고 있다.

Cypermethrin은 취나물에 안전사용기준과 잔류허용기준이 설정되어 있으며, 생산농가에서 진딧물, 청벌레의 방제를 위해 많이 사용하고 있어 검출빈도가 높게 나타났다.

따라서 본 연구에서는 검출빈도 및 잔류허용기준 초과 빈도가 높은 농약인 Chlorpyrifos, Fenobucarb, Procymidone, Cypermethrin, Flufenxuron을 수확 15일 전에 약제를 처리한 후 경시적 농약잔류량 변화를 조사하였다. 이를 통해 최종 소비단계에서의 잔류량 예측 및 생산단계 허용기준 설정을 위한 기초 자료로 활용하며, 안전한 농산물을 생산함에 있어 농민들이 올바른 농약안전사용기준을 준수할 수 있도록 지도용으로 활용코자 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1-1. 공시작물

본 실험에 사용된 취나물은 농가에서 많이 재배되고 있는 참취를 재배하여 경시적 변화를 조사하였다.

1-2. 공시약제

취나물 재배시 처리한 약제는 Cypermethrin(톱단 유제 a.i. 2.5%, 동부한농), Chlorpyrifos(톱단 유제 a.i. 10%, 동부한농), Fenobucarb(영일비피 유제 a.i. 50%, 영일케미컬), Flufenoxuron(카스케이드 분산성액제 a.i. 5%, 정보화학), Procymidone(스미렉스 수화제 a.i. 50%, 동방아그로)를 각각 구입하여 사용하였다. 각 약제별 물리·화학적 성질과 독성은 Table 2~6와 같았다.^(18,19)

1-3. 표준물질 및 시약

실험에 사용된 표준물질 Chlorpyrifos(purity 99.5%), Fenobucarb(purity 98.0%), Flufenoxuron (purity 99.5%), Procymidone(purity 98.0%), Cypermethrin(purity 91.0%)은 Dr. Ehrenstorfer사로부터 구입하였으며, 유기유매로는 acetonitrile, acetone, n-hexane, methylene chloride을 Merk사(Germany)의 잔류농약분석급(pesticide residue analysis grade)을 사용하였고, 염화나트륨(sodium chloride)은 Merk사의 특급시약을 사용하였다. 정제에 사용된 Florisil

SPE cartridge(1g/6mL), amino propyl SPE cartridge(1g/6mL)는 Varian사 제품을 사용하였으며, 물은 초순수제조장치(Barnstead사)에서 얻은 18.2 MΩ water를 사용하였다.

실험에 사용된 표준물질 Chlorpyrifos, Fenobucarb, Procymidone, Cypermethrin은 20% acetone/hexane에 녹여 표준용액을 조제하였고, Flufenoxuron은 acetonitrile에 녹여 표준용액을 조제하였으며, -20℃ 이하의 냉동고에 보관하면서 필요농도로 희석하여 사용하였다.

1-4. 분석장비

GC는 ECD(Ni⁶³) 및 NPD(with 7683 series autosampler)가 부착된 Agilent 6890 series plus를 사용하였으며, HPLC는 UVD가 장착된 Hewlett Packard 1100 series 를 사용하였다. Homogenizer는 POLYTRON PT3100, 원심분리기는 (주)한일과학의 UNION32R, 진공회전농축기는 EYELA, 질소미세농축기는 Varian사 N-EVAP111을 사용하였다.

Table 2. Physico-chemical properties and toxicology of Chlorpyrifos

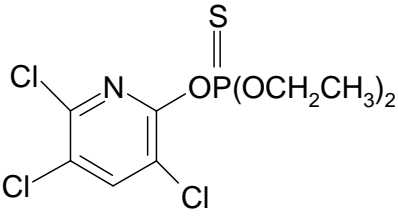
Chemical structure	
Common name	Chlorpyrifos (C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS)
Chemical name	O, O-diethyl-O-(3, 5, 6-trichloro-2-pyridyl)-phosphorothioate
Properties	<ul style="list-style-type: none"> • M.p. 42-43°C, V.p. 2.7mPa(25°C), • Solubility : In water 1.4 mg/L(25°C), In Benzene 7.9 mg/kg, In Acetone 6.5 mg/kg, In Methanol 450g/kg In Chloroform 6.3mg/kg,
Toxicology	<ul style="list-style-type: none"> • Moderately toxic • ADI : 0.01 mg/kg • Acute oral LD₅₀ for rats 135-163mg/kg. • Acute percutaneous LD₅₀ for rabbit 2000mg/kg
Mode of action	Non-systemic insecticide with contact, stomach, and respiratory action
Applications	Control of Coleoptera, Diptera, Homoptera and Lepidoptera in soil or on foliage in a wide range of crops.

Table 3. Physico-chemical properties and toxicology of Fenobucarb

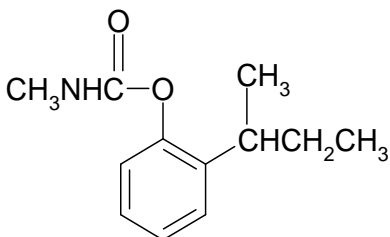
Chemical structure	
Common name	Fenobucarb (C ₁₂ H ₁₇ NO ₂)
Chemical name	2-Sec-Butyl phenyl methylcarbamate
Properties	<ul style="list-style-type: none"> · M.p. 31-32°C, B.p. 112-112°C (0.2mmHg), · Solubility : In water 420 mg/L(20°C), 610 mg/L(30°C), In Acetone, Benzene, Chloroform, Xylene, Toluene > 1 (all in kg/kg at room temperature)
Toxicology	<ul style="list-style-type: none"> · Moderately toxic · Acute oral LD₅₀ for male rats 623 mg/kg. · Acute percutaneous LD₅₀ for rabbits 10,250 mg/kg
Mode of action	Non-systemic insecticide with contact action
Applications	Control of leafhoppers, planthoppers, thrips, and weevils on rice, tea, sugar cane, wheat, cucurbits, aubergines, and capsicums. Control of bollworms and aphids on cotton.

Table 4. Physico-chemical properties and toxicology of Procymidone

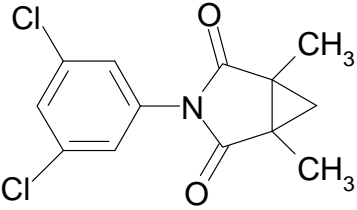
Chemical structure	
Common name	Procymidone (C ₁₃ H ₁₁ NO ₂ Cl ₂)
Chemical name	N-(3, 5-Dichlorophenyl)-1, 2-dimethyl cyclopropane-1, 2-dicarboximide
Properties	<ul style="list-style-type: none"> • M.p. 166-166.5 °C; (tech., 164-166 °C), V.p. 18 mPa(25°C), • Solubility : In water 4.5 mg/L(25°C), Slightly soluble in alcohols, In Acetone 180, Xylene 43, Chloroform 210, Methanol 16 (all in g/L)
Toxicology	<ul style="list-style-type: none"> • Slightly toxic • ADI : 0.1 mg/kg • Acute oral LD₅₀ for rats 6,800-7,700 mg/kg. • Acute percutaneous LD₅₀ for rats > 2500 mg/kg
Mode of action	Systemic fungicide with protective and curative properties. Absorbed through the roots, with translocation to leaves and flowers.
Applications	Control of <i>Botrytis</i> , <i>Sclerotinia</i> , <i>Monilia</i> , and <i>Helminthosporium</i> spp. on fruit and vegetables.

Table 5. Physico-chemical properties and toxicology of Cypermethrin

Chemical structure	
Common name	Cypermethrin (C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃)
Chemical name	(RS)-α-cyano-3-Phenoxybenzyl(1RS)-Cis,trans-3-(2,2-dichloro Vinyl)-2,2-dimethyl-Cyclopropanecarboxylate
Properties	<ul style="list-style-type: none"> • M.p. 80.5 °C; (tech., 60–80 °C), V.p. 2.3×10⁻⁴ mPa(20 °C), • Solubility : In water 0.004 mg/L(pH 7). In Acetone, Chloroform, Cyclohexanone, Xylene >450, Ethanol 337, Hexane 103(all in g/L, 20 °C)
Toxicology	<ul style="list-style-type: none"> • Slightly toxic • ADI : 0.05 mg/kg • Acute oral LD₅₀ for rats 250–4,150 mg/kg. • Acute percutaneous LD₅₀ for rats > 4920 mg/kg
Mode of action	Non-systemic insecticide with contact and stomach action. Also exhibits anti-feeding action. Good residual activity on treated plants.
Applications	Control of a wide range of insects, especially Lepidoptera, but also Coleoptera, Diptera, Hemiptera, and other classes, in fruit ,vegetables, etc.

Table 6. Physico-chemical properties and toxicology of Flufenoxuron

Chemical structure	
Common name	Flufenoxuron (C ₂₁ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O ₃)
Chemical name	1 - [4 - (2 - c h l o r o - a , a , a -trifluoro-p-tolyloxy)-2-fluorophenyl]-3-(2,6-difluorobenzoyl) urea
Properties	<ul style="list-style-type: none"> • M.p. 169–172 °C, V.p. 6.52×10⁻⁹ mPa(20 °C), • Solubility : In water 7×10⁻¹¹ g/L(pH7, 15 °C), 4 μg/L(25 °C). In Acetone 82, Xylene 6, dichloromethane 24(all in g/L)
Toxicology	<ul style="list-style-type: none"> • Moderately toxic • Acute oral LD₅₀ for rats >3,000 mg/kg. • Acute percutaneous LD₅₀ for rats > 2,000 mg/kg
Mode of action	Insect and acarid growth regulator with contact and stomach action. Treated larvae die at the next moult or during the ensuing instar. Treated adults lay non-viable eggs.
Applications	Control of immature stages of many phytophagous mites and insect pests on fruit and vegetables.

2 실험 방법

2-1. 실험 포장

취나물 실험 포장은 충남 논산시 양촌면 명학리 소재의 비닐하우스 1개동을 임차하여 사용하였으며, 2003년 4월 15일 농약을 살포하였다. 포장 내 시험구는 약제처리별로 기준량 및 배량을 3 반복 배치하였고, 교차 오염을 방지하기 위하여 각 시험구 사이에 1m의 완충지대를 두었다. 약제처리별 시험구 배치도는 Fig. 2와 같다.

2-2. 약제처리 방법

약제는 안전사용기준에 의거하여 표준희석배수(표준량) 및 표준희석배수의 1/2(배량)로 희석하였으며, 농가에서 사용하는 분무기를 이용하여 수확 15일 전에 약액이 충분히 묻도록 균일하게 1회 살포하였다. 실제 사용된 약량과 기준에 관한 사항은 Table 7과 같다.⁽¹⁶⁾

2-3. 채배기간 중 시료의 채취 및 전처리

시료채취는 약제살포 2시간 후(0일차), 1, 2, 3, 5, 7, 10, 13, 15일차까지 동일 시간 대에 성장상태가 균일한 시료를 선택하여 처리구 당 2kg 이상씩 채취하였으며, 채취한 시료는 폴리에틸렌 봉지에 담아 봉합한 후 얼음이 채워진 아이스 박스를 이용하여 신속히 실험실로 운반하였다. 운반된 시료는 즉시 blending하여 골고루 혼합한 후 처리구별로 분석에 필요한 양(50-20g)을 정확히 측정하여 플라스틱 용기에 넣어 밀봉하고 시료 분석 전까지 -40℃ 냉동고에 보관하였다.^(17,20)

Fig. 2. Scheme of treatment

Table 7. Application guidelines and amount of the pesticide for
Aster scaber

2-4. 작물의 잔류성 시험

2-4-1. Procymidone 분석

세절한 시료 20g에 acetonitrile 100mL를 가하여 homogenizer(5000rpm)를 이용하여 5분 동안 마쇄 추출하고, 여기에 염화나트륨 10g을 넣고 다시 2분간 마쇄 추출하였다. 추출한 시료를 원심분리기(2000rpm)에 넣고 4분간 원심분리시켰다. 원심분리된 시료 중 acetonitrile(상층액)에서 10mL를 취하여 진공회전 농축기를 이용하여 40°C이하의 수욕상에서 2-3mL 정도로 감압 농축한 후, 질소미세 농축기로 잔량을 완전히 농축하였다. 농축된 시료를 hexane:methylene chloride:acetonitrile = 50:48.5:1.5(v/v/v) 용매 2mL로 용해하였다. 미리 6mL의 hexane으로 활성화시킨 Florisil SPE cartridge에 위의 용해된 시료 1mL를 추가하고, 이를 hexane:methylene chloride:acetonitrile = 50:48.5:1.5(v/v/v) 용매 6mL로 용출시킨 후 질소미세농축기로 농축하고, 다시 1mL의 20% acetone/hexane으로 재용해하여 GC-ECD로 분석하였으며, 검출된 농도가 검량선의 범위에 들 수 있도록 희석 배수를 조절하여 기기분석을 실시하였다.^(17,20-24)

2-4-2. Chlorpyrifos 및 Cypermethrin 분석

세절한 시료 20g에 acetonitrile 100mL를 가하여 homogenizer(5000rpm)를 이용하여 5분 동안 마쇄 추출하고, 여기에 염화나트륨 10g을 넣고 다시 2분간 마쇄 추출하였다. 추출한 시료를 원심분리기(2000rpm)에 넣고 4분간 원심분리시켰다. 원심분리된 시료 중 acetonitrile(상층액)에서 10mL를 취하여 진공회전 농축기를 이용하여 40°C이하의 수욕상에서 2-3mL 정도로 감압 농축한 후, 질소미세 농축기로 잔량을 완전히 농축하였다. 농축된 시료를 hexane:methylene

chloride:acetonitrile = 50:48.5:1.5(v/v/v) 용매 2mL로 용해하였다. 미리 6mL의 hexane으로 활성화시킨 Florisil SPE cartridge에 위의 용해된 시료 1mL를 추가하고, 이를 hexane:methylene chloride:acetonitrile = 50:48.5:1.5(v/v/v) 용매 6mL로 용출시킨 후 질소미세농축기로 농축하고, 다시 1mL의 20% acetone/hexane으로 재용해하여 GC-ECD로 분석하였으며, 검출된 농도가 검량선의 범위에 들 수 있도록 희석 배수를 조절하여 기기분석을 실시하였다.^(17,20-24)

2-4-3. Fenobucarb 분석

세절한 시료 50g에 acetonitrile 100mL를 가하여 homogenizer(5000rpm)를 이용하여 5분 동안 마쇄 추출하고, 여기에 염화나트륨 20g을 넣고 다시 2분간 마쇄 추출하였다. 추출한 시료를 원심분리기(2000rpm)에 넣고 4분간 원심분리시켰다. 원심분리된 시료 중 acetonitrile(상층액)에서 20mL를 취하여 진공회전 농축기를 이용하여 40°C이하의 수욕상에서 2-3mL 정도로 감압 농축한 후, 질소미세 농축기로 잔량을 완전히 농축하였다. 농축된 시료를 20% acetone/hexane 용매 2mL로 용해하였다. 미리 6mL의 hexane으로 활성화시킨 Florisil SPE cartridge에 위의 용해된 시료 1mL를 추가하고, 이를 20% acetone/hexane 용매 6mL로 용출시킨 후 질소미세농축기로 농축하고, 다시 1mL의 20% acetone/hexane으로 재용해하여 GC-NPD로 분석하였으며, 검출된 농도가 검량선의 범위에 들 수 있도록 희석 배수를 조절하여 기기분석을 실시하였다.^(17,20-24)

2-4-4. Flufenxuron 분석

세절한 시료 20g에 acetonitrile 100mL를 가하여 homogenizer(5000rpm)를 이용하여 5분 동안 마쇄 추출하고, 여기에 염화나트륨 10g을 넣고 다시 2분간 마

쇄 추출하였다. 추출한 시료를 원심분리기(2000rpm)에 넣고 4분간 원심분리 시켰다. 원심분리된 시료 중 acetonitrile(상층액)에서 20mL를 취하여 진공회전 농축기를 이용하여 40°C이하의 수욕상에서 2-3mL 정도로 감압 농축한 후, 질소미세 농축기로 잔량을 완전히 농축하였다. 농축된 시료를 hexane:methylene chloride = 50:50(v/v) 용매 2mL로 용해하였다. 미리 6mL의 hexane:methylene chloride = 50:50(v/v) 용매로 활성화시킨 amino propyl SPE cartridge에 위의 용해된 시료 1mL를 추가하고, 이를 hexane:methylene chloride = 50:50(v/v) 용매 5mL로 유출시켜 버린 후, methylene chloride 6mL로 용출하였다. 질소미세농축기로 농축하고, 다시 1mL의 acetonitrile로 재용해하여 HPLC/UVD로 분석하였으며, 검출된 농도가 검량선의 범위에 들 수 있도록 희석 배수를 조절하여 기기분석을 실시하였다.^(17,20-24)

2-5. 기기분석 조건

취나물에서 Chlorpyrifos, Cypermethrin, Procymidone, Fenobucarb, Flufenxuron의 분석조건은 Table 8-10와 같다.

Table 8. GC operation condition for analysis of Chlorpyrifos, Cypermethrin and Procymidone

Instrument	Agilent 6890 Series Plus(with 7683 Series autosampler)
Detector	ECD
Temperatures	
Injection port	250 °C
Column Oven	130 °C(1min hold)→8 °C/min(250 °C)→10 °C/min(300 °C) →300 °C(5min hold)
Detector	320 °C
Column	DB-1, i.d 0.25 mm, length 30 m, thickness 0.25 μ m
Carrier gas	1.0 ml/min N ₂ gas
Split ratio	1 : 50
Injectio Volume	1 μ l

Table 9. GC operation condition for analysis of Fenobucarb

Instrument	Agilent 6890 Series Plus(with 7683 Series autosampler)
Detector	NPD
Temperatures	
Injection port	250 °C
Column Oven	130 °C(1min hold)→8 °C/min(250 °C)→10 °C/min(300 °C) →300 °C(5min hold)
Detector	315 °C
Column	DB-1, i.d 0.25 mm, length 30 m, thickness 0.25 μ m
Carrier gas	1.0 ml/min N ₂ gas
Split ratio	Splitless
Injectio Volume	1 μ l

Table 10. HPLC operation condition for analysis of Flufenxuron

Instrument	Hewlett Packard 1100 Series(with autosampler)
Detector	UV 257 nm
Column	C18(Luna 5 μ C18(2), 4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m, Phenomenex)
Mobile phase	Acetonitrile : dH ₂ O = 75 : 25 (V/V)
Flow rate	1.0 ml/min
Injection Volume	10 μ l

위의 Table 8조건에서 Chlorpyrifos의 머무름 시간은 12.9분, Procymidone은 14.1분이었으며, Cypermethrin의 경우 20.9, 21.00 및 21.09분이었다. Table 9조건에서 Fenobucarb의 머무름 시간은 8.1분이었으며, Table 10조건에서 Flufenxuron의 머무름 시간은 12.1분이었다.

2-6. 검량선의 작성

2-6-1. Chlorpyrifos, Procymidone, Cypermethrin, Fenobucarb의 검량선 작성

Chlorpyrifos(purity 99.5%) 표준품 0.1005 g, Procymidone(purity 98.0%) 표준품 0.1020 g, Cypermethrin(purity 91.0%) 표준품 0.1098 g, Fenobucarb(purity 98.0%) 표준품 0.1020 g을 100 mL의 acetone에 녹여 각각 1000 mg/kg의 stock solution을 조제하였으며, 이 stock solution을 다시 20% acetone/hexane에 희석하여 100 mg/kg를 조제하였다. Chlorpyrifos, Procymidone 및 Fenobucarb는 다시 20% acetone/hexane에 용해하여 1.25, 2.5, 5.0, 7.0, 10, 15, 20 mg/kg의 표준용액을 만들고, Cypermethrin의 경우에도 20% acetone/hexane으로 0.625, 1.25, 2.5, 3.75, 5.0, 7.5, 10 mg/kg의 표준용액을 만들어 일정량을 GC-ECD/NPD에 주입하여 나타난 chromatogram 상의 peak area 또는 height를 기준으로 검량선을 작성하였다.

2-6-2. Flufenxuron의 검량선 작성

Flufenoxuron (purity 99.5%) 표준품 0.1005 g을 100 mL의 acetonitrile에 녹여 각각 1000 mg/kg의 stock solution을 조제하였으며, 이 stock solution을 다시 acetonitrile에 희석하여 100 mg/kg를 조제하였다. 또한 이를 동일용매에 용해하여 0.31, 0.62, 1.25, 2.5, 3.75, 5.0, 7.5, 10 mg/kg의 표준용액을 만들어 일정량을 HPLC-UVD에 주입하여 나타난 chromatogram 상의 peak area 또는 height를 기준으로 검량선을 작성하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 검량선의 작성

잔류농약의 농도를 정량하기 위하여 Chlorpyrifos, Procymidone, Fenobucarb는 각각 1.25, 2.5, 5.0, 7.0, 10, 15, 20 mg/kg, Cypermethrin은 0.625, 1.25, 2.5, 3.75, 5.0, 7.5, 10 mg/kg, Flufenoxuron은 0.31, 0.62, 1.25, 2.5, 3.75, 5.0, 7.5, 10 mg/kg의 농도에서 표준용액을 조제하여 검량선을 작성한 결과 Fig. 3-7에서와 같이 모두 직선성을 나타내었으며, r^2 값은 Chlorpyrifos 0.9986, Procymidone 0.9979, Fenobucarb 0.9995, Cypermethrin 0.9991, Flufenoxuron 1.0000 으로 나타났다.

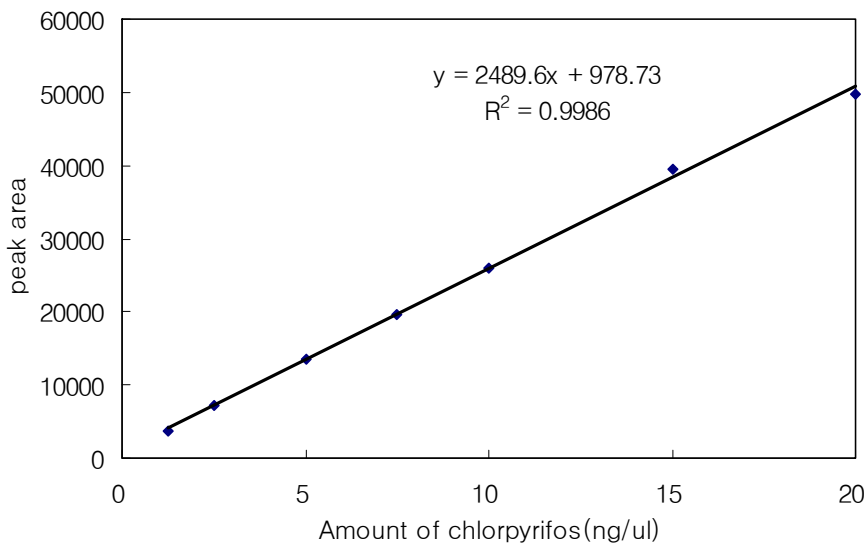


Fig. 3. Calibration curve of Chlorpyrifos

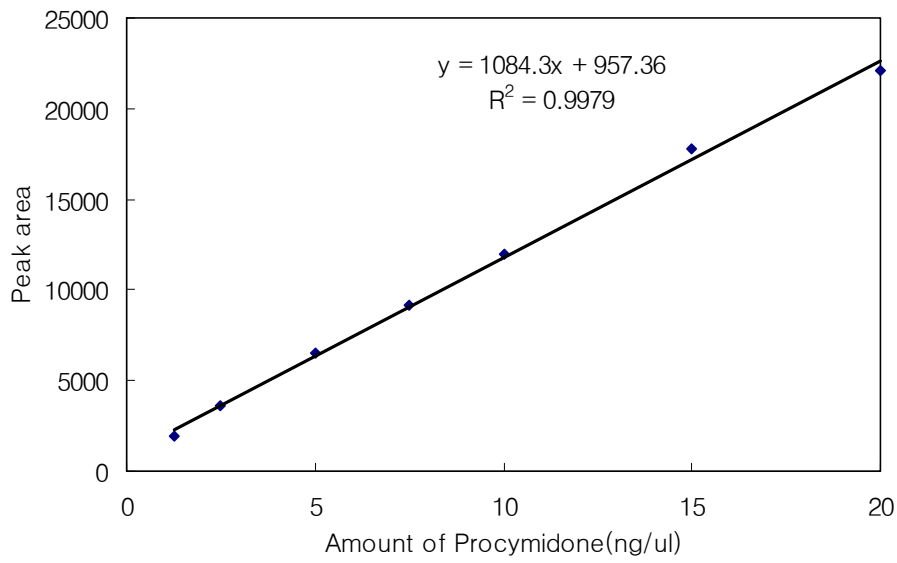


Fig. 4. Calibration curve of Procymidone

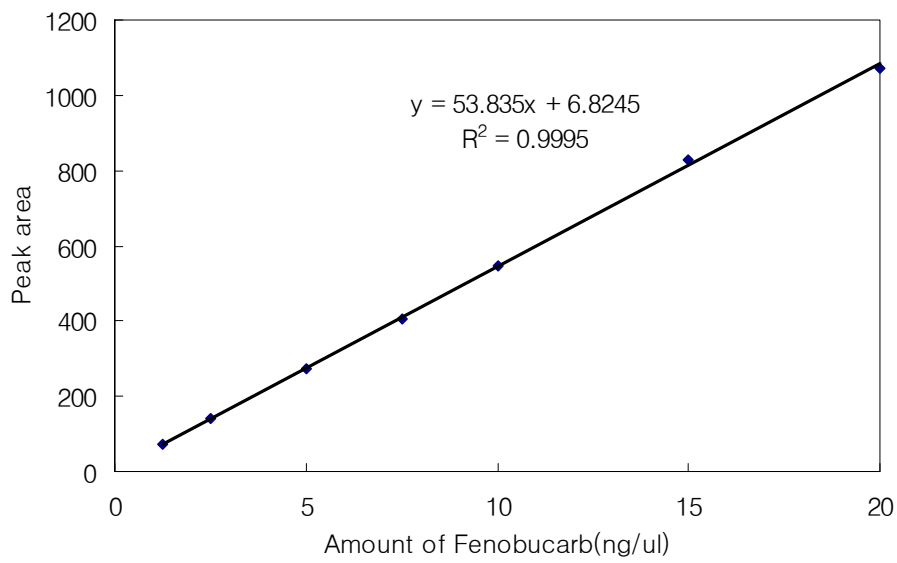


Fig. 5. Calibration curve of Fenobucarb

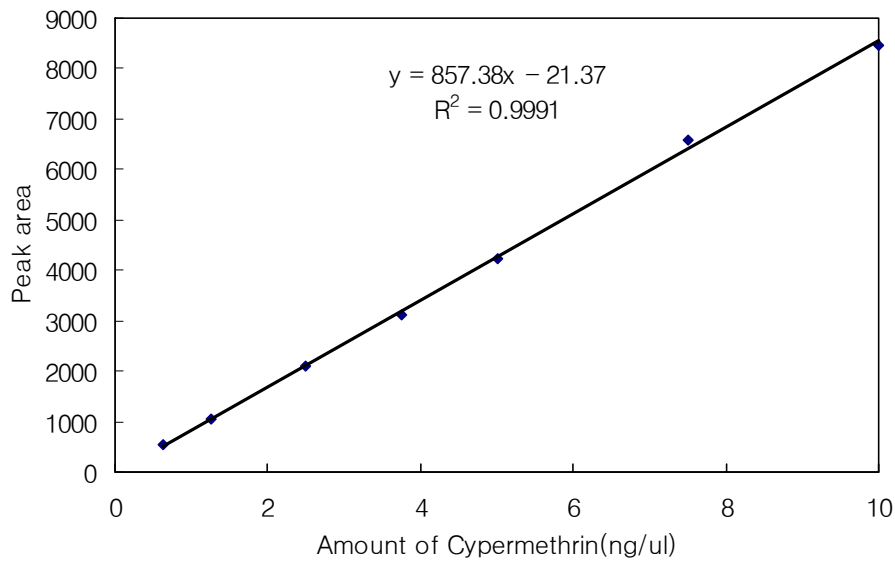


Fig. 6. Calibration curve of Cypermethrin

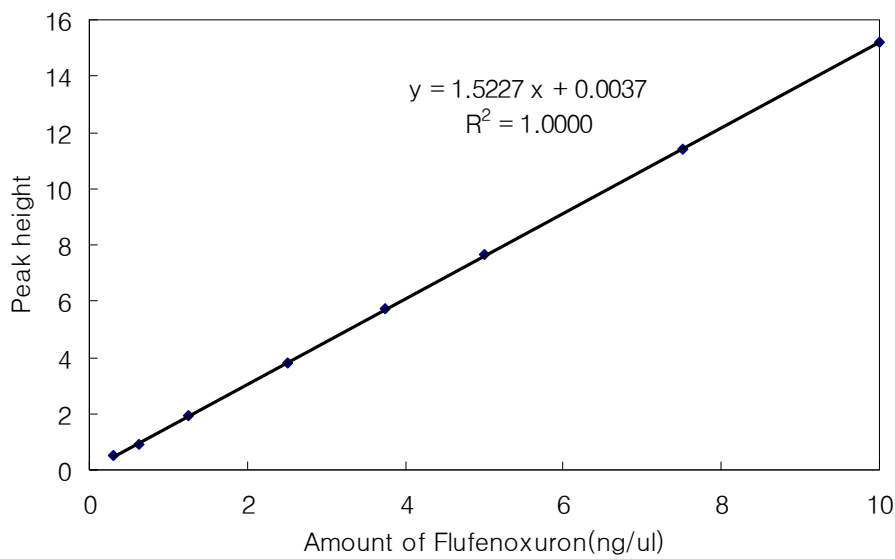


Fig. 7. Calibration curve of Flufenoxuron

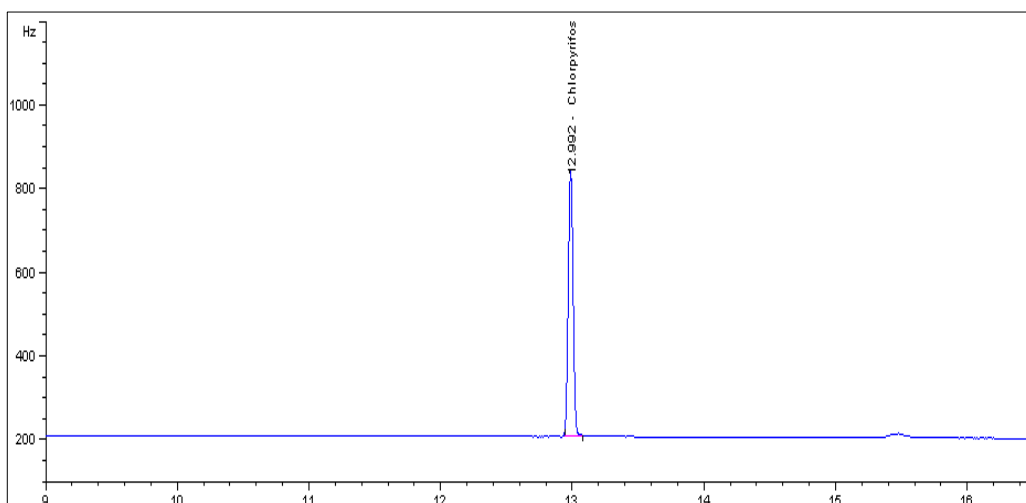
2. 회수율 실험 및 검출한계

취나물에 잔류되어 있는 Chlorpyrifos, Procymidone, Cypermethrin, Fenobucarb, Flufenoxuron의 잔류분석법에 대한 회수율을 알고자 농약이 처리되지 않은 무처리 시료에 농약별 2농도 수준으로 처리한 후 방치하여 유기용매를 휘발시키고 앞의 분석과정에 따라 각각 3 반복 실험하여 회수율을 구하였다. 회수율 및 검출한계는 Table 11에서 보는 바와 같으며, 농약별 평균 회수율은 최저 95.8 %와 최고 108.0 %로 모든 분석성분에서 95%를 상회하였다. 또한 분석오차는 대상성분 및 처리수준에 상관없이 10% 미만으로 나타나 우수한 재현성을 보였다. 이러한 분석법의 회수율과 분석오차는 AOAC법(25) 및 농촌진흥청의 잔류농약분석기준을 만족시켰다.⁽²⁶⁾

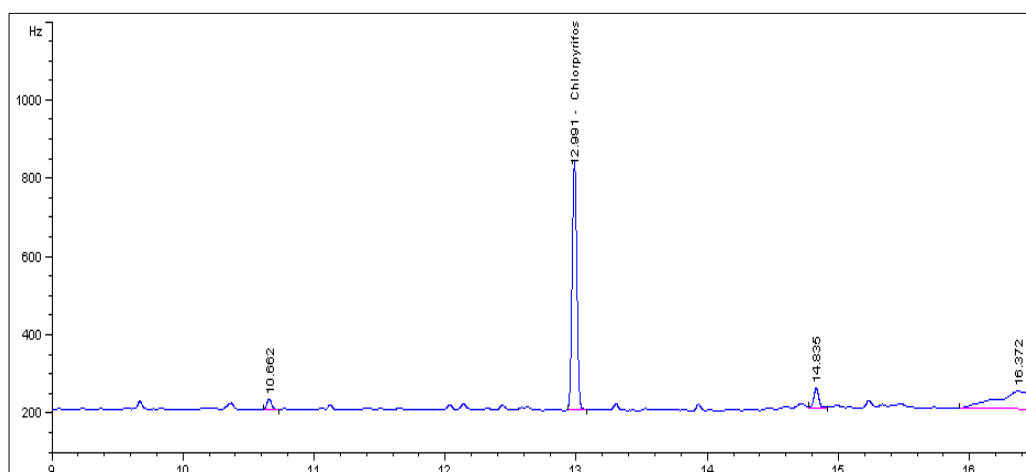
Table 11. Recovery and detection limit of the analytical method

Compound	Fortification (mg/kg)	Recovery (%)				MDA (ng)	Detection limit (mg/kg)
		1	2	3	Mean±C.V*		
Chlorpyrifos	0.1	103.3	98.1	98.0	99.8±3.0	0.01	0.01
	0.5	99.2	99.0	99.3	99.1±0.1		
Procymidone	0.1	96.1	96.3	95.0	95.8±0.7	0.01	0.01
	0.5	97.5	99.7	98.5	98.5±1.1		
Fenobucarb	0.2	107.0	106.8	107.9	107.2±0.5	0.1	0.02
	1.0	108.9	108.0	107.3	108.0±0.7		
Cypermethrin	1.0	99.9	97.4	104.7	100.6±3.6	0.1	0.1
	5.0	103.0	103.6	102.5	103.0±0.5		
Flufenoxuron	0.5	96.9	99.3	100.0	98.7±1.6	1.0	0.05
	2.5	94.9	98.8	99.4	97.7±2.5		

* C.V(Coefficient of Variation, %) = 표준편차(S.D)/평균 × 100

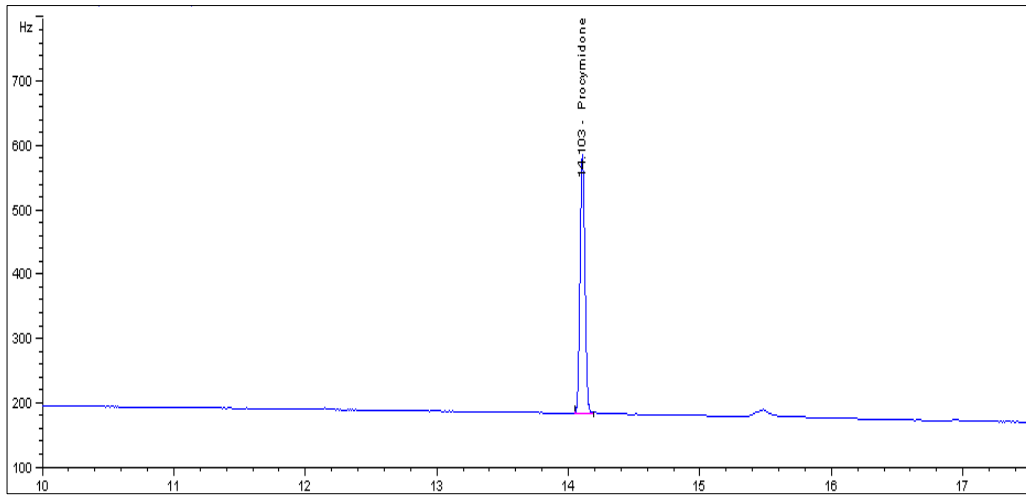


Standard

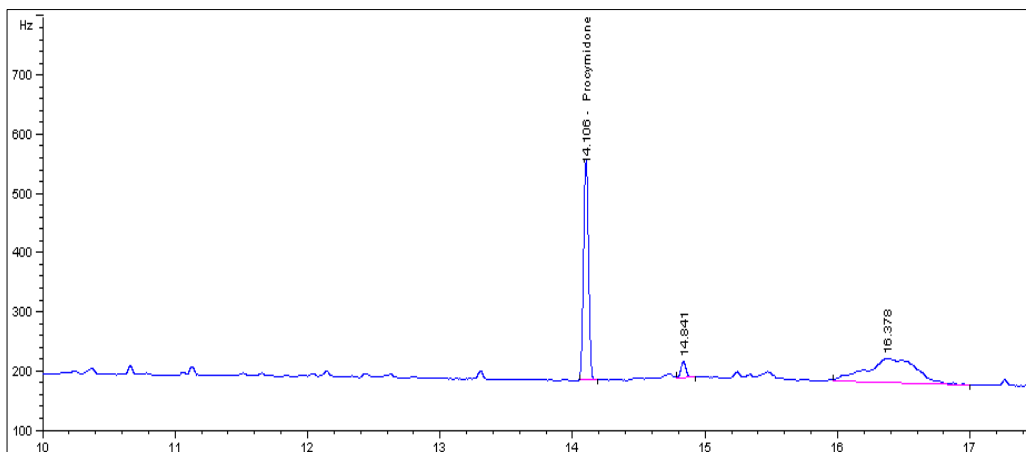


Recovery

Fig. 8. Typical GC-ECD chromatograms of Chlorpyrifos in radishes extract.

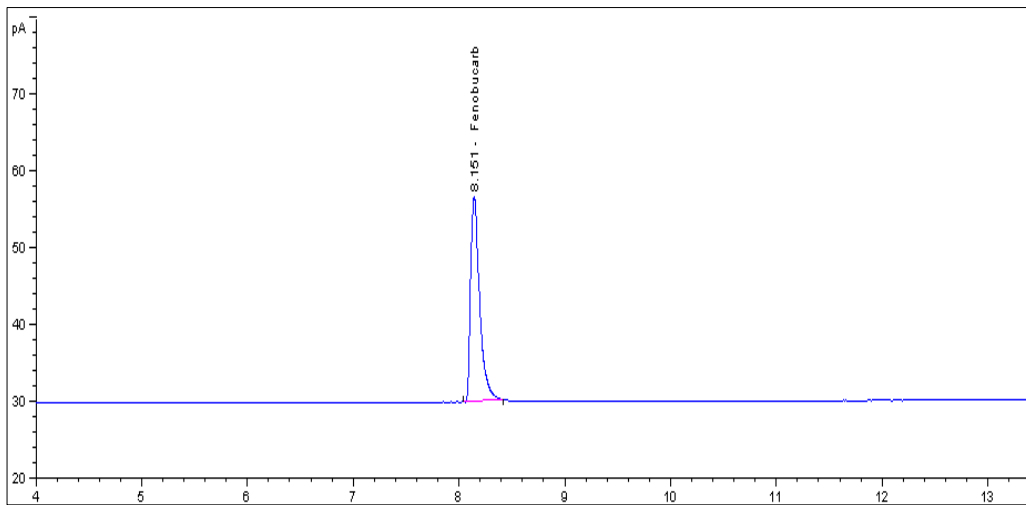


Standard

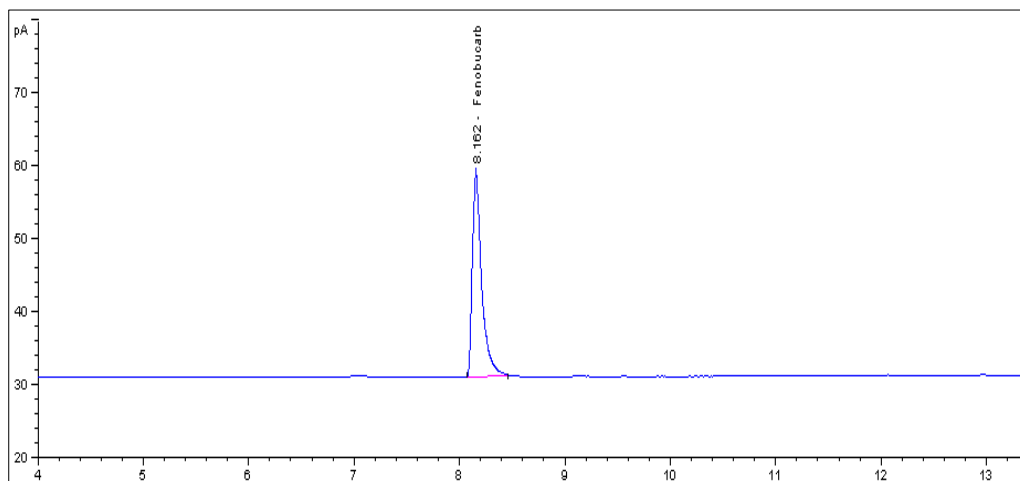


Recovery

Fig. 9. Typical GC-ECD chromatograms of Procymidone in radishes extract.

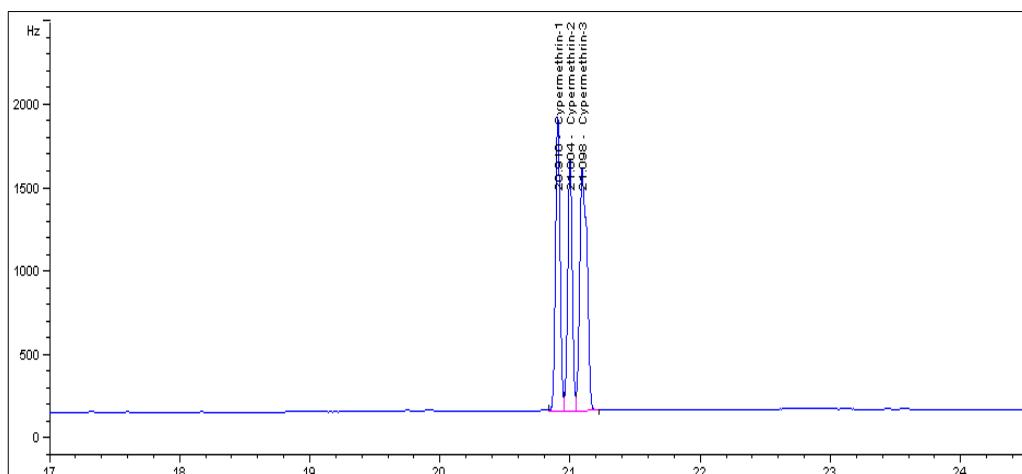


Standard

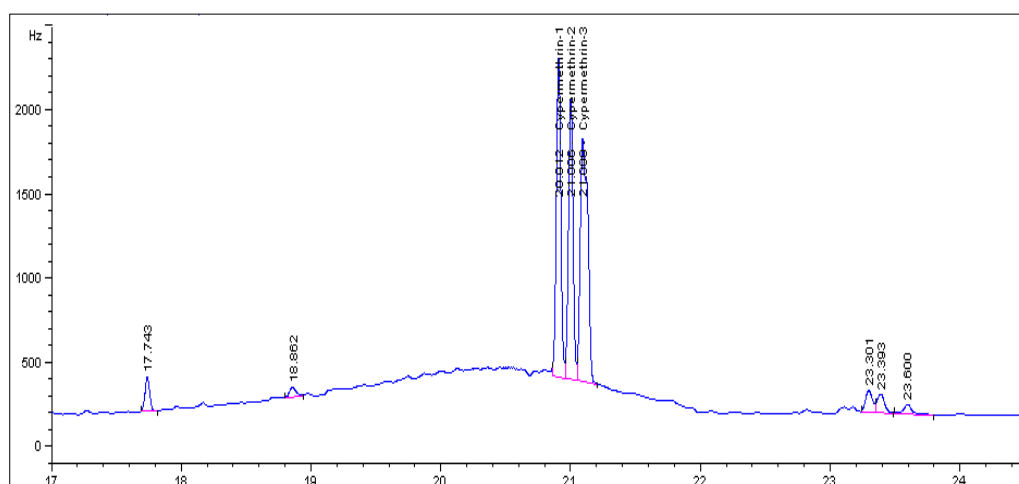


Recovery

Fig. 10. Typical GC-NPD chromatograms of Fenobucarb in radishes extract.

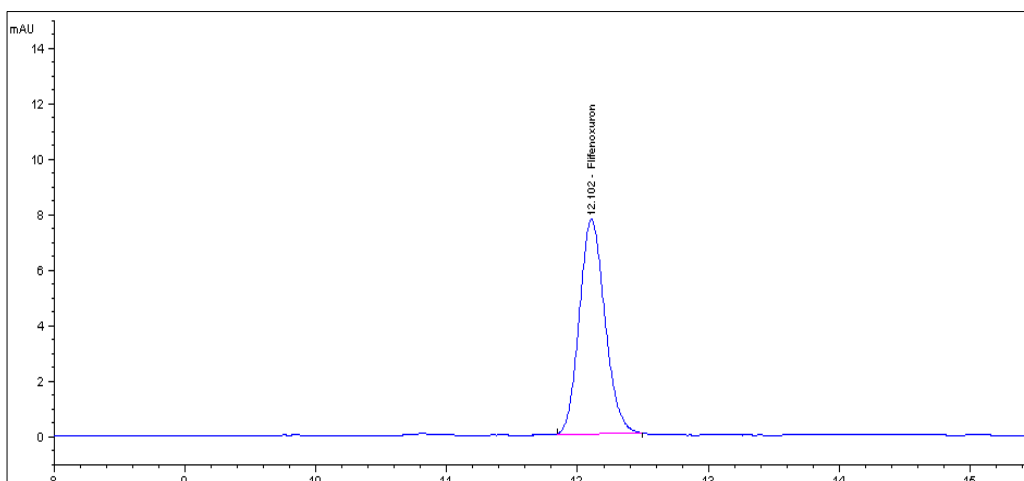


Standard

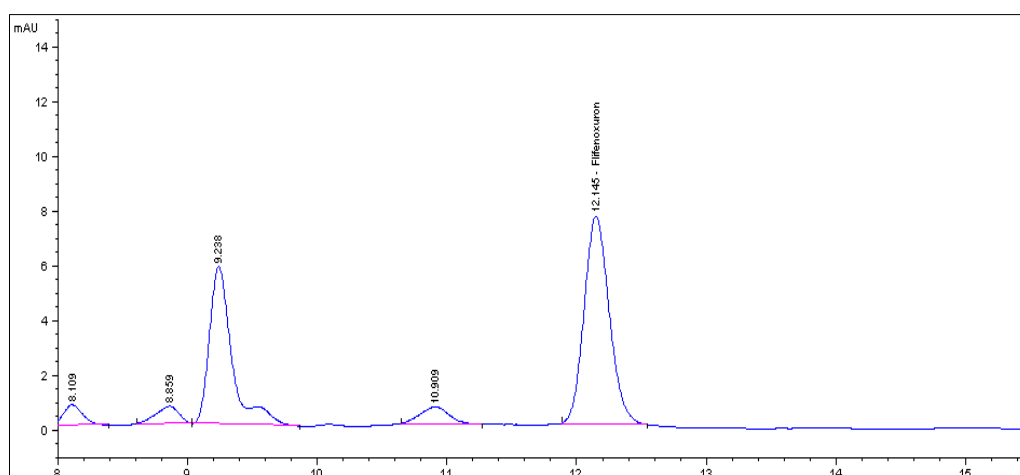


Recovery

Fig. 11. Typical GC-ECD chromatograms of Cypermethrin in radishes extract.



Standard



Recovery

Fig. 12. Typical HPLC-UV chromatograms of Flufenoxuron in radishes extract.

3. 재배기간 중 농약성분별 잔류량 변화

3-1. Chlorpyrifos의 잔류량 변화

재배기간 중 Chlorpyrifos의 잔류량 변화는 Fig. 13 및 Table 12와 같이 나타내었다. 기준량의 경우 약제 살포일에 4.66 mg/kg에서 15일차에는 0.97 mg/kg로 감소하였으며, 배량의 경우 약제 살포일에 11.50 mg/kg에서 15일차에는 1.96 mg/kg로 감소하였다. Chlorpyrifos는 5일차에서 59.8 %(기준량), 65.7 %(배량) 정도 감소하였고, 7일차부터는 조금씩 감소하여 15일차에서는 각각 79.1 %(기준량), 82.9 %(배량)의 감소율을 보였다. 김(2003)의 연구에서도 들깻잎 중 Chlorpyrifos의 잔류량 변화는 15일차에서 83.5%(기준량), 84.2%(배량)의 감소율을 나타내고 있어 비슷한 결과를 얻었다. ⁽⁹⁾ 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 기준량은 $y = 3.673 \cdot e^{-0.093x}$, 배량은 $y = 8.2858 \cdot e^{-0.1076x}$ 와 같은 식으로 나타났으며 이 식에 대한 R²값은 기준량 0.9386, 배량 0.9230으로 1% 오차범위내의 유의성을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 Chlorpyrifos의 반감기를 계산한 결과 기준량 7.4일, 배량 6.4일이었다.

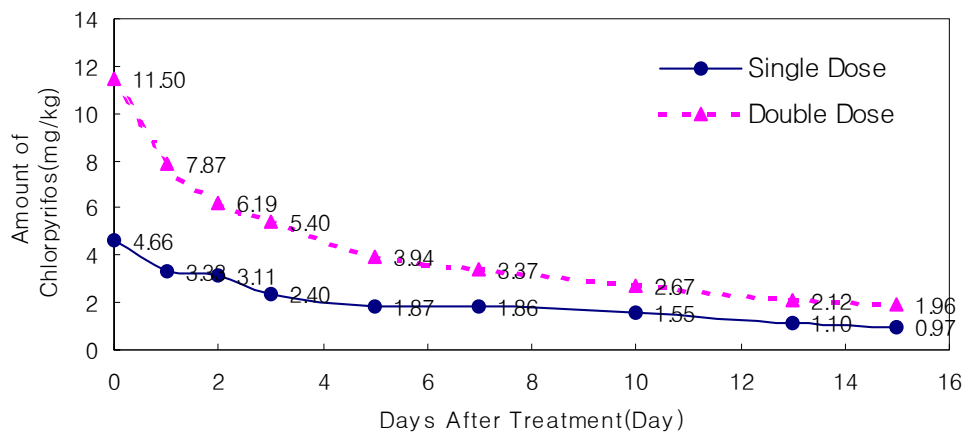


Fig. 13. Persistence of pesticide in radishes under greenhouse condition.

3-2. Procymidone의 잔류량 변화

재배기간 중 Procymidone의 잔류량 변화는 Fig. 14 및 Table 12와 같이 나타내었다. 기준량의 경우 약제 살포일에 66.62 mg/kg에서 15일차에는 24.07 mg/kg로 감소 하였으며, 배량의 경우 약제 살포일에 119.90 mg/kg에서 15일차에는 43.69 mg/kg로 감소하였다. Procymidone은 약제 살포일부터 조금씩 감소하여 15일차에 서 각각 63.8 %(기준량), 63.5 %(배량)의 감소율을 보였다. 고(2002)의 연구에서 들깨잎 중 Procymidone의 잔류량 감소경향이 본 실험과 비슷하였다.⁽¹⁰⁾ 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 기준량은 $y = 71.2390 \cdot e^{-0.0740x}$, 배량은 $y = 112.2620 \cdot e^{-0.0723x}$ 와 같은 식으로 나타났으며 이 식에 대한 R^2 값은 기준량 0.9807, 배량 0.9849으로 1% 오차범위내의 유의성을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 Procymidone의 반감기를 계산한 결과 기준량 9.3일, 배량 9.5일 이었다.

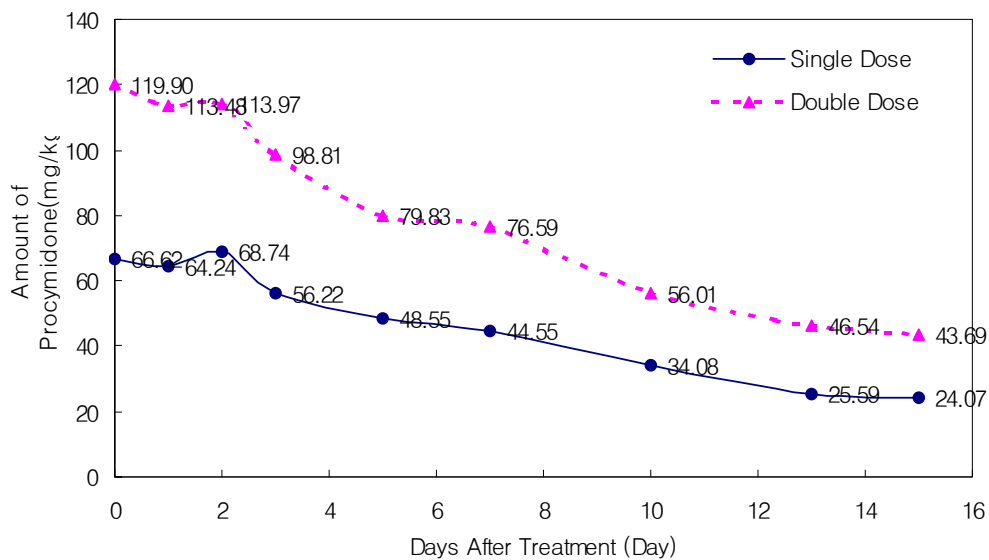


Fig. 14. Persistence of pesticide in radishes under greenhouse condition.

3-3. Fenobucarb의 잔류량 변화

채배기간 중 Fenobucarb의 잔류량 변화는 Fig. 15 및 Table 12와 같이 나타내었다. 기준량의 경우 약제 살포일에 16.94 mg/kg에서 15일차에는 2.70 mg/kg로 감소하였으며, 배량의 경우 약제 살포일에 38.77 mg/kg에서 15일차에는 5.76 mg/kg로 감소하였다. Fenobucarb는 5일차에서 60.7 %(기준량), 62.9 %(배량) 정도 감소하였고, 7일차부터는 조금씩 감소하여 15일차에서는 각각 84.0 %(기준량), 85.1% (배량)의 감소율을 보였다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 기준량은 $y = 14.5763 \cdot e^{-0.1126x}$, 배량은 $y = 31.9299 \cdot e^{-0.1110x}$ 와 같은 식으로 나타났으며 이 식에 대한 R^2 값은 기준량 0.9603, 배량 0.9295으로 1% 오차범위내의 유의성을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 Fenobucarb의 반감기를 계산한 결과 기준량 6.1일, 배량 6.2일 이었다.

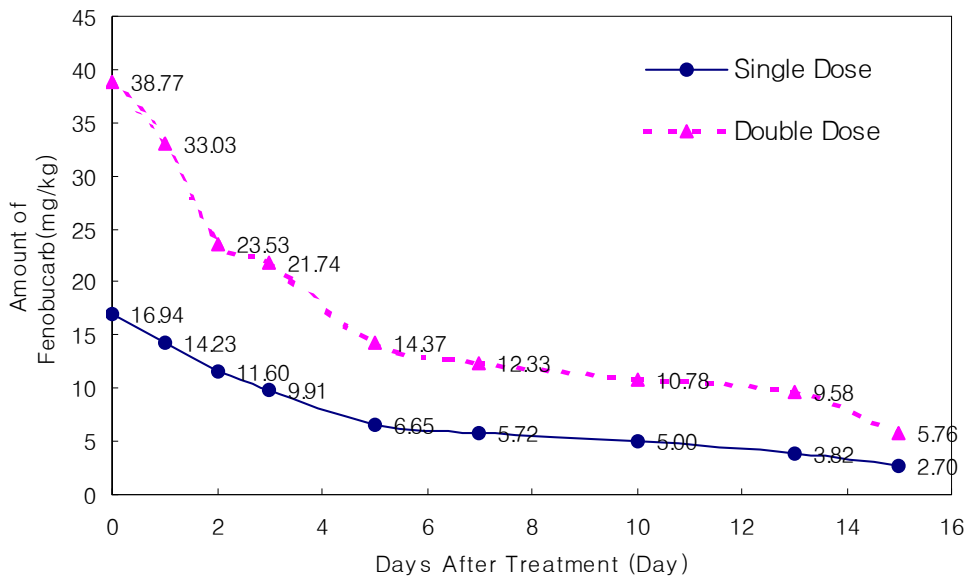


Fig. 15. Persistence of pesticide in radishes under greenhouse condition.

3-4. Cypermethrin의 잔류량 변화

재배기간 중 Cypermethrin의 잔류량 변화는 Fig. 16 및 Table 12와 같이 나타내었다. 기준량의 경우 약제 살포일에 2.32 mg/kg에서 15일차에는 0.41 mg/kg로 감소 하였으며, 배량의 경우 약제 살포일에 5.19 mg/kg에서 15일차에는 0.72 mg/kg로 감소하였다. Cypermethrin은 약제 살포일부터 조금씩 감소하여 15일차에서 각각 82.3 %(기준량), 86.1 %(배량)의 감소율을 보였다. 김(2003)의 연구에서 들깨잎 중 Cypermethrin의 잔류량 감소경향이 본 실험과 비슷하였다.⁽⁹⁾ 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 기준량은 $y = 2.4174 \cdot e^{-0.1182x}$, 배량은 $y = 5.1976 \cdot e^{-0.1325x}$ 와 같은 식으로 나타났으며 이 식에 대한 R²값은 기준량 0.9852, 배량 0.9925으로 1% 오차범위내의 유의성을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 Cypermethrin의 반감기를 계산한 결과 기준량 5.8일, 배량 5.2일 이었다.

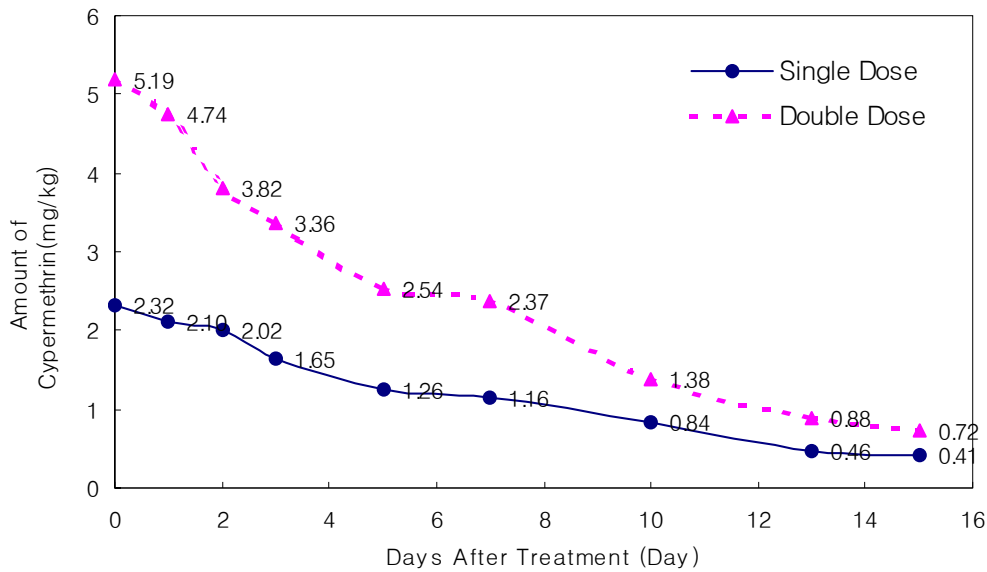


Fig. 16. Persistence of pesticide in radishes under greenhouse condition.

3-5. Flufenoxuron의 잔류량 변화

재배기간 중 Flufenoxuron의 잔류량 변화는 Fig. 17 및 Table 12와 같이 나타내었다. 기준량의 경우 약제 살포일에 3.50 mg/kg에서 15일차에는 1.01 mg/kg로 감소 하였으며, 배량의 경우 약제 살포일에 6.55 mg/kg에서 15일차에는 1.74 mg/kg로 감소하였다. Flufenoxuron은 약제 살포일부터 조금씩 감소하여 15일차에서 각각 71.1 %(기준량), 73.4 %(배량)의 감소율을 보였다. 김(2004)의 연구에서도 열무 중 Flufenoxuron의 잔류량 변화는 10일차에서 64.5 %(기준량), 71.7 %(배량)의 감소율을 나타내고 있어 비슷한 결과를 얻었다.⁽¹⁴⁾ 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 기준량은 $y = 3.4696 \cdot e^{-0.0855x}$, 배량은 $y = 6.5076 \cdot e^{-0.0922x}$ 와 같은 식으로 나타났으며 이 식에 대한 R²값은 기준량 0.9842, 배량 0.9853으로 1% 오차 범위내의 유의성을 나타내었다. 산출된 Flufenoxuron의 반감기를 계산한 결과 기준량 8.1일, 배량 7.5일 이었다.

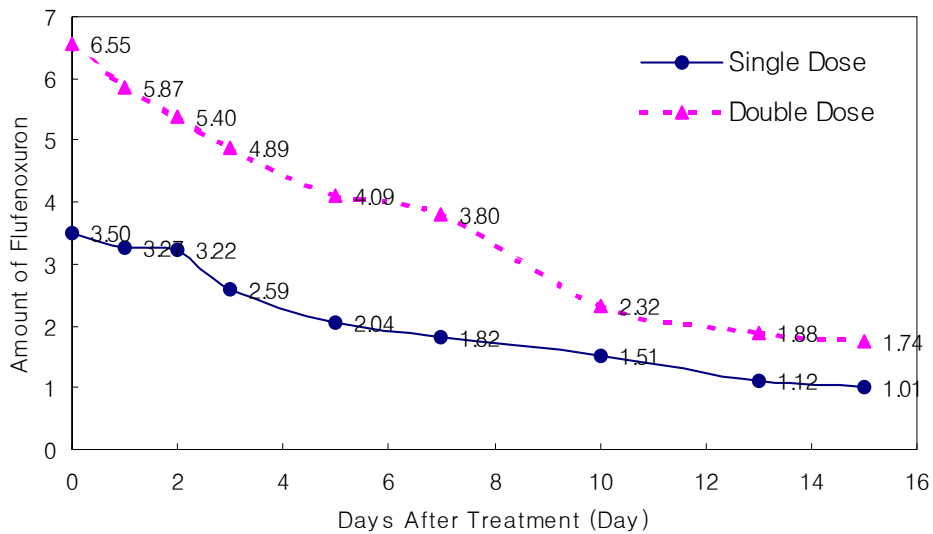


Fig. 17. Persistence of pesticide in radishes under greenhouse condition.

Table 12. Residual amount after pesticide distribution on cultivation period(mg/kg)

Table 13. Biological half-life of pesticides in radishes under green- house condition

Pesticide	Application rate	Regression curve ¹⁾		Half-life (day)
		Equation	R ²	
Chlorpyrifos	Single	$y = 3.6730 \cdot e^{-0.093x}$	0.9386	7.4
	Double	$y = 8.2858 \cdot e^{-0.1076x}$	0.9230	6.4
Procymidone	Single	$y = 71.2390 \cdot e^{-0.0740x}$	0.9807	9.3
	Double	$y = 112.2620 \cdot e^{-0.0723x}$	0.9849	9.5
Fenobucarb	Single	$y = 14.5763 \cdot e^{-0.1126x}$	0.9603	6.1
	Double	$y = 31.9299 \cdot e^{-0.1110x}$	0.9295	6.2
Cypermethrin	Single	$y = 2.4174 \cdot e^{-0.1182x}$	0.9852	5.8
	Double	$y = 5.1976 \cdot e^{-0.1325x}$	0.9925	5.2
Flufenoxuron	Single	$y = 3.4696 \cdot e^{-0.0855x}$	0.9842	8.1
	Double	$y = 6.5076 \cdot e^{-0.0922x}$	0.9853	7.5

¹⁾Based on the first-order kinetics

3-6. 회귀식을 이용한 재배기간 중 잔류농도 예측

취나물에 대한 MRL은 Chlorpyrifos의 경우 기타채소류의 기준을 적용하여 0.01 mg/kg, Procymidone은 상추(5.0 mg/kg), Fenobucarb는 쌀(0.5 mg/kg), Cypermethrin은 당해품목에 5.0 mg/kg, Flufenoxuron은 배추(0.5 mg/kg)에 설정되어 있다.⁽¹⁷⁾

아래의 Table 14는 회귀식을 이용하여 최초 살포시 부착된 약제의 농도로부터 MRL에 도달하는 시간을 계산한 값이다.

Table 14. Predicted time of pesticides residue below MRL in Aster scaber

Pesticide	Application	Initial concentration (mg/kg)	Time to residue below MRL(Days)
Chlorpyrifos	Single dose	4.66	66.8
	Double dose	11.50	65.5
Procymidone	Single dose	66.62	35.0
	Double dose	119.90	43.9
Fenobucarb	Single dose	16.94	31.4
	Double dose	38.77	39.2
Cypermethrin	Single dose	2.32	-
	Double dose	5.19	0.2
Flufenoxuron	Single dose	3.50	22.8
	Double dose	6.55	27.9

Table 14에서 볼 수 있듯이 당해품목에 안전사용기준 및 잔류허용기준이 설정되어 있는 Cypermethrin의 경우 약제 처리 후 초기 잔류량이 기준 2.32 mg/kg으로 MRL인 5.0 mg/kg보다 낮은 것을 알 수 있었다. 하지만 당해품목에 기준이 미설정된 Chlorpyrifos, Procymidone, Fenobucarb, Flufenoxuron은 기준량으로 약제 살포 후 MRL 이하로 분해되기 까지는 22.8 - 66.8일 정도가 소요됨을 알 수 있었다.

IV. 결 론

취나물을 대상으로 검출빈도 및 잔류허용기준 초과 빈도가 높은 농약인 Chlorpyrifos, Fenobucarb, Procymidone, Cypermethrin, Flufenxuron을 수확 15일 전에 약제 처리한 후 잔류농약의 경시적 변화를 조사하였다.

1. **Chlorpyrifos**의 잔류량 변화는 최초 살포시 표준량 4.66 mg/kg, 배량 11.50 mg/kg 에서 약제 살포 후 5일차에는 59.8 %(기준량), 66.7 %(배량) 정도로 감소하였고, 7일차부터는 조금씩 감소하여 15일차에서는 각각 79.1 %(기준량), 82.9 %(배량)의 감소율을 보였다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 기준량은 $y = 3.673 \cdot e^{-0.093x}$, 배량은 $y = 8.2858 \cdot e^{-0.1076x}$ 와 같은 식으로 나타났으며 이 식에 대한 R^2 값은 기준량 0.9386, 배량 0.9230으로 1% 오차범위내의 유의성을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 Chlorpyrifos의 반감기를 계산한 결과 기준량 7.4일, 배량 6.4일이었다.

2. **Procymidone**의 잔류량 변화는 최초 살포시 표준량 66.62 mg/kg, 배량 119.90 mg/kg 에서 약제 살포 후 15일차에서는 각각 63.8 %(기준량), 63.5 %(배량)의 감소율을 보였다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 기준량은 $y = 71.2390 \cdot e^{-0.0740x}$, 배량은 $y = 112.2620 \cdot e^{-0.0723x}$ 와 같은 식으로 나타났으며 이 식에 대한 R^2 값은 기준량 0.9807, 배량 0.9849으로 1% 오차범위내의 유의성을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 Procymidone의 반감기를 계산한 결과 기준량 9.3일, 배량 9.5일이었다.

3. **Fenobucarb**의 잔류량 변화는 최초 살포시 표준량 16.94 mg/kg, 배량 38.77 mg/kg 에서 약제 살포 후 5일차에는 60.7 %(기준량), 62.9 %(배량) 정도로 감소하

였고, 7일차부터는 조금씩 감소하여 15일차에서는 각각 84.0 %(기준량), 85.1 % (배량)의 감소율을 보였다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 기준량은 $y = 14.5763 \cdot e^{-0.1126x}$, 배량은 $y = 31.9299 \cdot e^{-0.1110x}$ 와 같은 식으로 나타났으며 이 식에 대한 R^2 값은 기준량 0.9842, 배량 0.9853으로 1% 오차범위내의 유의성을 나타내었다. 산출된 Flufenoxuron의 반감기를 계산한 결과 기준량 8.1일, 배량 7.5일 이었다.

4. Cypermethrin의 잔류량 변화는 최초 살포시 표준량 2.32 mg/kg, 배량 5.19 mg/kg 에서 약제 살포 후 15일차에서는 각각 82.3 %(기준량), 86.1 %(배량)의 감소율을 보였다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 기준량은 $y = 2.4174 \cdot e^{-0.1182x}$, 배량은 $y = 5.1976 \cdot e^{-0.1325x}$ 와 같은 식으로 나타났으며 이 식에 대한 R^2 값은 기준량 0.9852, 배량 0.9925으로 1% 오차범위내의 유의성을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 Cypermethrin의 반감기를 계산한 결과 기준량 5.8일, 배량 5.2일 이었다.

5. Flufenoxuron의 잔류량 변화는 최초 살포시 표준량 3.50 mg/kg, 배량 6.55 mg/kg 에서 약제 살포 후 15일차에서는 각각 71.1 %(기준량), 73.4 %(배량)의 감소율을 보였다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 기준량은 $y = 3.4696 \cdot e^{-0.0855x}$, 배량은 $y = 6.5076 \cdot e^{-0.0922x}$ 와 같은 식으로 나타났으며 이 식에 대한 R^2 값은 기준량 0.9842, 배량 0.9853으로 1% 오차범위내의 유의성을 나타내었다. 산출된 Flufenoxuron의 반감기를 계산한 결과 기준량 8.1일, 배량 7.5일 이었다.

앞에서의 결과들로 미루어 볼 때 취나물에 대한 잔류허용기준이 설정되어 있는 Cypermethrin의 경우 약제 처리 후 초기 잔류량이 기준 2.32 mg/kg으로 MRL인 5.0 mg/kg보다 낮은 것을 알 수 있었다. 하지만 당해품목에 기준이 미 설정된 Chlorpyrifos, Procymidone, Fenobucarb, Flufenoxuron은 기준량으로

약제 살포 후 MRL 이하로 분해되기까지는 22.8 - 66.8일 정도가 소요됨을 알 수 있었다.

또한 국립농산물품질관리원이 2002년에 실시한 농산물 안전성 조사 결과 취나물에 대한 잔류허용기준 초과 및 검출빈도를 살펴보면, 기준이 설정되어 있는 Cypermethrin의 경우 검출빈도는 높았으나, 잔류허용기준을 초과하는 건수는 없었으며, 기준이 설정되어 있지 않은 Chlorpyrifos, Procymidone, Fenobucarb, Flufenoxuron은 잔류허용기준 초과 및 검출빈도가 높았다. 이는 당해품목에 잔류허용기준이 설정되어 있지 않아 소분류 중 가장 낮은 기준을 적용하고 있기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 취나물에 대한 잔류허용기준설정이 필요하다고 본다.

V. 참 고 문 헌

1. National institute of agricultural science and technology. *Safety of pesticides being used in korea*, 1999.
2. 서성교. “오이 시설재배 환경 중 살충제 Fipronil의 잔류특성”, 대구대학교대학원. pp.1-4, 1999.
3. 김진배, 송병훈, 전재철, 임건재, 임양빈. “제형에 따른 농약의 작물체 부착성 및 잔류성”, 한국농약과학회지 Vol. 1, No. 1, pp.35-40, 1997.
4. Hirohiko, Y., Hiroshi, S., Takaki, S., Fumio, K., Nobuyoshi, M. and Shunji, H. "Safety assessment for agricultural chemicals. Recent progress and prospect." *J. Nippon Food Hygien* **34**:95-113, 1993.
5. 이미경외 1인. “국내식품 중 유기인계 잔류농약의 위해성 평가”, Korea J. Food Sci. Technol. Vol. 29, No. 2, pp.240-248, 1997.
6. 이미경외 1인. “한국식품 중 잔류농약의 종양유발성 평가”, Korea J. Food Sci. Technol. Vol. 27, No. 6, pp.871-877, 1995.
7. 윤재혁, 박우철, 김장억, 김충효. “초음파 세척기를 이용한 사과와 잔류농약 제거 효과”, Korea Journal of Environmental Agriculture. Vol. 16, No. 3, pp.255-258, 1997.
8. 농림부. “작물의 생산단계 잔류농약 허용기준 설정연구” pp.12-14, 2003.
9. 김일중. “들깨잎중 Chlorpyrifos, Cypermethrin, Diethofencarb, Fenpyroximate의 작물잔류성 시험에 관한 연구”, 한밭대학교 산업대학원. pp.1-3, 19-20, 2003.

10. 고평용. “Residual Pattern of Some Pesticides in Perilla Leaf and Grape During the Period of Cultivation and Storage”, 충남대학교 대학원. pp.1-3, 18-20, 2002.
11. 송낙수, 조영채. “채소류에 살포된 유기인제 농약 잔류성분의 경시적 변화”, 충남대학교 환경연구 Vol. 17, pp.63-78, 1999.
12. 농수산물품질관리법 제12조.
13. 국립농산물품질관리원. 농산물품질관리연보, pp.37-38, 2003.
14. 김광일. “열무 중 Chlorpyrifos, EPN, Flufenoxuron의 작물잔류성 시험에 관한 연구”, 한밭대학교 산업대학원. pp.29-34. 2004.
15. 정미숙, 이미순. “참취에서 추출한 엽록소의 안정성”, 덕성여대논문집 Vol. 27. pp.605-611, 1996.
16. 농약사용지침서. 농약공업협회, 2003.
17. 식품공전. 한국식품공업협회, 2002.
18. 윤채혁. 농약총람, 한림원, 1996.
19. British Crop Protection Council. The Pesticide Manual Eleventh Edition, 1997.
20. 농촌진흥청 농약연구소. 농약 잔류성 시험법, 1992
21. 農藥殘留分析法研究班. 最新 農藥の殘留分析法, 中央法規出版, 1995.
22. Bernadette M.M.. *Pesticide analytical manual(PAM)*, Vol. I., In *Multiresidue methods*, 3rd ed., FDA, USA, 1994.
23. Eiceman, G.A., McConnon, J.T., Zaman, M., Shuey, C. and Earp, D.. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **24**:143, 1986.
24. Test Method for Evaluating Solid Waste, Physical Chemical Methods,

- SW-846, Environmental Protection Agency, 3rd ed., July 1992, method 3520A.
25. Corneliussen, P.E., McCully, K.A., McMahon, B. and Newsome, W.II..
Official methods of analysis of the AOAC. 15th ed., Williams, S. (eds.),
AOAC Inc., Virginia. 1990.
26. 농촌진흥청. 농약의 등록시험기준과 방법, 잔류성 시험의 기준과 방법, 농촌
진흥청 고시 제 2000-23호, 2001.

ABSTRACT

Residual Pattern of Pesticide in
Aster scaber During Cultivation

Kwon, Soon-Duck

Department of Chemical Technology
Graduate School of Industry
Hanbat National University
Advisor : Prof. Ko, Jang-Myoun

The purpose of this study was to examine the change of pesticide residues in Aster scaber during cultivation period to estimate the amount of pesticide residues in production of safe crops and a final consumption step in Aster scaber.

In this experiment, chlorpyrifos, fenobucarb, procymidone, cypermethrin, and flufenoxuron(single and double application) in Aster scaber were sprayed on the samples before 15 days. These samples were collected after 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 13, 15 days, respectively, and their amount of pesticide residues were measured by means of GC/ECD, GC/NPD, HPLC/UVD, respectively.

It was found that the concentration of chlorpyrifos was decreased by 79.1 %(single application) and 82.9 %(double application) after 15 days, indicating that the half life of chlorpyrifos was 7.4 days(single application) and 6.4 days(double application). Also, it was found that the concentration of procymidone was diminished by 63.8 %(single application) and 63.5 %(double application) after 15 days, indicating that the half life of chlorpyrifos was 9.3 days(single application) and 9.5 days(double application). In addition, it was

found that the concentration of fenobucarb was declined by 84.0 %(single application) and 85.1 %(double application) after 15 days, indicating that the half life of fenobucarb was 8.1 days(single application) and 7.5 days(double application). On the other hand, it was found that the concentration of cypermethrin was lessened by 82.3 %(single application) and 86.1 %(double application) after 15 days, indicating that the half life of cypermethrin was 5.8 days(single application) and 5.2 days(double application). Finally, it was found that the concentration of flufenoxuron was fallen by 71.1 %(single application) and 73.4 %(double application) after 15 days, indicating that the half life of flufenoxuron was 8.1 days(single application) and 7.5 days(double application).

In conclusion, the amount of cypermethrin(2.32 mg/kg) was lower than the MRL(5.0 mg/kg) of *Aster scaber* on 0 day and chlorpyrifos, fenobucarb, procymidone, and flufenoxuron were taken 22.8 - 66.8 days to be below the MRL after application.