

최 종 보 고 서

최 중
연구보고서

작물의 생산단계 잔류농약
허용기준 설정 연구

Tolerance of pesticide residues on raw agricultural
crops under cultivation periods

연 구 기 관

충 남 대 학 교

농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “작물의 생산단계 잔류농약 허용기준 설정 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2003. 7. .

총괄연구기관명 : 충남대학교

총괄연구책임자 : 이 규 승

연 구 원 : 김 정 한

협동연구기관명 : 대구대학교 농화학과

협동연구책임자 : 이 영 득

연 구 원 : 김 장 역

협동연구기관명 : 국립농산물품질관리원
시험연구소

협동연구책임자 : 정 태 균

연 구 원 : 성 기 용

연 구 원 : 허 장 현

요 약 문

I. 제 목

작물의 생산단계 잔류농약 허용기준 설정 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

농산물의 안전성을 확보하기 위해서 세계적으로는 국제적으로 만든 다양한 규범이 있으나 농약의 잔류 허용량 등을 정하는 Codex Alimentarius Commission(식품규격위원회)이 가장 대표적인 것이라 할 수 있다. 이 위원회 중의 한 분과인 농약잔류에 관한 Codex 위원회(CCPR)의 역할은 식품소비자를 보호하고 국가간의 식품수출입동향을 손쉽게 하기 위하여 식품에 잔류하는 농약에 대하여 최대잔류허용량(Maximum Residue Limits ; MRL)을 설정하고 있다. 이러한 MRL의 설정 및 농약잔류평가는 발암성이 문제되는 농약의 경우 발암성 관련자료, 국가별 국민 총 식이 섭취량 등 안전성 검토가 가능한 자료와 농업경제적인 측면 등이 고려된 유익성 자료 등이다. 또한 급성독성이 강한 농약인 경우 살포자에 대한 안전성 자료와 환경생물에 대한 독성자료 등이 주된 평가내용이 되며, 사람에게 대해 발암성 측면에서 안전성을 확보하는 수준에서 MRL을 설정하고 농약잔류평가를 통해 MRL 준수여부를 조사하는 일련의 과정은 모두 소비자에게 안전한 농산물을 공급하려는 노력이라고 할 수 있다.

현재, 국내 생산 농산물과 수입 농산물은 모두 보건복지부가 설정한 MRL 이내의 농산물만이 유통되도록 규정하고 있으며 이 규정에 알맞지 않은 농산물은 폐기되거나 반품되어 진다. 그러나 농산물이 유통 과정에 접어든 후 문제가 발견되면, 일반적인 공산품과 달리 수거나 재활용의 기회가 거의 상실됨으로서 생산비와 유통비용은 물론 그 처리비용으로 인하여 생산자뿐만 아니라 국가적으로도 막대한 손실을 입게되며, 또한 소비자에 의하여 이미 소비되어 버린 농산물은 원상복구가 불가능하고 피폭된 위해성을 제거하거나 감소시킬 수도 없다. 이러한 문제 등으로 인하여 출하전 농산물에 대한 잔류분석의 중요성과 대폭적인 확대 필요성 등이 강력히 제기되고 있다. 따라서 이와 같은 대

내외적인 요구를 수용함과 아울러 WTO 체제하에서 국산농산물의 경쟁력과 신뢰도를 제고하고 농민의 소득증대를 위해서는 출하전 농약잔류조사를 확대, 강화해 나아가야 한다.

현재 유통과정 중에서의 분석결과를 적용할 수 있는 기준은 보건복지부에 의해 대부분 설정되어 있지만 생산과정 중에 있는 농산물의 분석결과를 적용할 기준은 24종의 농산물과, 농약중의 55성분을 대상으로 132개의 기준만이 설정되어 있을뿐 아니라, 그중 대부분이 단기간 실험결과에서 도출된 것이 아니고 장기간 실험결과를 원용하여 설정되었다는 문제점이 있다. 더욱이, 현행의 고시기준은 MRL이 설정되어 있는 약제와 작물의 총수에 비해 매우 낮은 비율이므로 이를 증가, 확대시켜야될 필요성이 요구된다. 따라서 안전한 농산물을 소비자에게 공급하기 위하여 보다 정밀한 생산단계 농약잔류 허용기준을 마련하여야 하는데, 이를 위해서는 작물에 따른 약제별 생물학적반감기(biological half-life)를 약제살포일을 기준으로 세분하여 실험함으로써, 좀더 정확한 생산단계 농약잔류 허용기준을 설정하여야 할 것이다. 그러나 출하전 농약 안전성조사를 실시하기 위해서는 시료를 생산과정 중에 채취하여 잔류농약을 분석하고 이 분석결과를 기존의 농작물에 대한 농약의 경시적 잔류변화의 결과와 비교하여 출하시의 농약안전성 여부를 판별하게 된다. 그러나 이런 방법으로는 출하 직전 며칠간 잔류농약의 분해 양상을 정확하게 판단할 수가 없어 적절한 출하일자를 예상하기가 어렵다고 본다. 따라서 출하전 농약잔류 조사결과의 효과적인 이용을 위해서는 다양한 농작물과 농약을 대상으로한 생물학적 반감기(biological half-life) 연구자료가 필수적으로 요구되고 있다. 특히 현재 생산단계 잔류허용기준 설정을 위해 참고한 자료는 전술한 바와 같이 대상작물과 농약의 종류가 부족하고, 장기간에 걸친 작물체중의 농약잔류 양상의 변화를 조사한 자료를 근거로 하고 있으므로 정확한 출하시기 판단 자료로는 부족하다는 것이 명백하며 경우에 따라서는 환경이 다른 외국의 시험성적을 참고함으로써 농약잔류에 따른 소비자들의 위기의식을 불식시키는데 도움을 줄 수 없다고 본다.

아울러 출하 후 유통과정이나 저장과정중의 농약잔류변화에 관한 자료는 거의 없는 실정이므로 농가에서 출하된 농작물중의 잔류농약성분이 출하 후 소비자가 섭취하기까지 어느 정도나 감소되는지를 평가하는 것도 매우 중요하다고 본다.

즉, 농작물과 농약을 대상으로 생물학적 반감기(Biological half-life)를 연구하여 이 자료를 농작물의 생산단계에서 취하여 농약의 잔류여부를 분석결과와 결합하여 소비자의 식탁에 도달하기 전인 출하단계에서 부적합농산물을 사전 선별한다면 소비자의 건강을 보호함은 물론 경제적, 정신적인 피해를 방지할 뿐 아니라, 생산자에게는 농산물의 생산

을 유도하고, 농산물이 출하되기 전에 부적합농산물에 대한 출하연기, 용도전환, 생산중지를 가능케 하여 추후 발생할 수 있는 법적, 경제적 피해를 최소화할 수 있다.

아울러 소비자가 관행적으로 행하는 유통기간과 세척과정이나 저장기간중에 농약잔류량 감소수준을 평가함으로써 실제로 소비자들에게 섭취될 때 어느 정도나 위해성이 감소하는지를 평가하는 것도 중요한 과제라고 볼 수 있다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

생산단계 농약잔류허용기준을 위한 기초연구로 채소류와 과일류에 사용되는 농약의 Biological half-life를 구하고, 또 수확일에 MRL를 초과할 수 있는 농작물의 유통기간 중 잔류변화를 연구하고자 한다.

1. 채소류, 과일류의 포장에서의 잔류시험

- 대상약제(작물별 3종이상)를 수확전 10일전에 각각 추천농도로 처리하여 포장에서의 Biological half-life를 구한다.

2. 채소류, 과일류의 수확 후 잔류량 변화 시험(유통기간 중)

- 처리된 작물을 수확한 다음, 수확후 유통 및 저장기간중의 잔류량변화 및 세척에 따른 농약의 제거 효율을 조사한다.

3. 생산단계 농약잔류허용기준 설정 모델 제시

- 농약의 Biological half-life와 유통 기간중 잔류변화 자료를 토대로 적절한 생산단계 농약잔류기준을 설정한다.

Ⅲ. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 연구에서 수행된 9가지 업체류에 대한 생산 및 저장기간중의 잔류량 변화 자료를 얻을 수 있었으며 이 내용을 바탕으로 하여 현재 국립농산물품질관리원에서는 24종 농산물, 농약성분 55성분에 대한 132개의 생산단계 잔류농약 허용기준이 설정되어 잔류농약 분석결과치에 대한 적용을 수행하고 있으며, 2002년부터 본 과제의 내용을 기초로하여 자체적으로 생산단계 잔류농약허용기준 설정시험을 수행하고 있다. 이후에도 실험이 완료된 결과치를 추후 농림부에 생산단계 잔류농약 허용기준설정의 고시에 반영하도록 할 예정이다.

SUMMARY

I . Title

Tolerance of pesticide residues on raw agricultural crops under cultivation periods

II. The purpose and importance of this study

Pesticide residues survey for agricultural products in Korea were mainly performed by KFDA(Korea Food and Drug Administration) and MAF(Ministry of Agriculture and Forestry). Survey for market samples were easily take up from whole sales market, and they were unusually consumed before determine the residue results.

Pesticide residue survey for cultivation period, usually determined at 10 days before harvesting. In this procedure, some of tested samples can be exceed the MRL. This unfittable agriculture products cleared alteration of use, delay of forwarding, and discard under present act.

The tolerance of pesticide residue were subjected to MRL established by KFDA. The number of tolerances established for the crops during cultivation period were relatively not many, so increase and expand of establishing the tolerances for pesticide residues in crops under cultivation period is necessary.

In order to establish the tolerance for pesticide residues in crops under cultivation period, first of all, the biological half-life of crops under cultivation condition is important.

Using the regression equation for degradation patterns of each pesticide in cultivation and storage period. We can expect residual amount of pesticides at harvesting time, even though we normally analyzed sample which 10 days before harvesting. Also we experimented removal efficiency of washing process by tap-water, and surfactant solution

III. Contents and scope of this study

1. Determination of biological half-life for crops under cultivation period
2. Study of dissipation rate under storage condition
3. Experiment of removal efficiency by washing with tap-water and surfactant

CONTENTS

Chapter 1. Overview of this study	11
Part 1. The necessity and objective of this study	11
1. The necessity of this study	11
a. Technical aspect	11
b. Economical and industrial aspect	12
c. Social and cultural aspect	13
2. The objective and contents	13
Chapter 2. The current trend of this study	14
Chapter 3. The contents and results of this study	16
1. Selection of target compounds and outline of this study	16
2. Material and methods of this study	18
a. Field trial and pesticide application	18
b. Experiment of dissipation rate under cultivation condition	18
c. Experiment of dissipation rate under storage condition	19
d. Experiment of removal efficiency by washing method	19
e. Analytical procedure of pesticide residues	19
3. Result and discussion	30

a. Recovery and detection limit of pesticides	30
b. Pesticide residues under cultivation periods	33
c. Changes of pesticide residues under storage periods	56
d. Calculation of Half-life(DT_{50}) using regression equation	76
e. Removal efficiency of pesticide residues by washing methods	81
Chapter 4. Achievement and contribution	93
Chapter 5. Application plan of this study	97
Chapter 6. Reference	98

목 차

제1장 연구개발과제의 개요	11
제1절 연구개발의 필요성 및 목표	11
1. 연구개발의 필요성	11
가. 기술적 측면	11
나. 경제·산업적 측면	12
다. 사회·문화적 측면	13
2. 연구개발의 목표 및 내용	13
제2장 국내외 기술개발 현황	14
제1절 국내외 관련기술의 현황과 문제점	14
1. 농약잔류량 조사	14
2. 현행 잔류량조사의 문제점	14
제3장 연구개발수행 내용 및 결과	16
1. 대상농약 선정 및 연차별 연구내역	16
2. 재료 및 방법	18

가. 시험포장 및 약제의 처리	18
나. 재배기간 중 작물체의 잔류량 실험	18
다. 저장기간 중 작물체의 잔류량 실험	19
라. 세척에 의한 잔류농약 제거실험	19
마. 잔류농약 분석	19
3. 연구결과 및 고찰	30
가. 분석법의 회수율 및 검출한계	30
나. 재배기간 중 작물의 잔류량 변화	33
다. 저장기간 중 작물의 잔류량 변화	56
라. 회귀식을 이용한 작물 및 약제별 생산단계별 반감기 결과	76
마. 작물의 세척에 의한 잔류농약 감소양상	81
제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	93
1. 목표달성도	93
2. 관련분야에의 기여도	94
제5장 연구개발결과의 활용계획	97
제6장 참고문헌	98

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 필요성 및 목표

1. 연구개발의 필요성

가. 기술적 측면

국내 생산 농산물과 수입 농산물은 모두 보건복지부에서 설정한 MRL 이내의 농산물만이 유통되도록 규정하고 있으며 이 규정에 맞지 않은 농산물은 폐기되거나 반쯤되어 진다. 하지만, 농산물이 유통 과정에 접어들 후 문제가 발견되면, 일반적인 공산품과 달리 수거나 재활용의 기회가 거의 상실됨으로서 생산비와 유통비용은 물론 그 처리비용으로 인하여 생산자뿐만 아니라 국가적으로도 막대한 손실을 입게 되며, 또한 소비자에 의하여 소비된 농산물은 원상복구가 불가능하고 피폭된 위해성을 제거하거나 감소시키는데는 문제점이 있다. 이러한 문제 등으로 인하여 출하전 생산단계에서의 농산물에 대한 잔류분석의 중요성과 대폭적인 확대 필요성이 강력히 제기되고 있다. 따라서 이러한 대내외적인 요구를 수용함과 아울러 WTO체제하에서 국산농산물의 경쟁력과 신뢰도를 제고하고 농민의 소득증대를 위해서는 출하전 농약잔류조사를 확대, 강화해 나아가야 한다.

그러나, 출하 전 농약 안전성조사를 실시하기 위해서는 시료를 생산과정 중에 채취하여 잔류농약을 분석하고 이 분석결과를 기존의 농작물에 대한 농약의 경시적 잔류변화의 결과와 비교하여 출하시의 농약안전성 여부를 판단하여야 한다. 그러나 이런 방법으로는 출하 직전 며칠간 잔류농약의 분해양상을 정확하게 판단할 수가 없어 적절한 출하일자를 예상하기가 어렵다. 따라서 출하 전 농약잔류 조사결과의 효과적인 이용을 위해서는 다양한 농작물과 농약을 대상으로 한 생물학적 반감기(biological half-life)에 대한 연구자료가 필수적으로 요구되고 있는 실정이다. 특히 현재 연구된 자료는 대상작물과 농약의 종류가 부족하고, 장기간에 걸친 작물체에서의 농약잔류양상의 변화를 조사한 자료를 근거로 하고 있으므로 정확한 출하시기 판단 자료로는 부족하다는 것이 명백하며 경우에 따라서는 환경이 다른 외국의 시험성적을 참고함으

로서 농약잔류에 따른 소비자들의 위기의식을 불식시키는데 도움을 줄 수 없다. 아울러 출하 후 유통과정중이나 저장과정중의 농약잔류변화에 관한 자료는 거의 없는 실정이므로 농가에서 출하된 농작물중의 잔류농약성분이 출하 후 소비자가 섭취하기 까지에는 어느 정도나 감소되는지를 평가하는 것도 매우 중요하다고 본다.

나. 경제·산업적 측면

세계 여러 나라에서는 식품에 있어 잔류농약의 독성피해를 최대한 줄이기 위하여 농약잔류허용기준(MRL) 및 안전사용기준(PHI)을 설정함으로써 그의 대책을 세우고 있다. 우리나라에서는 1968년부터 농산물의 농약잔류실태를 파악하기 시작하여 1988년 28종의 농산물에 대한 17개 농약의 잔류허용기준을 고시한 이래 2003년 현재 농산물에 대한 319종의 농약잔류허용기준이 마련되어 강화되고 있다. 그러나 이런 규제를 통하여 식품 중에 잔류하는 농약을 제한하여 국민보건을 보호하려고 하지만 생산자의 농약 과다 사용으로 허용한계의 농약이 잔류될 수 있으므로 이와 같은 식품을 장기간에 걸쳐 섭취하는 경우에는 건강상 위해를 초래할 수 있다. 이러한 농약사용자들의 오용과 남용에 의해 농산물에 잔류농약이 함유되어 있는 경우 대외로 수출하는 농산물에 대해서도 국가간의 마찰을 초래하게 된다.

이와 같은 부작용은 농약의 사용방법과 규제조치가 체계적이고 합리적이지 못한 데에서 기인한 것이다. 그러나 이러한 문제는 보다 체계적인 농약사용 규정과 방안 및 해결책을 제시함으로써 해결할 수 있다고 생각된다.

즉, 농작물과 농약을 대상으로 생물학적 반감기(biological half-life)를 연구하여 이러한 자료를 농작물의 생산단계에서의 적용하여 농약의 잔류여부를 분석결과와 결부시켜 소비자의 식탁에 도달하기 전인 출하단계에서 부적합농산물을 사전 선별한다면 소비자의 건강을 보호함은 물론 경제적, 정신적인 피해를 방지할 뿐 아니라, 생산자에게는 안전농산물의 생산을 유도하고, 농산물이 출하되기 전에 부적합농산물에 대한 출하연기, 용도전환, 생산중지를 가능케 하여 추후 발생할 수 있는 법적, 경제적 피해를 최소화 할 수 있을 것이다.

다. 사회·문화적 측면

최근 우리 나라는 급속한 산업화 및 도시화에 따라 식생활패턴에 큰 변화를 가져왔다. 소비자의 입장에서 볼 때 영양요구도의 충족과 다양한 가공식품의 공급은 인간의 생리적 및 심리적 욕구를 채워준 반면 소비자의 무한한 건강욕구와 식품오염에

따른 안전성 문제가 새로운 사회문제로 대두되고 있다.

과거 사회여건상 식량문제의 해결이 최우선 과제였던 시기에는 잔류기간이 길고 병충해의 방제효과가 확실한 유기염소계와 독성이 강한 유기수은제 등이 전세계적으로 널리 사용되기도 했지만, 지금은 이러한 계열의 농약은 높은 잔류성 및 독성으로 환경오염과 인축에 위해 우려가 있어 세계적으로 거의 사용을 금지하고 있으며, 우리나라에서도 1970년대부터 생산 및 사용을 금지하고 있다.

하지만, 소비자들의 농산물에 대한 의심과 농약잔류에 대한 불안요인은 여전히 남아 있는 것이 현실이다. 또, 현행의 식품위생법상 농약잔류허용기준은 조사단계별로 잔류허용기준이 설정되어 있지 않아 농약살포이후 잔류량 감소추이를 감안하지 않고 조사시점에서 획일적으로 잔류허용기준을 적용할 경우 부적합 농산물의 비율이 불합리하게 증가됨으로서 생산농민들에게 피해를 줄 우려가 크다고 본다.

이와같이, 농약잔류문제는 자칫 생산자와 소비자 모두에게 피해를 줄 수 있으므로 좀더 효과적인 농약잔류 평가체계가 확립되어야 하며, 그렇게된다면 일반소비자들의 우리농산물에 대한 불안감을 해소시키고 나아가 외국산 농산물과의 경쟁에서도 뒤지지 않을 것이다.

2. 연구개발의 목표 및 내용

생산단계 농작물에 대한 농약잔류허용기준을 설정하기 위하여 채소류와 과실류에 사용되는 농약의 생물학적 반감기를 구하고, 수확일에 잔류허용기준을 초과할 수 있는 농작물의 유통기간 중 잔류량의 변화를 구하였다.

첫째, 해당약제를 안전사용기준을 근거로 하여 수확10일전에 각각 추천농도로 처리하여 포장에서의 경시적 잔류변화를 조사한 후 이를 토대로 포장에서의 농약의 biological half-life를 구하였다.

둘째, 처리된 작물을 수확한 다음, 수확 후 유통기간중의 잔류량 변화를 조사하였다.

셋째, 약제살포 후 시료를 채취하여 세척방법별 세척율을 조사하여 소비단계에서의 잔류량의 변화를 조사하였다.

이들을 토대로 생산단계 잔류량 조사의 문제점을 보완하여 올바른 kinetics의 해석과 경시변화를 파악하여 생산단계 잔류농약 허용기준의 설정 모델을 제시하였다.

제 2 장 국내외 기술개발현황

제 1 절 국내·외 관련기술의 현황과 문제점

1. 농약잔류량 조사

국내에서 이루어지는 농약잔류량 조사는 보건복지부와 각 시도 보건환경연구원에 의해 수행되고 있는 유통과정중의 조사와 농림부산하 농산물 품질관리원에 의해 수행되는 생산, 저장과정 중의 조사로 나누어진다. 유통과정중의 조사는 농산물의 직관장이나 일반시장 등의 판매장에서 다양한 품목과 생산지의 농산물을 손쉽게 채취하여 잔류분석을 실시할 수 있는 장점이 있는 반면에 분석결과가 나올 시점에는 당해 농산물이 대부분 소비되어져 버렸거나 유통된 후라서 직접적인 조치를 취하지 못하고 사후약방문격으로 법적 행정적 조치 밖에 취할 수 없는 단점이 있다. 생산과정 중 시행되는 잔류농약 조사는 시료를 채취할 수 있는 지역이 광범위하고 많은 인력이 소요되지만 그 농산물이 유통소비 되기 전에 식품으로서의 사용가능성을 판별할 수 있을 뿐 아니라, 잔류기준을 상회하는 경우에도 출하연기, 용도전환 등 생산자의 피해를 최소화함과 더불어 소비자에게는 안전성이 확인된 농산물을 공급할 수 있는 장점이 있다. 그러나 유통과정 중에서의 분석결과를 적용할 수 있는 기준은 보건복지부에 의해 대부분 설정되어 있지만 생산과정 중에 있는 농산물의 분석결과를 적용할 기준은 24종 농산물, 농약 55성분에 대한 132개의 기준만이 설정되어 있는 실정이다.

2. 현행 농약잔류량 조사의 문제점

현행의 농약잔류량 조사의 문제점으로는 첫째, 생산 및 출하단계에서 잔류농약 등 유해물질의 안전성을 조사한다는 것이다. 즉, 소비자의 식탁까지의 정밀한 농약 잔류평가는 되지 않는다. 예를 들면, 생산 및 출하단계에서 농약잔류량이 허용기준을 초과되었다 하더라도, 출하 전 단계나 유통기간중의 분해를 고려하고 있지 않으며 또 작물체의 생리, 생태적 특성에 따른 분해과정에 관해서도 고려하고 있지 않으므로 최종 소비자에 대한

위해성을 정확하게 판별하기 어렵다는 문제점을 가지고 있다.

둘째, MRL의 기준이 없는 농작물의 경우 그와 유사한 농작물의 제일 낮은 MRL을 기준으로 삼고 있다. 이로 인하여 농약잔류량을 조사한 결과 농작물에서 기준치의 수배 ~ 수십배의 농약이 잔류한다고 발표되고는 한다. 하지만, MRL의 기준을 상회하는 작물에 대하여 출하연기, 폐기, 용도전환 등의 조치의 기준은 마련하기 위하여 농수산물품질관리법 제12조 및 시행규칙 제21조, 농림부고시 제1999-95호에 의거 132개의 생산단계농약잔류허용기준이 고시되어 있다. 그러나, 현재 농림부에서는 이들 MRL이 없는 농작물에 대한 MRL을 마련하고 있지만 현행의 고시기준은 MRL이 설정되어 있는 약제와 작물의 총수에 비해 매우 낮은 비율이므로 이를 증가, 확대 시켜야될 필요성이 요구된다.

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

1. 대상농약 선정 및 연차별 연구내역

일반적으로 과일이나 엽채류의 경우 수확물의 신선도를 유지하기 위해서는 유통기간이 짧은 것이 통상적이기 때문에 출하 후 잔류농약 검사는 검사 결과를 알 수 있는 시점에서는 이미 유통이 종료되므로 부적합 농산물에 대한 관리 및 제제조치를 취할 수 없다. 그러므로 이러한 불합리한 점을 줄이기 위해 농산물 품질관리원에서 출하전 검사제도를 운영하고 있다. 즉 농산물 출하여부는 수확전 10일경 수확물에 대한 잔류량을 사전조사하고 출하시기의 예상 잔류량과 MRL을 비교 평가함으로써 결정되어진다. 이러한 출하전 검사제도를 운영하기 위해서는 출하시점에서의 MRL과 재배시 살포되는 농약의 생화학적 반감기에 근거한 생산단계에서의 농약잔류허용기준이 별도로 설정되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 유통시 잔류농약이 문제가 되고 있는 엽채류 및 과일류를 선정하여 연구의 1년차에는 엽채류 2종 및 과일류 1종을, 2년차에는 과일류 2종 엽채류 1종, 3년차에는 엽채류1종 과일류 1종을 대상으로 하여 연구에 이용하였다.

각 작물에 사용되는 농약을 선정하기 위한 기준으로는 ① 안전사용기준이 설정되어있고, ② MRL이 고시되었으며, ③ 가능하면 안전사용기준일이 수확전 15일 이내의 농약 중 ④ 국립농산물 품질관리원의 출하전 조사결과 검출빈도가 높은 농약을 대상으로 농약을 선정하였다.

위의 기준으로 선정된 작물과 농약은 다음의 Table 1과 같이 9개 작물 23종 약제를 대상으로 총 36개 처리를 하였다.

매 실험년도마다 각 해에 선정된 대상 농약을 안전사용기준을 근거로 하여 농약안전사용기준이 허용하는 최종살포일과 최종살포일 10일전에 농약을 각각 처리하고 이들의 경시적 잔류변화를 조사하고 이를 토대로 포장에서의 농약의 Biological half-life를 제시하고자 한다. 또한 Biological half-life를 조사하기 위하여 처리된 시료를 예상 수확일에 수확한 후 저장 및 유통기간 중 작물별로 4회이상(평균 7회) 잔류량의 변화를 조사하였다.

이를 통하여 농약의 Biological half-life와 유통 기간중 잔류변화 자료를 토대로 농약의 물리화학적 특성을 고려한 적절한 생산단계 농약잔류기준 모델을 설정하였다.

Table 1. 연구에 선정된 작물과 대상작물별 선정 농약

대상작물	등록농약 (상표명)	제형	A.I. (%)	회석배수	안전사용기준		MRL (ppm)
					시기	회수	
들깨잎	Bifenthrin	WP	2	1,000	수확5일전	2회이내	0.5
	Procymidone	WP	50	1,000	수확5일전	1회이내	5.0
	Carbendazim	WP	60	1,000	수확10일전	2회이내	0.1
	Imidacloprid	WP	10	1,000	수확7일전	3회이내	5.0
상추	Benomyl	WP	50	1500	14	4	5.0
	Chlorpyrifos	WP	25	1000	8	4	-
	Diethofencarb + Carbendazim	WP	25	1000	2~10	2~4	5.0
	Imidacloprid	WP	10	2000	5	3	5.0
	Procymidone	WP	50	1000	3	-	5.0
딸기	Folet	WP	50	1,000	수확2일전	-	5.0
	Procymidone	WP	50	500	수확2일전	-	10.0
	Tolclofos-m	WP	50	500	수확15일전	3회이내	0.2
	Triflumizole	WP	30	75	수확2일전	5회이내	2.0
포도	Procymidone	WP	50	1000	3	-	5.0
	Chlorothalonil	WP	74	500	14	-	5.0
	Fenitrothion	WP	40	1000	21	2	0.5
	Iprodion	WP	40	1000	21	-	10.0
사과	Methidathion	EC	40	1000	7	4	0.3
	Phosphamidon	SL	50	1000	8	3	0.5
	Chlorpyrifos	WP	25	1000	7	4	1.0
	Chlorothalonil	WP	75	600	30	5	1.0
토마토	Chlorothalonil	WP	75	600	7	4	1.0
	Dichlofluanid	WP	50	500	2	5	2.0
	Iprodione	WP	50	1000	2	4	5.0
	Procymidone	WP	50	1000	7	1	5.0
복숭아	Procymidone	WP	50	1000	3	4	10
	Chlorpyrifos	WP	25	600	14	3	0.5
	Cypermethrin	EC	5	1000	21	1	2
	Iprodione	WP	50	1000	14	5	10
	Chlorothalonil	WP	53	600	20	2	1
시금치	Abamectin	EC	1.8	3000	7	3	0.05
	Metalaxyl+ copper oxychloride	WP	15+35	1500	7	1	2.0
	Spinosad	WG	10	2000	7	2	2.0
	Chlorpyrifos	WP	25	1000	8	4	0.01
	Dimethomorph	WP	25	1000	14	1	3.0
고추	Bitertanol	WP	25	2,000	14	4	0.7(fruit) 3.0(leaf)
	Tebuconazole	WP	25	2,000	7	3	1.0(fruit) 5.0(leaf)
	Cypermethrin	EC	5	1,000	7	5	0.5(fruit) 2.0(leaf)
	Procymidone	WP	50	500	3	3	5.0(fruit)

2. 재료 및 방법

가. 시험 포장 및 약제의 처리

실험의 재료로 사용된 작물들의 경우 모두 일반 농가 관행 재배법에 준하여 재배하였으며 각 시험구의 면적이 최소한 10m²를 초과하도록 처리구를 만들고 각 처리구간에 충분한 공간을 두어 살포시 약제의 이동이 이루어지지 않도록 하였다. 대상작물별 포장의 위치는 다음의 Table 2와 같다.

Table 2. 작물에 따른 시험구의 위치

대상작물	포장위치
들깨잎	충남 금산군 추부면 소재 농가
상추	대구광역시 북구 지묘동 소재 농가
딸기	강원도 춘천시 소재 농가
포도	대전광역시 유성구 충남대학교 농장
사과	경북 칠곡군 북삼면 보손리 소재 농가
토마토	강원도 춘천시 소재 농가
복숭아	충남 연기군 서면 성제리 소재 농가
시금치	대구광역시 북구 사수동 소재 농가
고추	강원도 춘천시 소재 농가

대상작물에 대한 약제의 처리는 수확 10일전에 일괄적으로 처리하였으며 처리약량은 농약사용지침서의 추천사용량에 의거하여 표준량과 그 배량으로 처리하였다.

나. 재배기간 중 작물체의 잔류량실험

작물체의 재배기간중의 잔류량 변화를 조사하기 위해 수확 전 10일에 작물체에 약제를 처리한 후 0일차(3시간)부터 약제 처리 후 10일까지 최소 7회 이상 시료를 채취하고 이를 분석하여 재배기간중의 작물체 및 약제별 반감기를 산출하였다.

다. 저장기간 중 작물체의 잔류량실험

작물체 저장기간중의 잔류량 변화를 조사하기 위해 0일차 시료를 4℃와 20℃에서 10일 이상 보관하면서 최소 7회 이상 시료를 채취하고 작물체의 무게변화를 측정하였으며 작물체내의 잔류량을 조사하여 저장기간중의 작물체 및 약제별 반감기를 산출하였다.

라. 세척에 의한 잔류농약 제거실험

세척에 의한 작물체의 잔류농약 제거실험을 하기 위하여 5일차 시료를 채취하여 아래의 방법으로 세척을 한 후 세척전과 후의 잔류량을 비교하여 세척에 의한 제거 효율을 구하였다.

1) tap-water 세척

시료 일정량을 세척통에 수도물 2L와 함께 채워 2분간 진탕 후 흐르는 수도물에 1회 30초간 씻은 후 분쇄하여 분석하였다.

2) 세제세척

시료일정량을 세척통에 시판중인 세제를 0.2%(추천량) 및 0.1%(반량)으로 희석된 용액 2L와 함께 채워 2분간 진탕 후 흐르는 수도물에 1회 30초간 세척하여서 분석하였다. 또는 Sur-Ten 용액(75%, sodium dioctyl sulfosuccinate)을 0.01%농도로 제조하여 위의 방법으로 세척하여 분석하였다.

마. 잔류농약분석

1) 들깨잎 중 Bifenthrin 및 Procymidone의 분석

깨잎시료 20g을 Dichloromethane 100mL를 가해 균질화 한 후 1시간동안 진탕하였다. 이를 감압여과하고 40℃ 수욕상에서 감압농축한 후 acetone 2mL로 재용하고 N₂ gas로 건조하여 column clean up 시료로 사용하였다. 정제과정은 준비된 시료를 n-hexane : acetone(9 : 1, v/v) 용액 1mL에 용해시킨후 10mL의 n-hexane으로 활성화된 florisil SPE cartridge에 loading 하였다. cartridge에서 n-hexane:acetone(9 : 1, v/v) 용액 6mL로 용리시킨 후 용출액을 10mL의 n-hexane으로 재용하여 GLC/ECD로 분석하였다.

2) 들깨잎 중 Carbendazim 및 Imidacloprid의 분석

냉동 보관된 시료 20g에 acetone 100mL를 넣어 1분간 마쇄균질화 한 후 감압 여과하고 여액을 40℃ 이하에서 감압 농축하였다. 농축액에 포화 식염수 10mL, 증류수 100mL 및 0.5N 염산 10mL 첨가한 후 분액여두로 옮기고 hexane 50mL로 2회 세정하여 유기 용매층을 버린 후 1N NaOH로 pH를 7.5 정도로 조절하였다. 이 후 dichloromethane 50mL 및 ethyl acetate 50mL로 분배하여 유기 용매층을 무수 sodium sulfate 층을 통과시켜 수기에 받아 40℃ 이하에서 감압농축하고 dichloromethane 10mL로 정용하였다. SPE silica cartridge (500mg)를 dichloromethane 2mL로 활성화 한 후 10 mL로 정용한 시료 중 1mL를 loading 하고 dichloromethane 2mL 및 hexane/acetone (8/2, v/v) 2mL로 세정하였다. 농약 성분은 n-hexane/acetone (4/6, v/v) 5 mL로 용출시켜 받은 후 질소 농축기를 사용하여 농축하여 methanol 2mL로 정용하고 0.45 µm membrane filter로 여과하였다. 여액 중 20 µL를 HPLC 에 주입하여 chromatogram 상에 나타난 peak area를 측정하여 표준검량선에 의해 carbendazim 및 imidacloprid의 잔류 농도를 산출하였다.

3) 상추 중 Imidacloprid 및 benomyl의 분석

상추의 경우 세절시료 25g에 methanol 100mL을 가하고 high speed homogenizer (Nihonseiki Kaisha AM-8)에서 고속 (10000 rpm)으로 2분간 마쇄추출하였다. 추출물을 감압여과하고 (Toyo No. 6 filter paper) 잔사 및 용기를 30mL methanol로 씻어 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여액을 40℃ water bath에서 1시간동안 방치하여 benomyl을 carbendazim으로 변환시켰다. 추출액의 부피를 150mL로 조절한 후 그 중 75mL을 취하여 250mL 분액여두에 옮겼다. 분액여두에 75mL의 5% NaCl, 5mL의 1M HCl과 50mL의 n-hexane/dichloromethane 혼합액 (80/20, v/v)을 차례로 가하고 1분간 진탕, 정치하였다. 유기용매층은 버리고 수용액층의 pH를 8.0±0.2로 조절한 후 50mL와 25mL의 dichloromethane으로 2회 분배 추출하였다. Dichloromethane층을 15g의 anhyd. sodium sulfate층에 통과시켜 탈수한 후 40℃에서 감압농축, 건조하였다. 잔류물을 5mL의 acetonitrile : methanol : 0.017M phosphate buffer 혼합액 (17: 8 : 75, v/v/v)에 재용해하여 HPLC 공시액으로 하였다.

세척액의 경우 1000mL 추출액중 200mL를 정확히 취하고 pH를 8.0±0.2로 조절한 후 500mL 분액여두에 옮겼다. NaCl 5g을 가하고 50mL와 25mL의 dichloromethane으로 2회 분배 추출하였다. Dichloromethane층을 15g의 anhyd. sodium sulfate층에 통

과시켜 탈수한 후 40℃에서 감압농축, 건조하였다. 잔류물에 methanol 20mL을 가하고 40℃ water bath에서 1시간동안 방치하여 benomyl을 carbendazime으로 변환시켰다. 반응액을 감압농축하고 5mL의 acetonitrile : methanol : 0.017M phosphate buffer 혼합액 (17 : 8 : 75, v/v/v)에 재용해하여 HPLC로 분석하였다.

4) 상추 중 Chlorpyrifos 및 procymidone의 분석

상추의 경우 세절시료 20g에 acetone 70mL를 가하여 homogenizer에서 균일하게 마쇄한 다음 Celite 545를 깔 Buchner funnel로 감압여과하고 20mL의 acetone으로 용기 및 잔사를 세척하여 앞서의 여액과 합하였다. 여과액을 40℃ 이하의 수욕상에서 회전농축기로 감압농축하여 acetone을 원래 여과액 부피의 1/3정도의 부피로 유거시켰다. 부분 농축한 여과액을 분액여두에 옮겨 넣고 포화 NaCl 80mL과 dichloromethane 50mL를 가하고 3분간 교반기로 격렬하게 교반하여 분석성분인 chlorpyrifos 및 procymidone을 dichloromethane층으로 분배시켰다. Dichloromethane층이 수용액상과 명확하게 분리된 후 dichloromethane 층을 무수 sodium sulfate에 통과시켜 탈수하였다. 남은 수용액상에 40mL의 dichloromethane을 가하여 위의 분배과정을 반복하여 앞서의 dichloromethane 층에 합하였다. 합한 dichloromethane 층을 40℃ 이하의 수욕상에서 회전농축기로 건조 직전까지 농축한 후 N₂ gas로 건조시키고 잔류분석용 hexane 5mL에 재용해한 후 8.0g의 florisil이 hexane에 의해 습식충진된 glass column에 loading하여 hexane 80mL로 conditioning 하고 acetonitrile : hexane : dichloromethane(1 : 49 : 50, v/v/v) 혼합용액 80mL로 용출시켰다. 용출 용매를 40℃이하의 수욕상에서 회전농축기로 농축하고 최종적으로 N₂ gas로 건조시킨 후 잔류분석용 acetone 10mL에 재용해한 후 GLC분석액으로 하였다.

세척액의 경우 1000mL중 200mL를 취하여 포화 NaCl 50mL와 함께 분액여두에 가한 후, dichloromethane 100mL로 2회 분배하였다. Dichloromethane층이 수용액상과 명확하게 분리된 후 dichloromethane 층을 무수 sodium sulfate에 통과시켜 탈수하였다. 이 후의 과정은 상추시료와 동일하게 정제하여 GLC로 잔류량을 분석하였다.

5) 딸기 중 Tolclofos-m 및 Triflumizole의 분석

꼭지부분을 제거한 딸기시료 40g에 acetone 100mL를 가해 균질기를 사용하여 5,000rpm에서 균질화 한 후 흡인여과하고, 진공회전 농축기를 이용하여 40℃에서 농

축하여 아세톤을 제거하였다. 농축액을 분액여두에 옮겨 5% NaCl 200ml를 가한 후 0.5N NaOH로 pH를 7~8로 조절한 후 dichloromethane 70mL로 2회 추출한 후, 용매층을 무수황산나트륨을 가해 탈수시켜 250ml 농축flask에 받아 완전농축하여 n-hexane : dichloromethane(9:1, v/v) 10mL에 재용해하여 SPE정제하였다. n-hexane 5ml, n-hexane : dichloromethane(9:1, v/v) 5ml로 순차적으로 가해 cartridge를 활성화한 후 시료 5mL를 주입한다. n-hexane : dichloromethane(9:1, v/v) 5ml로 세정한 후 acetone : n-hexane(3:7, v/v) 5mL로 용출시켜 질소미세농축기에 농축 후 아세톤 5mL에 용해하여 기기주입 하였다.

6) 딸기 중 Folpet 및 Procymidone의 분석

꼭지부분을 제거한 딸기시료 40g에 50% 인산 4mL를 첨가하여 pH를 1 ~2로 조절 후 acetone 100mL를 가해 5,000rpm으로 균질화한 후 흡인여과하여 진공회전 농축기를 이용하여 40°C에서 농축하여 아세톤을 제거하였다. 농축액을 분액여두에 옮겨 5% NaCl 200mL를 가한 후 dichloromethane 70mL로 2회 추출하고, 용매층을 무수황산나트륨을 가해 탈수시켜 250mL 농축flask에 받아 완전농축하여 n-hexane 10mL에 재용해하여 SPE정제하였다. n-hexane 5mL를 가해 cartridge를 활성화한후 시료 5ml를 주입한후 n-hexane : dichloromethane(4:6, v/v) 5mL로 용출시켜 질소미세농축기에 농축후 아세톤 5mL에 용해하여 기기 주입하였다. folpet은 분석과정에서 마쇄시 시료 성분의 분해가 발생되어 50% 인산을 첨가하여 분해를 방지하여 실험을 수행하였다.

7) 포도 중 procymidone 및 Chlorothalonil의 분석

시료 50g에 methanol 100mL를 가하고 마쇄기로 5000rpm에서 균질화 하여 삼각플라스크에 옮긴 후 잔사를 50mL의 methanol로 세척하여 앞의 용액과 혼합하여 30분간 진탕하였다. 진탕한 시료를 감압여과 하여 분액여두에 넣은 후 100mL의 n-hexane으로 액액분배 하여 n-hexane 층을 취하고 남은 methanol층을 다시 50mL의 n-hexane으로 2회 분배하여 각각의 n-hexane을 앞의 n-hexane층과 혼합하였다. 분배된 n-hexane을 진공회전 농축기로 35°C수욕상에서 감압농축한 후 5ml의 n-hexane으로 재용하여 GC/ECD에 주입하였다

8) 포도 중 Fenitrothion 및 Iprodione의 분석

냉동 보관된 시료 (50 g)에 acetone 100 mL를 넣어 1분간 마쇄 균질화 한 후 감압

여과하고 여액을 200mL로 정용한다. 이를 40mL 취하여 40℃ 이하에서 감압 농축하였다. 농축액에 포화 식염수 30mL 및 증류수 100mL 첨가한 후 분액여두로 옮기고 dichloromethane 50 mL로 2회 추출하여 유기 용매층을 무수 sodium sulfate 층을 통과시켜 수기에 받아 40℃ 이하에서 감압 농축하고 hexane 2mL로 정용 하였다. 1 µL를 GC 에 주입하여 chromatogram 상에 나타난 peak area를 측정하여 표준검량선에 의해 fenitrothion 및 iprodione의 잔류 농도를 산출하였다 (시료 기준 5배 농축).

9) 사과 중 Methidathion 및 Phosphamidon의 분석

세절 사과시료 25g에 acetone 100mL을 가하고 high speed homogenizer (Nihonseiki Kaisha AM-8)에서 고속 (10000 rpm)으로 2분간 마쇄 추출하였다. 추출물을 흡인여과하고 (Toyo No. 6 filter paper) 잔사 및 용기를 30mL acetone로 씻어 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여액을 1 L 분액여두에 옮기고 50mL 포화식염수와 450mL 증류수를 차례로 가한 후 dichloromethane 50mL 씩으로 2회 분배 추출하였다. Dichloromethane 추출액을 20g anhydrous sodium sulfate 층에 통과시켜 탈수한 후 40℃에서 감압농축, 건조 하였다. Methidathion의 경우 잔류물을 10mL *n*-hexane에 재용해하였으며 phosphamidon의 경우는 10mL의 acetone/dichloromethane 혼합액 (10/90, v/v)에 재용하여 각각 column chromatography에 공시하였다. Methidathion의 경우 chromatographic column(11mm i.d. × 40cm)에 florisil 5 g(Aldrich PR grade, 60~100 mesh, 120℃에서 5시간 이상 활성화)과 그 위에 2 cm 높이로 anhydrous sodium sulfate를 차례로 건식충진하고 25 mL의 *n*-hexane으로 씻어 버렸다. Sodium sulfate층이 노출되기 직전에 앞서의 *n*-hexane에 녹인 시료용액 10mL을 column에 가하고 여분의 5mL *n*-hexane으로 column 벽면을 씻어버렸다. 표면이 노출되기 직전 50mL의 dichloromethane : acetonitrile : *n*-hexane 혼합액(50 : 0.5 : 49.5, v/v)을 가하여 이 분획은 버리고, 재차 50mL의 dichloromethane : acetonitrile : *n*-hexane 혼합액(50 : 1.5 : 48.5, v/v)으로 용출시켜 받았다. 용출 분획을 40℃에서 감압농축, 건조한 후 5mL acetone에 재용하여 GLC로 분석하였다. Phosphamidon의 경우 chromatographic column(11mm i.d. × 40cm)에 silica gel 5g(Merck CC grade, 70~230 mesh, 120℃에서 5시간 이상 활성화)과 그 위에 2cm 높이로 anhydrous sodium sulfate를 차례로 건식충진 하고 25mL의 dichloromethane으로 씻어 버렸다. Sodium sulfate층이 노출되기 직전에 앞서의 acetone/dichloromethane 혼합액에 녹인 시료용

액 10mL을 column에 가하고 여분의 acetone/dichloromethane 혼합액 5mL로 column 벽면을 씻어버렸다. 표면이 노출되기 직전 추가로 40mL의 acetone : dichloromethane 혼합액(10/90, v/v) 을 가하여 이 분획은 버리고, 재차 50mL의 acetone : dichloromethane 혼합액(20 : 80, v/v)으로 용출시켜 받았다. 용출 분획을 40℃에서 감압농축, 건조한 후 5mL acetone에 재용해하여 GLC에 공시하였다.

10) 사과 중 Chlorpyrifos 및 Chlorothalonil의 분석

세절 사과시료 25g을 칭량하여 chlorpyrifos의 경우 acetone 80mL을, chlorothalonil의 경우 acetone 80mL와 3mL의 50% 인산을 가하여 homogenizer(Nissei AM-7)에서 균일하게 마쇄한 다음 Celite 545를 깔 Buchner funnel상에서 흡인여과하고 20mL acetone으로 용기 및 잔사를 세척하여 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여과액을 40℃ 이하의 수욕상에서 회전농축기로 감압농축하여 원래 여과액 부피의 1/3정도가 되도록 하였다. 부분 농축한 여과액을 분액여두에 옮기고 포화 식염수 50mL와 *n*-hexane 50mL를 차례로 가하고 3분간 교반기로 격렬하게 교반하여 분석성분인 chlorpyrifos 및 chlorothalonil을 *n*-hexane층으로 분배시켰다. *n*-hexane층이 수용액상과 명확하게 분리된 후 *n*-hexane 층을 무수 sodium sulfate에 통과시켜 탈수하였다. 남은 수용액상에 50mL *n*-hexane을 가하여 위의 분배과정을 반복하여 앞서의 *n*-hexane 층에 합하였다. 합한 *n*-hexane 층을 40℃ 이하의 수욕상에서 회전농축기로 건조 직전까지 농축한 후 질소기류하에서 건조시키고 잔류분석용 *n*-hexane 5mL에 재용해한 후 8.0g의 florisil(Sigma PR grade, 60~100 mesh)이 *n*-hexane에 의해 습식충진된 glass column에 loading하였다. chlorpyrifos의 경우 *n*-hexane 50mL로 conditioning하고 acetone : *n*-hexane(1 : 99, v/v) 혼합용액 80mL로 용출시켰으며, chlorothalonil의 경우 acetone : *n*-hexane(1 : 99, v/v) 혼합용액 50mL로 conditioning하고 acetone : *n*-hexane(5 : 95, v/v) 혼합용액 80mL로 용출시켰다. 용출된 용매를 40℃ 이하의 수욕상에서 회전농축기로 농축하고 최종적으로 질소기류하에서 건조시킨 후 잔류분석용 acetone 10mL에 재용해 한 후 GLC로 분석하였다.

11) 방울토마토 중 Dichlofluanid 및 iprodione의 분석

마쇄한 방울토마토 시료 40g에 acetone 100mL를 넣고 homogenizer를 이용하여 5,000rpm으로 3분간 마쇄 추출하였다. 이것을 Celite 545를 깔 Buchner funnel로 감압·여과하고, 진공회전농축기에 40℃에서 농축하여 acetone을 제거하였다. 농축액을

분액여두에 옮긴 후 포화식염수 20mL를, 증류수 180mL 및 dichloromethane 70mL을 가한 후 세게 진탕하고 정치시켰다. 하층의 dichloromethane층을 무수황산나트륨에 통과시켜 탈수시킨 다음, 다시 dichloromethane 70mL을 가하여 분배추출 하였다. 이것을 앞서의 것과 합쳐 농축하고 SPE 정제하였다. 정제물을 10mL의 n-hexane에 용해시키고 이중 2 mL를 취하여 florisil cartridge(BondElut[®], 1g, Varian)에 loading 하였다. n-hexane 5 mL로 washing 후 acetone : n-hexane(2 : 8, v/v) 혼합용매 5 mL로 용출시켰다. 용출액을 질소미세농축기로 농축한 다음 n-hexane 2mL로 재용하여 GC/ECD로 분석하였다.

12) 방울토마토 중 Chlorothalonil, procymidone의 분석

마쇄한 시료 40g에 acetone 100mL를 가해 5,000rpm으로 균질화한 후 흡인여과하여 진공회전 농축기에 40℃에서 농축하여 아세톤을 제거하였다. 농축액을 분액여두에 옮겨 10% NaCl 200mL를 가한 후 dichloromethane 70mL로 2회 추출한 후, 용매층을 무수황산나트륨을 가해 탈수시켜 250mL 농축flask에 받아 완전 농축하여 n-hexane 10mL에 재용해하여 SPE 정제하였다. n-hexane 5mL를 가해 florisil cartridge(BondElut[®], 1g, Varian)를 활성화한 후 시료 2mL를 주입한 후 acetone : n-hexane(1 : 9, v/v) 혼합용매 5mL로 용출시켰다. 용출액을 질소미세농축기로 농축한 다음 n-hexane 2mL로 다시녹여 GC/ECD로 분석하였다.

13) 복숭아 중 Procymidone, Chlorpyrifos 및 Cypermethrin의 분석

시료 50g에 acetone 100mL를 첨가한 후 homogenizer에서 5000rpm으로 균질화 한 다음 Celite 545를 깔 Büchner funnel로 감압 여과하였다. 여과액을 round flask에 옮긴 후 잔사를 30mL의 acetone으로 세척하여 앞의 용액과 혼합하였고 혼합한 용액은 감압여과 진공회전 농축기로 35℃에서 감압 농축하여 acetone을 제거하였다. 이 농축액을 분액여두에 옮긴 후 증류수 100mL 과 dichloromethane 50mL을 가한 후 진탕하고 정치시켰다.

dichloromethane층을 flask에 받아놓은 후 남은 수용액 층을 dichloromethane 50mL로 위의 과정을 반복하여 앞의 dichloromethane층에 합하였다. dichloromethane은 무수황산나트륨에 통과시켜 수분을 제거시킨 후 감압 농축 건고 하였다. 건고물을 1mL의 n-hexane : acetone(9:1, v/v) 혼합용액으로 재용 한 후 florisil SPE cartridge에 시료를 전개하였다. 시료가 전개된 SPE cartridge에 n-hexane 3mL를 흘려 보낸 후 동일 혼합용액 5mL로 용출 시켰다. 용출액은 N₂ gas로 건고 하여 n-hexane 5mL로

재용 한 후 GC/ECD에 주입하였다.

14) 복숭아 중chlorothalonil 및 iprodione의분석

냉동 보관된 시료 10 g에 acetone 100mL를 넣어 1분간 마쇄 균질화 한 후 감압 여과하고 여액을 40℃ 이하에서 감압 농축하였다. 농축액에 포화 식염수 20mL 및 증류수 180mL 첨가한 후 분액 여두로 옮기고 dichloromethane 70mL로 2회 추출하여 유기 용매층을 무수 sodium sulfate 층을 통과시켜 수기에 받아 40℃ 이하에서 감압 농축하고 n-hexane 2mL로 정용하였다. 1 µL를 GC 에 주입하여 chromatogram 상에 나타난 peak area를 측정하여 표준검량선에 의해 chlorthalonil 및 iprodione의 잔류 농도를 산출하였다.

15) 시금치 중 Metalaxyl 및 spinosad의 분석

Metalaxyl 분석의 경우 시금치 세절시료 25g에 100mL의 acetone을 가하고 high-speed homogenizer (Nihonseiki Kaisha AM-8)에서 고속(10,000rpm)으로 2분간 마쇄 추출하였다. 추출물을 감압 여과하고 (Toyo No. 6 filter paper) 잔사 및 용기를 여분의 acetone 30mL로 씻어 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여액을 1L 용량의 분액 여두에 옮기고 50mL의 포화식염수와 450mL의 증류수를 차례로 가한 후 dichloromethane 50mL 씩으로 2회 분배 추출하였다. 합친 dichloromethane 추출액을 20 g의 anhydrous sodium sulfate층에 통과시켜 탈수시킨 후 40℃에서 감압 농축, 건조하였다. 건조한 잔류물에 5mL의 acetone을 가하여 재용해시키고 50mL의 coagulating solution (5g의 ammonium chloride와 10mL의 phosphoric acid를 증류수에 녹여 1L로 함)과 2g의 Celite 545를 차례로 가하여 혼합한 후 미리 Büchner funnel상에 filter paper와 그 위에 약 6mm 두께로 Celite 545를 깔은 filter bed에 흡입 여과하였다. 잔류물에 이러한 coagulating 과정을 재차 반복한 후 여분의 coagulating solution 30mL로 용기 및 funnel을 씻어내려 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여액을 250mL 용량의 분액여두에 옮기고 dichloromethane 50mL씩으로 2회 분배 추출하였다. 합친 dichloromethane 추출액을 20g의 anhydrous sodium sulfate층에 통과시켜 탈수시킨 후 40℃에서 감압 농축, 건조하고 잔류물을 10 mL의 dichloromethane에 재용해하였다. Chromatographic column에 활성화시킨 Florisil 10 g 과 그 위에 2cm 높이로 anhydrous sodium sulfate를 차례로 건식 충전하고 50mL의 dichloromethane으로 씻어버렸다. Sodium sulfate층이 노출되기 직전에 앞서의 dichloromethane에 녹인 시료용액 10mL을 column에 가하고 여분의 dichloromethane

5mL로 column 벽면을 씻어버렸다. 표면이 노출되기 직전 100mL의 acetone : dichloromethane 혼합액 (10 : 90, v/v)을 가하여 이 분획은 버리고, 재차 100mL의 acetone : dichloromethane 혼합액 (25 : 75, v/v)으로 용출시켜 받았다. 용출분획을 40°C에서 감압농축, 건고한 후 5mL의 acetone에 재용해하여 GLC/NPD 공시액으로 하였다. 세척액 중 metalaxyl 분석을 위하여는 1200mL 세척액 중 250mL를 정확히 취하고 25mL의 포화식염수를 가하고 dichloromethane 25mL씩으로 2회 분배 추출하였다. 합친 dichloromethane 추출액을 20g의 anhydrous sodium sulfate층에 통과시켜 탈수시킨 후 40°C에서 감압 농축, 건고하고 잔류물을 10mL의 dichloromethane에 재용해하였다. 시금치 분석시와 동일한 과정에 의하여 florisil column chromatography로 정제하여 GLC/NPD로 분석하였다.

Spinosad 분석의 경우 시금치 세절시료 25g에 100mL의 acetone을 가하고 high-speed homogenizer에서 고속으로 2분간 마쇄 추출하였다. 추출물을 감압여과하고 잔사 및 용기를 여분의 acetone 30mL로 씻어 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여액에 50mL의 포화식염수와 450mL의 증류수를 차례로 가한 후 pH를 1.3~1.5 범위로 조절하였다. 추출액을 1L 용량의 분액여두에 옮기고 *n*-hexane 100mL씩으로 2회 분배하여 hexane층을 버린 후 수용액층의 pH를 5.5~6.0으로 조절한 후 별도의 1000mL용량의 분액여두에 옮겼다. 수용액층을 100mL의 dichloromethane : *n*-hexane 혼합액 (20/80, v/v)으로 분배 추출하였다. 유기용매층을 20 g의 anhydrous sodium sulfate층에 통과시켜 탈수시킨 후 40°C에서 감압 농축, 건고 하였다. 잔류물을 5mL의 acetonitrile : methanol : 5mM phosphate buffer 혼합액 (45 : 47 : 8, v/v/v)에 재용해하여 HPLC/UVD 공시액으로 하였다. 세척액 중 spinosad 분석을 위하여는 1200mL 추출액 중 500mL를 정확히 취하고 1-liter용량의 분액여두에 옮겼다. 분액여두에 50mL의 포화식염수를 가하고 100mL의 dichloromethane : *n*-hexane 혼합액 (20 : 80, v/v)을 가하여 분배 추출하였다. 유기용매층을 20g의 anhydrous sodium sulfate층에 통과시켜 탈수시킨 후 40°C에서 감압 농축, 건고하였다. 잔류물을 5mL의 acetonitrile : methanol : 5 mM phosphate buffer 혼합액 (45 : 47 : 8, v/v/v)에 재용해하여 HPLC/UVD로 분석하였다.

16) 시금치 중 Chlorpyrifos 및 dimethomorph의 분석

시금치 세절 시료 25g에 70mL의 acetone을 가하여 homogenizer에서 균일하게 마쇄한 다음 Celite 545를 깐 Büchner funnel로 감압 여과하고 20mL의 acetone으로 용

기 및 잔사를 세척하여 앞서의 여액과 합하였다. 합친 여액을 40℃ 이하의 수욕상에서 회전농축기로 감압 농축하여 원래 여액의 1/3정도의 부피가 되도록 acetone을 유거시켰다. 부분 농축한 여액을 분액여두에 옮겨 넣고 50mL의 증류수, 40mL의 포화 식염수와 50mL의 *n*-hexane을 차례로 가하고 3분간 교반기로 격렬하게 진탕하여 분석성분인 chlorpyrifos 및 dimethomorph을 *n*-hexane층으로 분배시켰다. *n*-Hexane층과 수용액층이 명확하게 분리된 후 *n*-hexane층을 무수 sodium sulfate에 통과시켜 탈수하고 남은 수용액상에 50mL의 *n*-hexane을 가하여 위의 분배과정을 반복, 앞서의 *n*-hexane층에 합하였다. 합한 *n*-hexane층을 40℃ 이하의 수욕상에서 회전농축기로 건고 직전까지 농축하여 질소기류하에서 건고시키고 잔류분석용 hexane 5mL에 재용해한 후 chlorpyrifos의 경우 8.0g의 florasil이 *n*-hexane에 의해 습식 충전된 glass column에 loading하여 *n*-hexane 60mL로 conditioning 하고 acetone : *n*-hexane(1 : 99, v/v) 혼합용액 80mL로 용출시켰다. Dimethomorph의 경우 3.0g의 silica gel이 *n*-hexane에 의해 습식충진된 glass column에 loading하여 acetone : hexane (30 : 70, v/v) 30mL로 conditioning 하고 동일용액 80mL로 용출시켰다. 용출 용매를 40℃ 이하의 수욕상에서 회전농축기로 농축하고 최종적으로 질소기류하에서 건고시킨 후 잔류분석용 acetone 및 acetonitrile 5 mL에 재용해하여 chlorpyrifos의 경우 GLC/ECD로, dimethomorph의 경우 HPLC/UV로 분석하였다.

세척액의 경우 600mL중 200mL를 취하여 포화식염수 50mL와 함께 분액여두에 가한 후, *n*-hexane 80mL로 2회 분배하였다. *n*-hexane층이 수용액층과 명확하게 분리된 후 *n*-hexane층을 무수 sodium sulfate에 통과시켜 탈수하고 별도의 정제 과정없이 기기분석을 실시하였다.

17) 고추 중 Bitertanol, tebuconazole의 분석

꼭지부분을 제거한 고추(잎) 시료 40g에 acetonitrile 100mL를 가해 5,000rpm 으로 3분간 균질화한 후 NaCl 20g을 첨가하여 5분간 진탕추출후 3,000rpm에서 3분간 원심 분리하였다. 상정액 20mL를 취하여 진공회전 농축기에 40℃에서 농축하여 acetonitrile을 제거후 ethylacetate 4mL에 재용해하여 SPE 정제하였다. NH₂ cartridge(BondElut[®], 1g, Varian)에 5mL ethylacetate으로 conditioning 후 시료 2mL를 전개 후 ethylacetate 5mL로 용출 후 질소미세농축기에 농축건고 후 2mL acetone으로 재용해하여 GC/NPD로 분석하였다.

18) 고추 중 Cypermethrin, procymidone의 분석

꼭지부분을 제거한 고추(잎) 시료 40g에 acetonitrile 100mL를 가해 5,000rpm으로 3분간 균질화한 후 NaCl 20g을 첨가하여 5분간 진탕추출 후 3,000rpm에서 3분간 원심 분리하였다. 상정액 20mL를 취하여 진공회전 농축기에 40℃에서 농축하여 acetonitrile을 제거 후 ethylacetate 4mL에 재용해하여 SPE 정제하였다.

NH₂ cartridge(BondElut[®], 1g, Varian)에 5mL acetonitrile으로 conditioning 후 시료 2mL를 전개 후 acetonitrile 5mL로 용출 후 질소미세농축기에 농축건고 후 2mL acetone으로 재용해하여 GC/ECD로 분석하였다.

3. 연구결과 및 고찰

가. 분석법의 회수율 및 검출한계

각각의 작물에 대한 4종의 농약의 분석법에 대한 회수율은 각각의 작물에 대하여 Table 3, 4, 5에서의 농도로 첨가한 후 앞의 2. 실험방법 라. 1)-18)의 방법에 준하여 3반복 이상으로 수행하였다. 대상약제에 대한 각 농약의 회수율은 다음의 Table 3, 4, 5와 같으며, 이들 방법들에 대한 회수율은 80-120% 수준으로 분석을 수행하는데 아무런 문제가 없었다.

Table 3. 1차년도 대상작물들 및 적용농약에 대한 분석방법의 회수율

대상작물	약제명	처리농도	회수율	검출한계
들깨잎	Bifenthrin	0.25	90.26	0.025
		1.25	102.29	
	Procymidone	0.25	86.24	0.025
		1.25	82.49	
	Carbendazim	0.5	100.2	0.05
		2	82.5	
	Imidacloprid	0.5	102.9	0.05
		2	82.4	
상추	Imidacloprid	0.2	91.6±2.1	0.02
		2.0	87.3±4.2	
	Benomyl	0.3	83.4±1.5	0.03
		3.0	79.3±3.9	
	Carbendazim	0.2	84.0±0.6	0.02
		2.0	86.7±1.1	
	Chlorpyrifos	0.005	91.1±7.6	0.002
		0.025	91.5±8.6	
Procymidone	0.05	97.7±2.1	0.02	
	0.25	94.1±5.1		
딸기	Tolclofos-m	0.05	90.6±5.2	0.005
		0.25	105.0±7.2	
	Triflumizole	0.05	101.4±11.8	0.005
		0.25	85.1±3.8	
	Folpet	0.5	94.8±9.5	0.05
		2.5	99.6±18.8	
	Procymidone	0.5	96.9±4.4	0.05
		2.5	100.5±14.1	

Table 4. 2차년도 대상작물들 및 적용농약에 대한 분석방법의 회수율

대상작물	약제명	처리농도	회수율	검출한계
포도	Procymidone	0.01	89.35	0.005
		0.2	92.27	
	Chlorothalonil	0.05	90.12	0.001
		0.125	95.46	
	Fenitrothion	0.2	102.8	0.05
		0.5	113.9	
		2.0	108.0	
	Iprodione	0.2	96.5	0.05
		0.5	86.5	
2.0		79.6		
사과	Methidathion	0.2	103.0±2.1	0.02
		2.0	94.4±2.7	
	α-Phosphamidon	0.12	102.5±2.9	0.01
		0.60	96.9±4.7	
	β-Phosphamidon	0.28	104.8±2.1	0.01
		1.4	99.8±3.7	
	Chlorpyrifos	0.02	93.0±1.7	0.002
		0.1	96.2±1.4	
	Chlorothalonil	0.02	94.6±2.1	0.002
0.1		94.8±3.6		
토마토	Chlorothalonil	0.05	112.0±6.7	0.005
		0.25	98.9±2.5	
	Procymidone	0.1	97.1±5.4	0.01
		0.5	97.0±1.9	
	Dichlofluanid	0.05	104.9±0.1	0.005
		0.25	100.6±4.9	
	Iprodione	0.05	94.7±12.4	0.01
0.25		102.6±2.1		

Table 5. 3차년도 대상작물들 및 적용농약에 대한 분석방법의 회수율

대상작물	약제명	처리농도	회수율	검출한계
복숭아	Procymidone	0.1	83.4±1.2	0.01
		0.5	87.6±3.7	
	Chlorpyrifos	0.3	91.8±3.1	0.03
		1.5	92.4±2.1	
	Cypermethrin	0.5	83.2±4.6	0.05
		2.0	87.1±2.7	
	Chlorothalonil	0.1	116.7	0.01
		0.5	116.0	
	Iprodione	0.5	86.1	0.05
		1.0	104.0	
시금치	Metalaxyl	0.2	93.4±3.7	0.02
		2.0	92.5±2.9	
	Spinosin A	0.4	88.2±3.2	0.04
		2.0	97.1±0.8	
	Spinosin D	0.4	90.2±1.0	0.04
		2.0	93.4±0.7	
	Chlorpyrifos	0.04	90.9±6.1	0.002
		0.1	95.4±5.0	
	Dimethomorph	0.4	85.4±0.6	0.02
		1.0	98.3±1.5	
고추	Bitertanol	0.5	107.6±6.8	0.25
		1.25	100.6±3.3	
	Tebuconazole	0.5	111.3±4.4	0.25
		1.25	89.5±3.8	
	Cypermethrin	0.4	95.1±6.0	0.025
		1.0	91.6±2.4	
	Procymidone	0.4	91.9±6.2	0.025
		1.0	90.5±2.0	

나. 재배기간 중 작물체의 잔류량 변화

1) 들깨잎의 재배기간 중 농약의 잔류량 변화

깨잎의 생산기간중의 procymidone 잔류량의 변화는 다음의 Figure 1과 같다. 깨잎 중 procymidone의 잔류량은 최초 살포시 표준량은 79.52mg/kg, 배량은 140.14mg/kg에서 약제 살포 후 10일차에는 표준량은 4.2mg/kg, 배량은 20.97mg/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 깨잎에서의 반감기를 산출한 결과 표준량 2.65일, 배량 4.4일 이었다. 또한 깨잎의 생산기간중의 bifenthrin 잔류량의 변화는 최초 살포시 표준량은 5.03mg/kg, 배량은 6.36mg/kg에서 약제 살포 후 10일차에는 표준량은 0.17mg/kg, 배량은 1.26mg/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***, 배량 0.8999***으로 1% 오차범위 내에서 높은 유의성을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 bifenthrin의 깨잎에서의 반감기를 산출한 결과 표준량 2.24일, 배량 4.83일로서 bifenthrin의 토양 중 반감기인 65-125일에 비하여 무척 짧았다

들깨잎에서 carbendazim과 imidacloprid의 분해양상을 각각 Figure 2 및 3과 같다. 깨잎 표면에서 carbendazim의 반감기는 표준량 및 배량 처리구에서 각각 4.5일 및 5.2일로 나타나 carbendazim은 옆면에서 빨리 분해 및 소실되는 것으로 나타났다. 그리고, F 검정 ($p < 0.05$) 을 수행한 결과 두 처리구에서 유의성이 인정되지 않았다. 또한 깨잎 표면에서 imidacloprid의 반감기는 표준량 및 배량 처리구에서 각각 2.5일 및 3.0일로 나타나 imidacloprid는 옆면에서 빨리 분해 및 소실되는 것으로 나타났다. 그리고, F 검정 ($p < 0.05$) 을 수행한 결과 두 처리구에서 유의성이 인정되지 않았다.

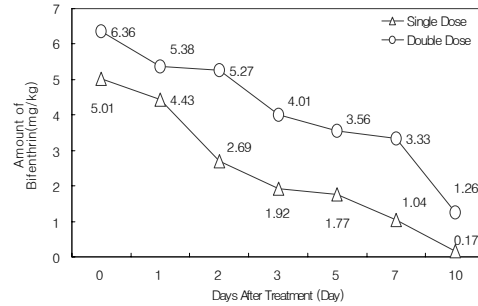
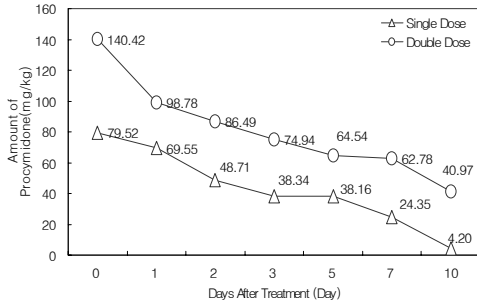


Figure 1. Pattern of Procymidone(left) and Bifenthrin (right) residue in perilla leaf during the period of cultivation.

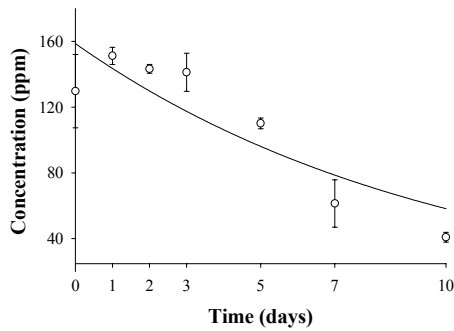


Figure 7. Decay curve for carbendazim of double amount treatment samples

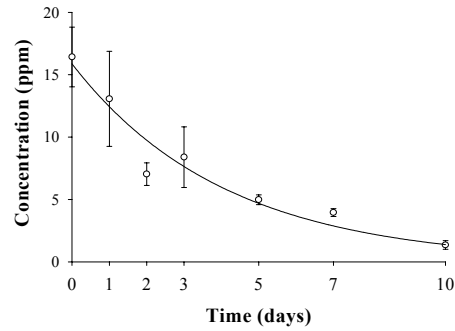


Figure 8. Decay curve for imidacloprid of double amount treatment samples

2) 상추 재배기간 중 농약의 잔류량변화

잔류량 감소양상은 전형적인 1차감쇄반응의 양상을 나타내어 지수함수적으로 그 수준이 감소하였다. 따라서 시간의 경과에 따른 잔류량 변화를 1차반응으로 해석, 회귀식을 구하고 이로부터 생화학적 반감기를 산출하였다. Procymidone에서 그 차이가 다소 크게 나타난 점을 제외하고는 처리수준에 따른 반감기의 차이는 거의 없었다. 약제별 반감기는 imidacloprid, benomyl, chlorpyrifos 및 procymidone에서 각각 2.0~2.1일, 2.8~2.9일, 1.2~1.5일 및 1.3~2.6일이었다. 이러한 결과로부터 현재 출하전 검사시 분석된 잔류량이 출하시 예상되는 잔류량을 실용적으로 산출할 수 있다고 판단된다.

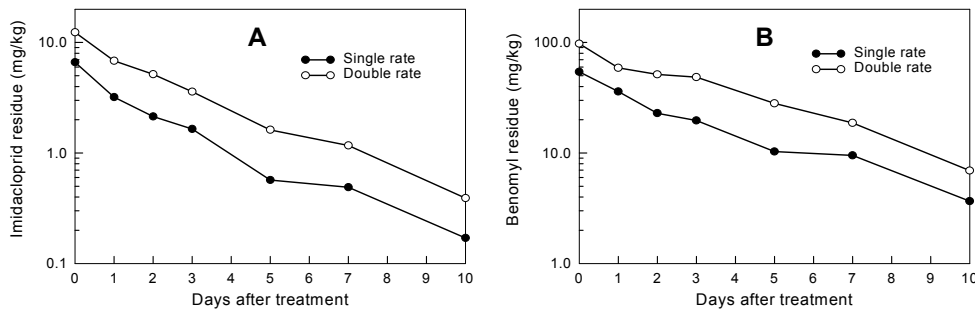


Figure 4. Persistence of imidacloprid and benomyl in lettuce leaves under greenhouse condition. A, imidacloprid; B, benomyl.

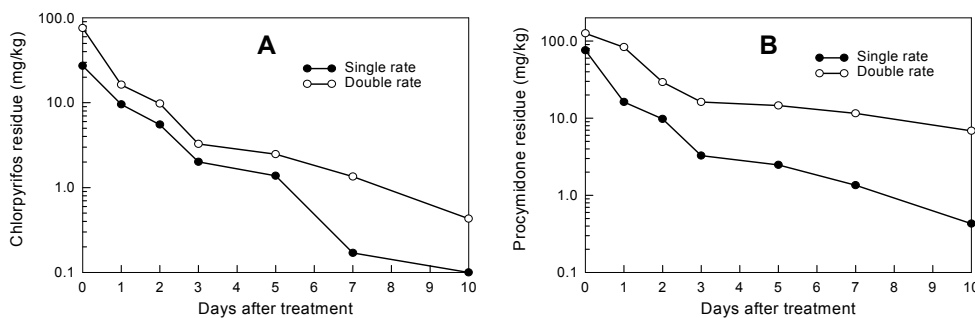


Figure 5. Persistence of chlorpyrifos and procymidone in lettuce leaves under greenhouse condition. A, chlorpyrifos; B, procymidone.

3) 딸기 재배기간중의 농약의 잔류량 변화

실험기간 (2001년 5월)중 딸기중 시설재배 포장에서의 tolclofos-m 및 triflumizole의 잔류량 변화는 Figure 6과 같다. 딸기중 tolclofos-m의 잔류량은 최초 살포시 표준량은 3.27 mg/kg, 배량은 4.87 mg/kg에서 약제살포 10일후에는 표준량은 0.13 mg/kg, 배량은 0.33 mg/kg으로 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 표준량은 $R=3.6771e^{-0.3464T}$ ($r^2=0.9726$), 배량은 $R=5.41461e^{-0.2968T}$ ($r^2=0.9503$)이었다. 산출된 회귀식으로 tolclofos-m의 딸기중 반감기는 표준량 2.0일, 배량 2.3일 이었다. Triflumizole의 잔류량은 최초살포시 표준량은 0.52 mg/kg, 배량은 0.74 mg/kg에서 약제살포 10일차에는 표준량은 0.05 mg/kg, 배량은 0.07 mg/kg으로 이 결과로 구한 회귀식은 표준량은 $R=0.4649e^{-0.247T}$ ($r^2=0.9549$), 배량은 $R=0.6853e^{-0.2482T}$ ($r^2=0.9622$)이었다. 산출된 회귀식에서 triflumizole의 딸기중 반감기는 표준량 2.8일, 배량 2.8일 이었다.

Folpet 및 procymidone의 잔류량 변화는 Figure 7과 같다. 딸기중 folpet의 잔류량은 최초 살포시 표준량은 5.78 mg/kg, 배량은 28.87 mg/kg에서 약제살포 10일 후에는 표준량은 0.57 mg/kg, 배량은 3.80mg/kg으로 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 표준량은 $R=5.4267e^{-0.2227T}$ ($r^2=0.9606$), 배량은 $R=27.309e^{-0.2223T}$ ($r^2=0.9006$)이었다. 산출된 회귀식으로 folpet의 딸기중 반감기는 표준량, 배량 모두 3.1일 이었다. Procymidone의 잔류량은 최초 살포시 표준량은 3.49 mg/kg, 배량은 15.66 mg/kg에서 약제살포 10일 후에는 표준량은 0.54 mg/kg, 배량은 2.82 mg/kg으로 회귀식은 표준량은 $R=3.095e^{-0.1645T}$ ($r^2=0.942$), 배량은 $R=14.409e^{-0.1964T}$ ($r^2=0.8484$)이었다. 산출된 회귀식에서 procymidone의 딸기중 반감기는 표준량 4.2일, 배량 3.5일 이었다.

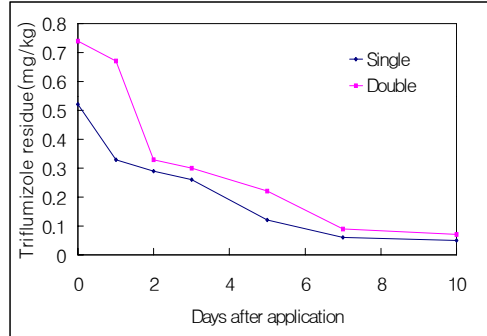
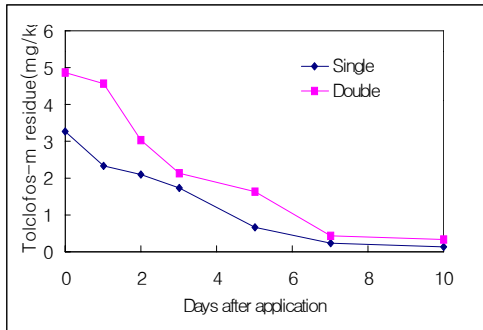


Figure 6. Dissipation of tolclofos-m(left) and triflumizole(right) on strawberry under greenhouse condition.

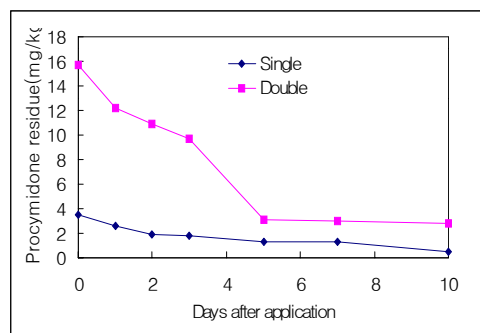
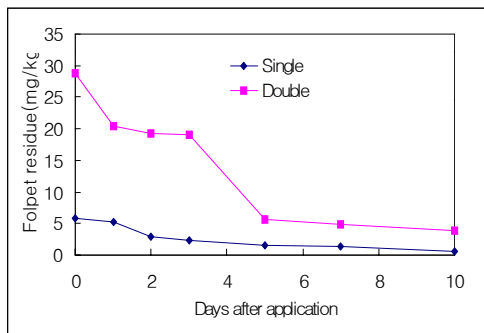


Figure 7. Dissipation of folpet(left) and procymidone(right) on strawberry under greenhouse condition.

4) 포도 재배기간중의 농약의 잔류량 변화

포도의 생산기간중의 procymidone 및 chlorothalonil의 잔류량의 변화는 다음의 Figure 8과 같다. 포도 중 procymidone의 잔류량은 최초 살포시 표준량은 0.36mg/kg, 배량은 0.64mg/kg이었으나 약제 살포 후 10일차에는 표준량은 0.16mg/kg, 배량은 0.43mg/kg이었다. 시료에서의 procymidone은 최초 2일간까지는 어느 정도 일정한 농도를 유지하다가 농도가 감소되는 경향을 나타내었다. 또한 앞의 깻잎에서의 잔류량 결과와 비교하여 볼 때 초기농도에서 큰 차이를 보였다. 이는 살포시 부착량과 부착 위치 및 살포조건에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 표준량은 $R=-0.0037e^{-0.0957t}$, 배량은 $R=-0.4236e^{-0.0456t}$ 이었으며 이 식에 대한 r^2 값은 표준량 0.8038***, 배량 0.8687***로 1% 오차범위 내에서 높은 유의성을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 procymidone의 포도에서의 반감기를 산출한 결과 표준량 7.23일, 배량 15.18일 이었다. 이는 Cabras(2000)등이 실험한 포도 중 procymidone의 경우 24.5일의 반감기와 차이를 보였으나 살포횟수에 따른 초기농도의 차이에서 기인한 것으로 보여진다

포도 중 chlorothalonil의 잔류량은 최초 살포시 표준량은 0.51mg/kg, 배량은 0.92mg/kg이었으나 약제 살포 후 10일차에는 표준량은 0.14mg/kg, 배량은 0.28mg/kg이었다. chlorothalonil 또한 procymidone과 마찬가지로 약제 살포 초기에는 어느 정도 일정한 농도를 유지하다가 농도가 감소되는 경향을 나타내었다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 표준량은 $R=-0.3857e^{-0.1811t}$, 배량은 $R=0.1366e^{-0.1478t}$ 이었으며 이 식에 대한 r^2 값은 표준량 0.9111***, 배량 0.9677***로 1% 오차범위 내에서 높은 유의성을 나타내었다. 산출된 회귀식으로 chlorothalonil의 포도에서의 반감기를 산출한 결과 표준량 3.82일, 배량 4.68일이었으며 Brouwer등(1997)이 실험한 국화 재배기간중의 chlorothalonil의 반감기인 3.2-5.3일과 살포량을 감안하여 비교해 볼 때 비슷한 수준이었다. chlorothalonil의 포도 재배기간중의 반감기는 chlorothalonil의 토양중 반감기인 9일보다 매우 짧음을 알 수 있었다.

포도에서의 fenitrothion 과 iprodione의 분해양상은 Figure 9, 10, 11, 및 12와 같다. 포도 시료에서 fenitrothion의 반감기는 표준량 및 배량 처리구에서 각각 4.7일 및 4.9일로 나타나 fenitrothion은 빨리 분해 및 소실되는 것으로 나타났다. 그러나 iprodione의 경우 정상농도나 2배농도 모두에서 10일간 큰 변화가 없는 것으로 조사되었다. 즉 표준량 처리구에서의 반감기는 26.7일, 배량구에서는 31.6일로 매우 길게 나타났으나 포도의 잔류허용기준인 10mg/kg에 비하면 매우 낮은 값이므로 농가에서 사용하는 데에는 큰문제가 없다고 판단된다.

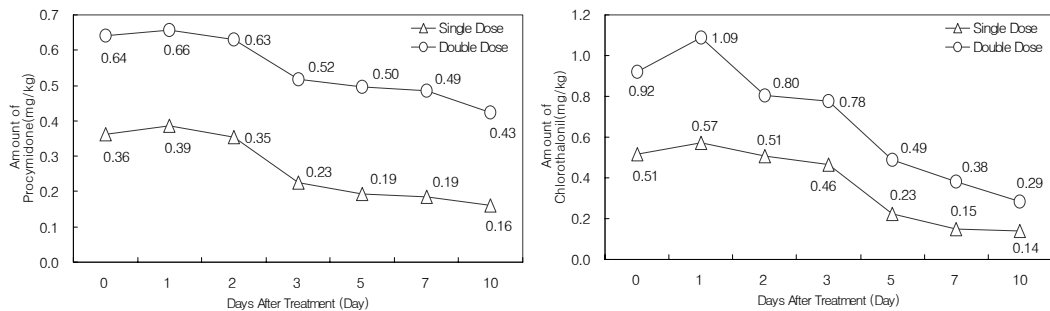


Figure 8. Residual pattern of Procymidone(left) and Chlorothalonil(right) in grape during the period of cultivation.

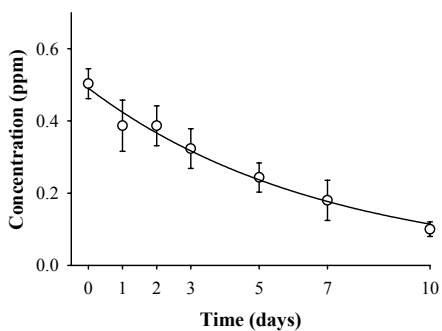


Figure 11. Decay curve for fenitrothion in grape sample after standard amount application

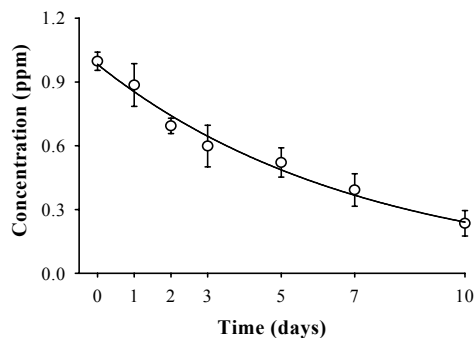


Figure 12. Decay curve for fenitrothion in grape sample after double amount application

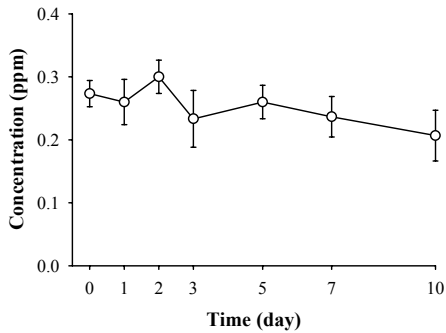


Figure 13. Decay curve for iprodione in grape sample after standard amount application

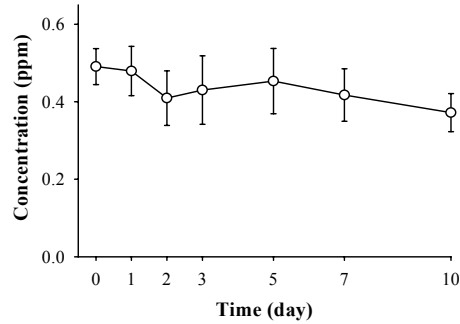


Figure 14. Decay curve for iprodione in grape sample after double amount application

5) 사과 재배기간중의 농약의 잔류량 변화

사과 과수에 살포한 약제의 과실 중 경시적 잔류량의 변화를 Figure 13과 14에 나타내었다. 공시 4약제는 살포 후 시간이 경과함에 따라 그 잔류수준이 점차 감소하였으나 소실속도는 약제간에 차이를 나타내었다. 즉 methidathion, phosphamidon 및 chlorpyrifos의 경우 약제살포 15일 후 잔존율은 각각 초기 잔류량의 61.5%, 51.3 및 19.4%이었다. 또한 chlorothalonil의 경우 약제살포 30일 후 잔존율은 초기 잔류량 2.9 mg/kg의 49.0%이었다. 이러한 잔류수준 변화를 잔류허용기준과 비교할 때 기존 설정되어 있는 안전사용기준은 다소 변경이 필요하다고 판단되었다. 즉 본 연구에서 안전사용기준상의 pre-harvest interval(PHI) 경과시 측정된 잔류량은 잔류허용기준의 1.3~3.0배에 달하였으며 이는 포장시험 특성상 지역 및 시기별 변이를 감안하더라도 상당히 높은 수치이다. 또한 사과 재배특성상 이들 약제들의 실용적 살포시기를 감안할 때 기존의 PHI를 늘려도 사용상에 큰 문제가 없을 것으로 예상된다.

잔류량 감소양상은 전형적인 1차감쇄반응의 양상을 나타내어 지수함수적으로 그 수준이 감소하였다. 따라서 시간의 경과에 따른 잔류량 변화를 1차반응으로 해석, 회귀식을 구하고 이로부터 생화학적 반감기를 산출하였다.

한편 약제살포 후 시기별로 채취한 사과 과실 중 부위별 잔류량 분포를 살펴보면 Figure 15, 16, 17 및 18과 같다. 농도기준으로는 사과 과실의 양쪽 움푹 파인 부분에서의 잔류농도가 가장 높게 나타났으며 그 다음이 과피였으며 과육 중 잔류수준은 매우 낮은 수준이었다. 이는 약제 살포시 약액이 양쪽 움푹 파인 부분에 고이고 시간이

경과함에 따라 수분이 증발, 농축되기 때문이라 생각된다. 그러나 이러한 부위의 무게는 상대적으로 적으므로 부위별 평균무게를 곱하여 산출한 총 농약 잔류량을 기준으로 할 때에는 과피나 과육에 비하여 매우 작았다. 과피와 과육 중 농약 총 잔류량은 과피가 높은 경향을 나타내었으나 농약 특성에 따라 상이한 양상을 보였으며 침투성 약제인 phosphamidon에서는 과육 중 잔류량이 오히려 높게 나타났다. 이러한 부위별 잔류분포양상을 감안할 때 잔류분석 및 평가를 위한 현행 사과 과실 시료조제 과정은 상당히 합리적임을 알 수 있었다. (Figure 15, 16, 17, 18)

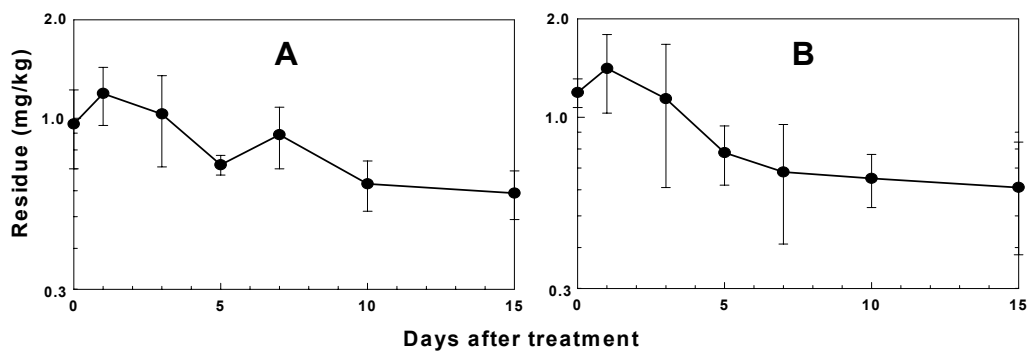


Figure 13. Persistence of methidathion and phosphamidon in apple fruits under field condition. A, methidathion; B, phosphamidon.

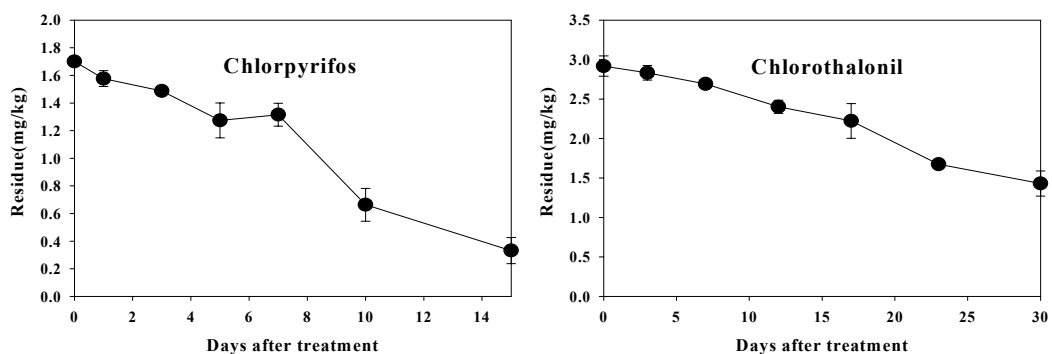


Figure 14. Persistence of chlorpyrifos and chlorothalonil in apple fruits under field condition. A, methidathion; B, phosphamidon.

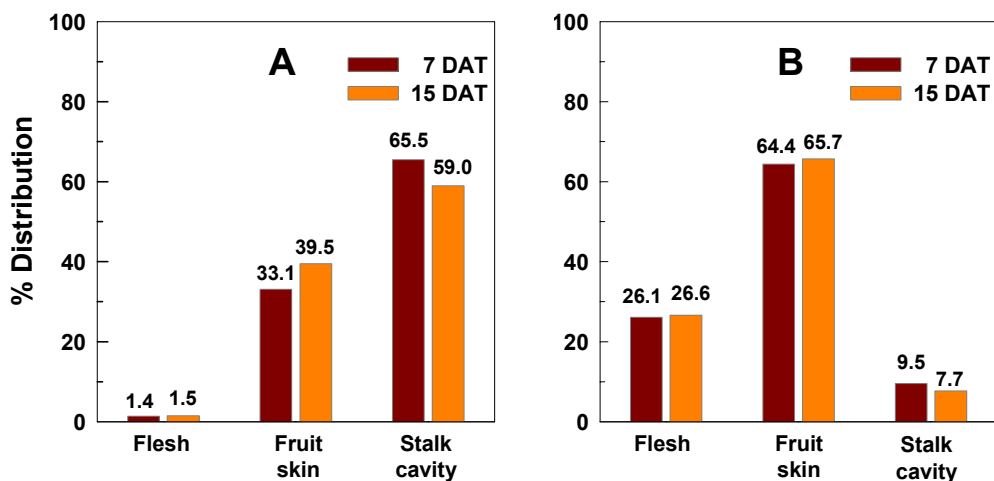


Figure 15. Relative distribution of methidathion residues in different apple parts. A, Concentration basis; B, Total amount basis.

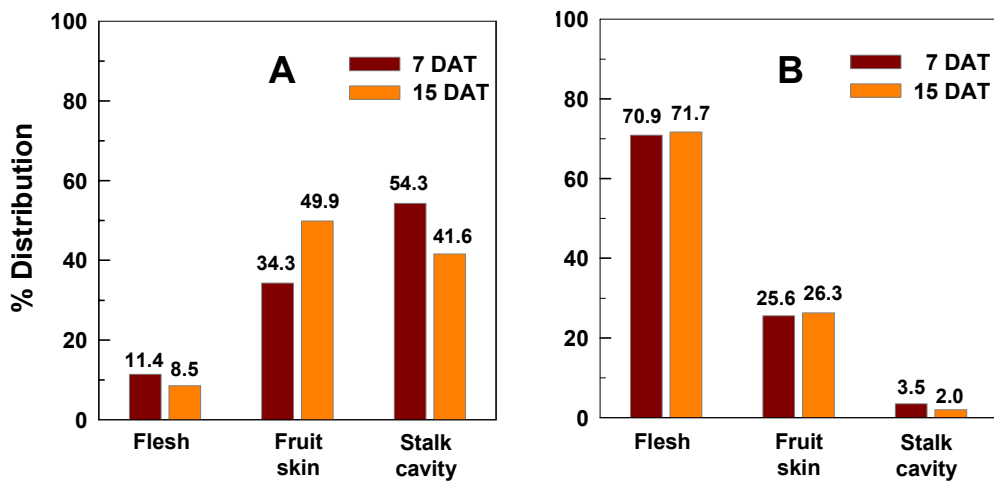


Figure 16. Relative distribution of phosphamidon residues in different apple parts. A, Concentration basis; B, Total amount basis.

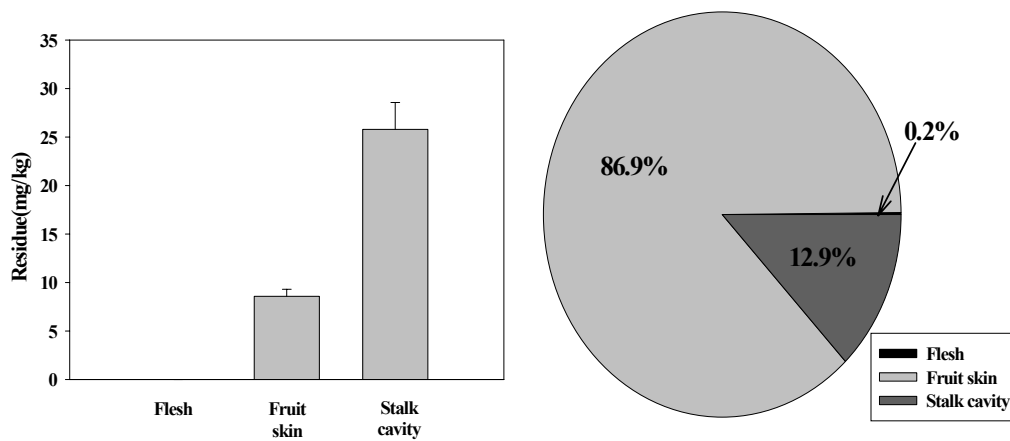


Figure 17. Relative distribution of chlorpyrifos residues in different apple parts. A, Concentration basis; B, Total amount basis.

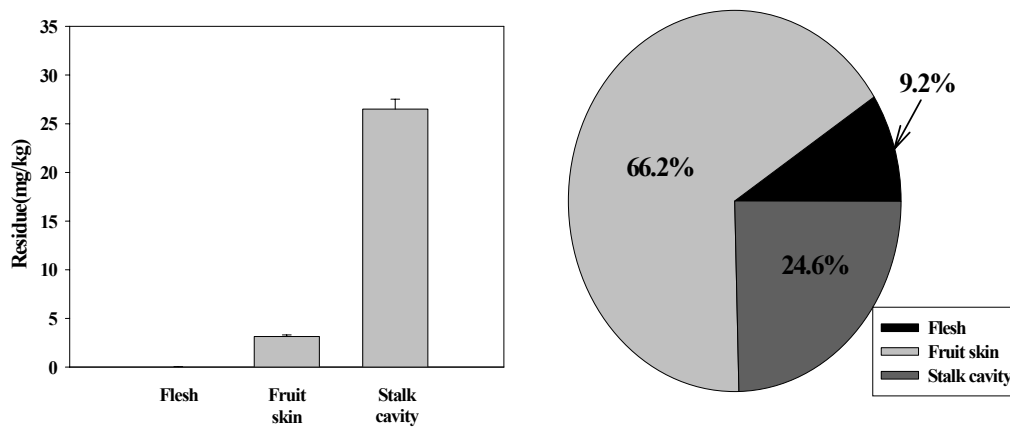


Figure 18. Relative distribution of chlorothalonil residues in different apple parts. A, Concentration basis; B, Total amount basis.

6) 방울토마토 재배기간 중의 농약의 잔류량 변화

시설재배 방울토마토중 dichlofluanid 및 iprodione의 잔류량 변화는 Figure 19와 같다. 약제살포 2시간 경과후 dichlofluanid의 잔류량은 10.82 mg/kg(표준량 처리구), 12.31 mg/kg(배량 처리구)이었으나 10일 후에는 각각 0.69 mg/kg, 2.28 mg/kg으로 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 표준량은 $R=11.553e^{-0.3149T}$ ($r^2=0.9445$), 배량은 $R=12.442e^{-0.2T}$ ($r^2=0.8709$)이었다. 산출된 회귀식으로 dichlofluanid의 방울토마토중 반감기는 표준량 2.2일, 배량 3.5일 이었다. Iprodione의 잔류량은 최초 살포시 표준량은 2.12 mg/kg, 배량은 2.48 mg/kg에서 약제살포 10일 후에는 0.30 mg/kg, 0.89 mg/kg으로 회귀식은 표준량은 $R=2.2182e^{-0.2107T}$ ($r^2=0.9344$), 배량은 $R=2.616e^{-0.1249T}$ ($r^2=0.8009$)이었다. 산출된 회귀식에서 iprodione의 방울토마토중 반감기는 표준량 3.3일, 배량 5.4일 이었다.

방울토마토중 chlorothalonil 및 procymidone의 잔류량 변화는 Figure 20과 같다. 약제살포 2시간 경과후 chlorothalonil의 잔류량은 8.18 mg/kg(표준량 처리구), 13.51 mg/kg(배량 처리구)이었으나 10일 후에는 각각 3.76 mg/kg(표준량 처리구), 6.38 mg/kg(배량 처리구)으로 이 결과로 구한 회귀방정식은 표준량은 $R=8.228e^{-0.0811T}$ ($r^2=0.8075$), 배량은 $R=15.384e^{-0.0951T}$ ($r^2=0.9104$)이었다. 산출된 회귀식에서 chlorothalonil의 방울토마토중 반감기는 표준량 8.5일, 배량 7.3일 이었다. Procymidone의 잔류량은 최초 살포시 표준량은 4.64 mg/kg, 배량은 7.44 mg/kg에서 약제살포 10일 후에는 2.75 mg/kg, 3.50 mg/kg으로 회귀식은 표준량은 $R=4.4214e^{-0.0597T}$ ($r^2=0.7861$), 배량은 $R=7.3077e^{-0.0836T}$ ($r^2=0.9368$)이었다. 산출된 회귀식에서 procymidone의 방울토마토중 반감기는 표준량 11.6일, 배량 8.3일 이었다.

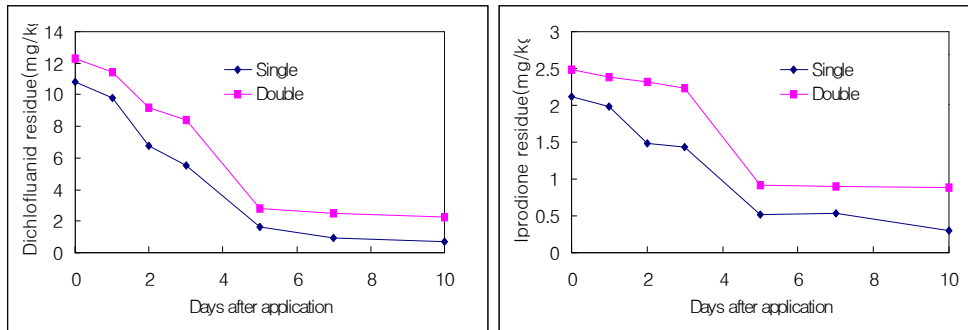


Figure 19. Dissipation of dichlofluanid(left) and iprodione(right) on cherrytomato under greenhouse condition.

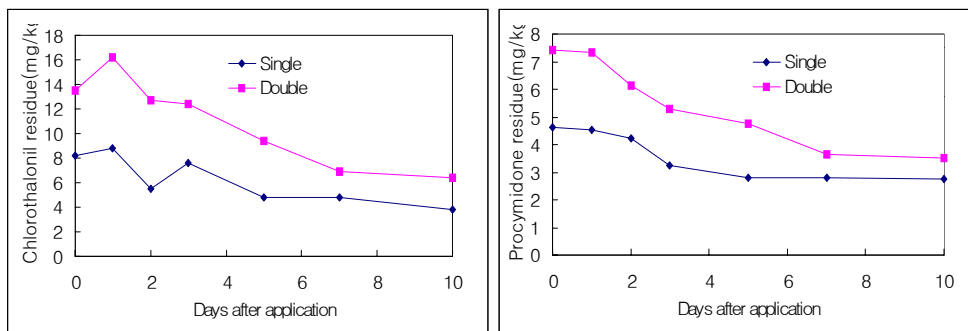


Figure 20. Dissipation of chlorothalonil (left) and procymidone (right) on cherrytomato under greenhouse condition.

7) 복숭아 재배기간 중의 농약의 잔류량 변화

복숭아의 생산기간 중 잔류량 변화는 Figure 21 ~ 25에 나타내었다. 복숭아에서 procymidone의 최초 잔류량은 표준 6.34 mg/kg, 배량 17.46 mg/kg이었으며, 15일 후에는 각각 0.34 mg/kg, 0.76 mg/kg으로 소실률(rate of dissipation)이 각각 94.6%, 95.6%이었다.

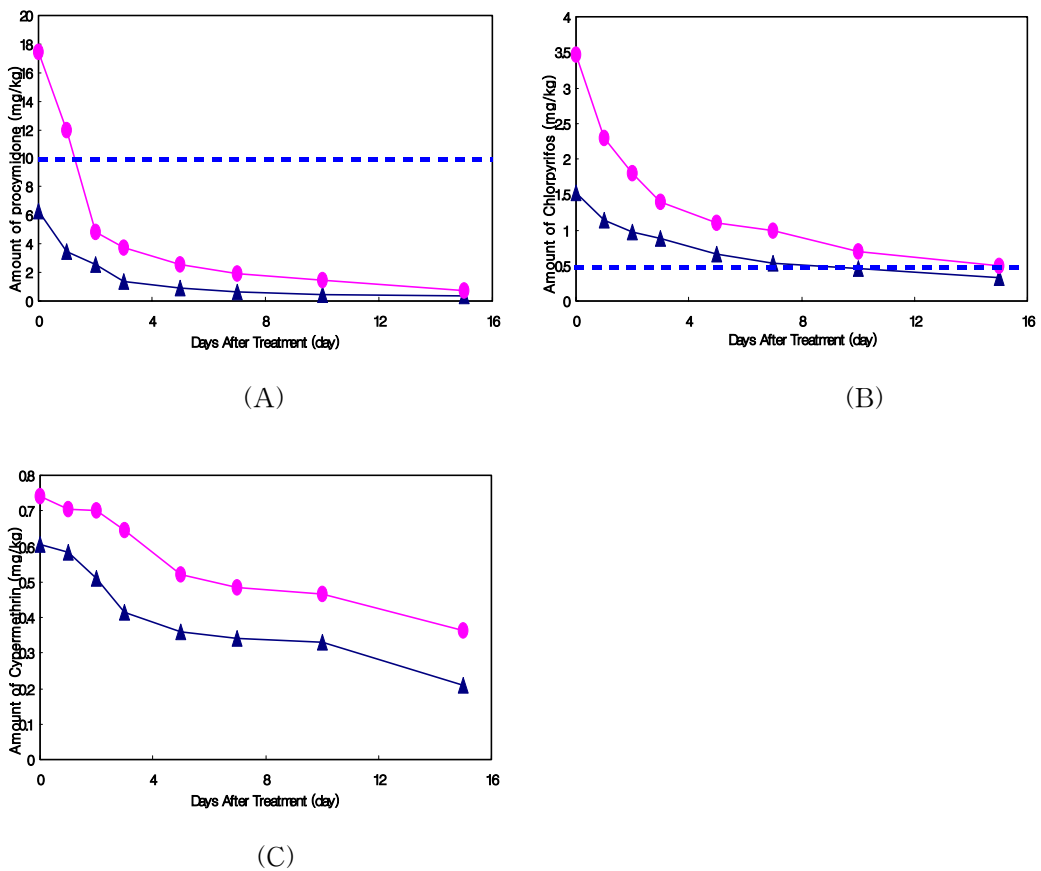


Figure 21. Residual pattern of Procymidone(A), Chlorpyrifos(B) and Cypermethrin(C) during cultivation period in peach(▲single dose, ●double dose, ▬ MRL).

chlorpyrifos의 경우에는 최초 잔류량은 표준 1.52 mg/kg, 배량 3.46 mg/kg 이었으며, 15일 후에는 각각 0.33 mg/kg, 0.49 mg/kg 이었다. cypermethrin의 경우 초기농도는 표준 0.61 mg/kg, 배량 0.74 mg/kg으로 15일 후 농도인 표준 0.21 mg/kg, 배량 0.37 mg/kg과 비교하였을 때 소실률은 65.6%와 50%로 다른 약제에 비해 소실률이 적은 것을 알 수 있었다. 이것은 cypermethrin의 초기 잔류 농도가 낮기 때문인 것으로 보인다. 이처럼 cypermethrin의 초기 농도가 낮은 이유는 실험에서 복숭아에 처리한 약제의 유효 약량이 5%로 낮기 때문인 것으로 판단된다. 김 등의 greenhouse에서 상추의 생육기간중의 chlorpyrifos 및 procymidone의 DT₅₀을 보면 chlorpyrifos는 표준에서 1.2일, 배량에서 1.5일이고, procymidone은 표준에서 1.3일, 배량에서 2.6일로 이번 실험에서 보다 매우 짧다. 또 고 등의 실험에서 들깨잎에서의 procymidone의 DT₅₀은 2.65일로 이번 실험에서 보다 짧은 것으로 나타났다. 이것은 상추와 들깨잎에서의 초기 잔류량이 매우 높고, greenhouse 내의 온도가 높기 때문이며 또 상추와 들깨잎의 급성장으로 인해 작물체의 표면적이 넓어지면서 희석효과에 의한 것으로 판단되어진다.

복숭아 시료에서 chlorothalonil의 잔류량 감소 회귀식은 표준량을 살포한 경우 $R=7.8650e^{-0.1091t}$, 배량을 살포한 경우에는 $R=14.9104e^{-0.1420t}$ 이었고, 이 식에 따라서 산출된 chlorothalonil의 반감기는 표준량 처리시 6.4일, 배량 처리 시 4.9일로 배량의 경우 더 빠르게 잔류량이 감소하는 것으로 나타났다. (Figure 22, 23)

복숭아 시료에서 iprodione의 잔류량 감소 회귀식은 표준량을 살포한 경우 $R=5.5709e^{-0.0915t}$, 배량을 살포한 경우에는 $R=10.7720e^{-0.0994t}$ 이었고, 이 식에 따라서 산출된 iprodione의 반감기는 표준량 처리시 7.6일, 배량 처리 시 7.0일로 배량의 경우 더 빠르게 잔류량이 감소하며 chlorothalonil의 보다 느린 속도로 잔류량이 감소하는 것으로 나타났다. (Figure 24, 25)

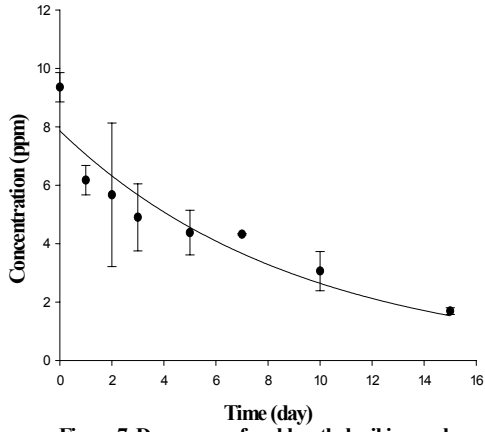


Figure 7. Decay curve for chlorothalonil in peach sample after standard amount application

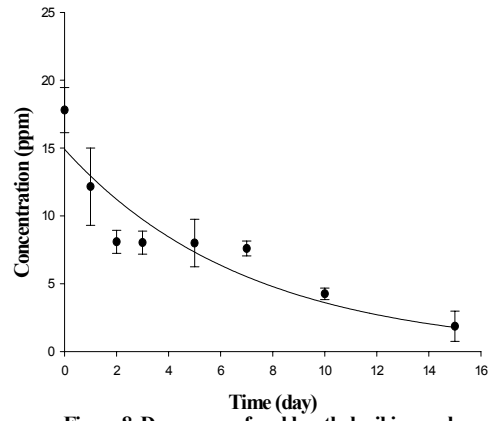


Figure 8. Decay curve for chlorothalonil in peach sample after double amount application

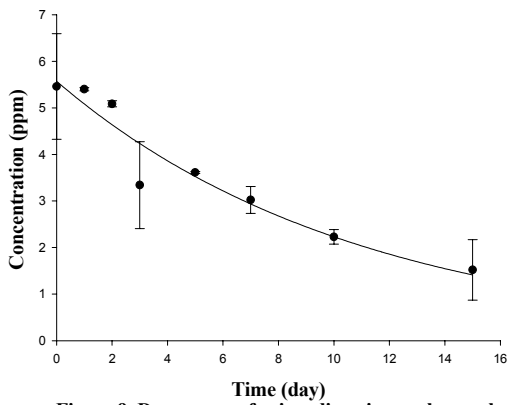


Figure 9. Decay curve for iprodione in peach sample after standard amount application

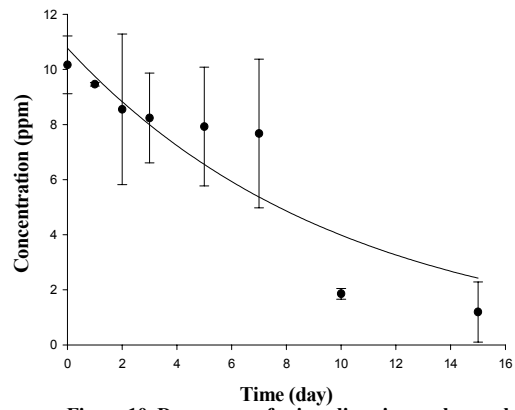


Figure 10. Decay curve for iprodione in peach sample after double amount application

8) 시금치 재배기간 중의 농약의 잔류량 변화

시금치 재배시 약제를 살포하고 포장조건에서 시금치 잎 중 경시적 농약 잔류량의 변화를 조사한 결과는 Figure 26 및 27과 같다. 시금치에 살포한 약제들은 약제간 다소 차이는 있으나 살포 후 시간이 경과함에 따라 그 잔류수준이 빠른 속도로 감소하였다. metalaxyl와 spinosad의 경우 약제살포 10일 후 잔존율은 처리수준에 따라 각각 0.5~1.1% 및 3.1~3.2%이었다. 또한 chlorpyrifos는 약제살포 14일 후 잔존율은 49.3~52.0%이었으며 dimethomorph의 경우에는 처리수준에 따라 16.4~18.6%이었다.

잔류량 감소양상은 전형적인 1차 감쇄반응의 양상을 나타내어 지수함수적으로 그 수준이 감소하였다. chlorpyrifos에서 그 차이가 다소 크게 나타난 점을 제외하고는 처리수준에 따른 반감기의 차이는 거의 없었다. 약제별 반감기는 metalaxyl, spinosad, chlorpyrifos 및 dimethomorph에서 각각 1.4~1.7일, 2.1일, 9.6~14.0일 및 4.7~5.7일이었다. 이러한 결과로부터 현재 출하전 검사시 분석된 잔류량이 출하시 예상되는 잔류량을 실용적으로 산출할 수 있다고 판단된다. (Figure 26, 27)

약제를 살포한 후 시금치 잎 중 표면 및 내부잔류량간의 상대적 분포를 조사하기 위하여 표면잔류분 (dislodgeable residue, DR)과 내부잔류분 (internal residue)으로 구분, 개별적으로 분석한 후 이를 합산하여 총 잔류분을 산출하였다. 즉 시금치 시료에 세척액 (sodium dioctylsulfosuccinate, 20 mg/L) 600 mL을 가하고 120 rpm으로 10분간 교반한 후 세척액을 따라 내었다. 세척액과 세척후 시금치 시료를 각각 잔류분석하여 시금치 중 생화학적 반감기 및 표면/내부 잔류분 비율의 경시적 변화를 조사하였다. 경시적으로 조사한 결과는 Figure 28~31과 같다. 약제마다 정도의 차이는 있었으나 시간이 경과함에 따라 4가지 농약 모두 표면잔류량의 비율이 감소하는 경향을 나타내었다. 약제처리 당일 표면잔류분의 비율은 spinosad와 dimethomorph의 경우 90%에 달하였으나, chlorpyrifos 처리시에는 최대 38.3%로 관찰되어 약제간 큰 차이를 나타내었다. (Figure 28, 29, 30, 31)

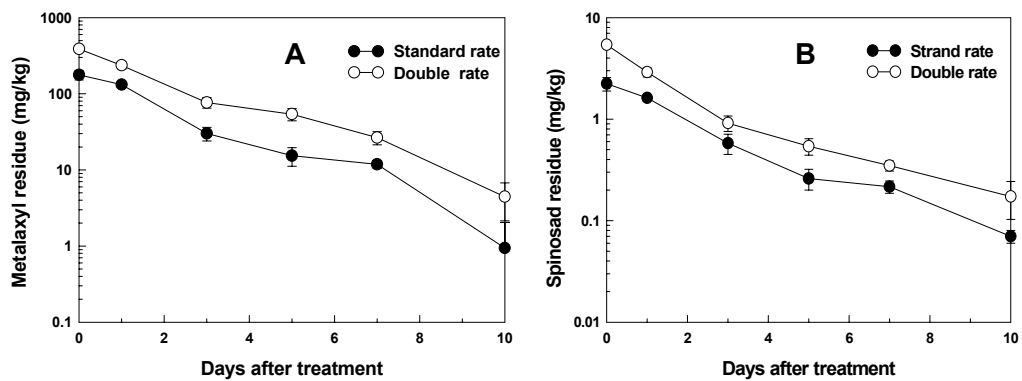


Figure 26. Persistence of metalaxyl and spinosad in spinach under greenhouse condition. A, metalaxyl; B, spinosad.

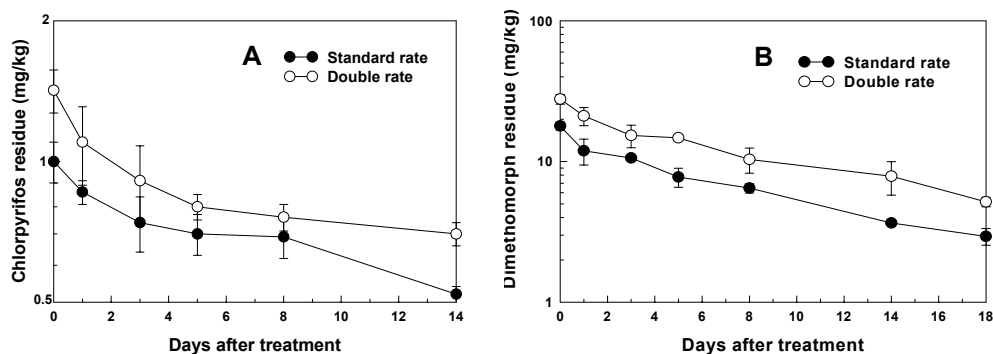


Figure 27. Persistence of chlorpyrifos and dimethomorph in spinach under greenhouse condition. A, chlorpyrifos; B, dimethomorph.

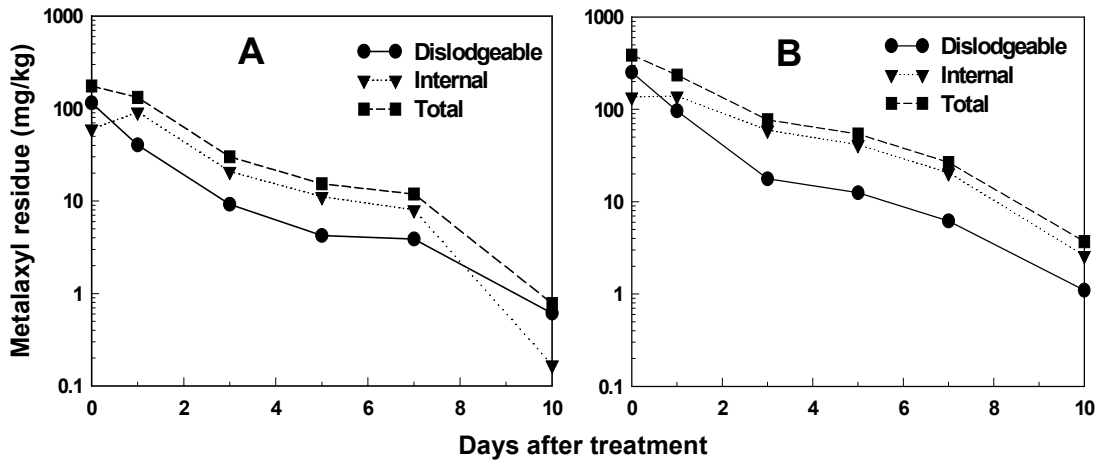


Figure 28. Changes in residual distribution of metalaxyl by washing with 0.002% surten solution. A, standard rate; B, double rate.

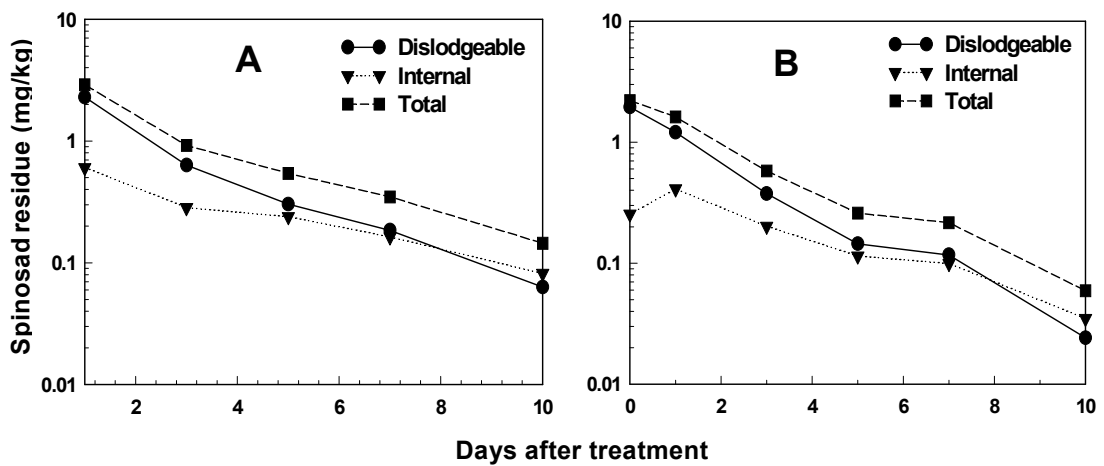


Figure 29. Changes in residual distribution of spinosad by washing with 0.002% surten solution. A, standard rate; B, double rate.

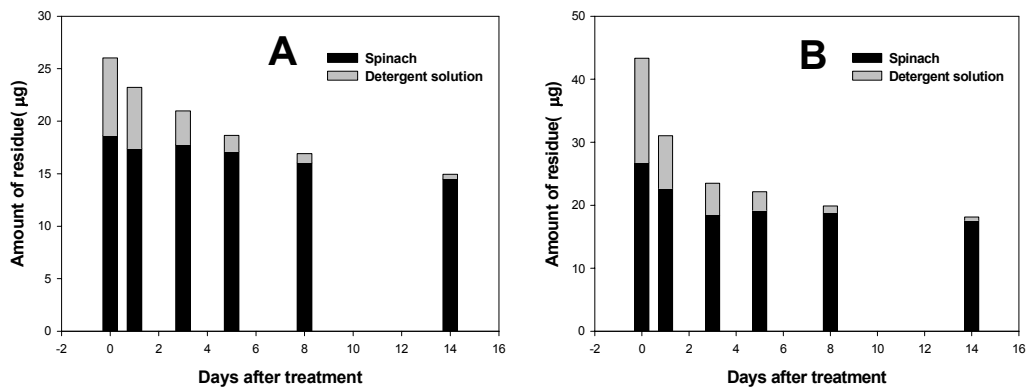


Figure 30. Changes in residual distribution of chlorpyrifos by washing with 0.002% surten solution. A, standard rate; B, double rate.

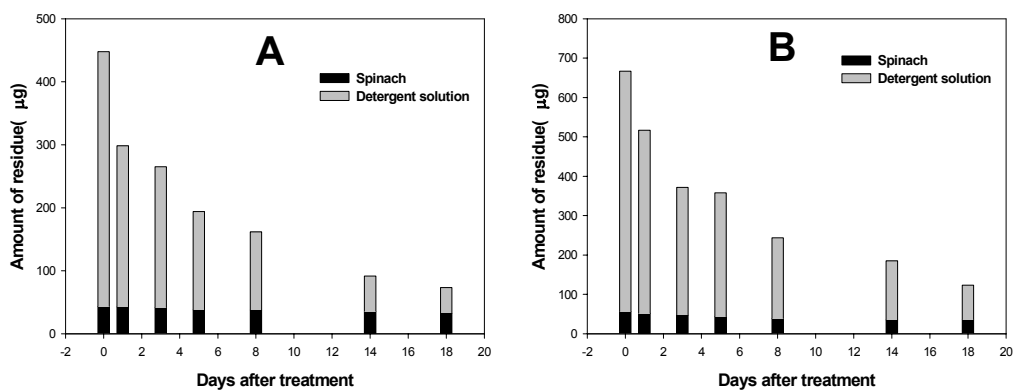


Figure 31. Changes in residual distribution of dimethomorph by washing with 0.002% surten solution. A, standard rate; B, double rate.

9) 고추의 재배기간 중의 농약의 잔류량 변화

고추(잎)중 bitertanol의 잔류량 변화는 Figure 32와 같다. 약제살포후 1일 경과시료를 기준으로 24일 후의 잔류량을 조사하였다. 약제살포후 1일 경과시 bitertanol의 잔류량은 고추에서 1.14 mg/kg(표준량 처리구), 1.45 mg/kg(배량 처리구)이었으며, 고추잎에서는 24.0 mg/kg(표준량 처리구), 42.14 mg/kg(배량 처리구) 이었다. 24일 경과후에는 고추에서 0.08 mg/kg(표준량 처리구), 0.09 mg/kg(배량 처리구)이었고, 고추잎에서는 10.06 mg/kg(표준량 처리구), 19.78 mg/kg(배량 처리구)으로 나타났으며 회귀방정식은 고추에서 표준량은 $R=1.0786e^{-0.1159T}$ ($r^2=0.9441$), 배량은 $R=2.0643e^{-0.1338T}$ ($r^2=0.9521$)이었다. 고추잎에서는 표준량은 $R=27.626e^{-0.0364T}$ ($r^2=0.8743$), 배량은 $R=43.232e^{-0.0308T}$ ($r^2=0.9622$) 이었다. 산출된 회귀식에서 bitertanol의 반감기는 고추중 표준량 6.0일, 배량 5.2일 이었고, 고추잎에서는 표준량 19.1일, 배량 22.5일 이었다.

고추(잎)중 tebuconazole의 잔류량 변화는 Figure 33과 같다. 약제살포후 1일 경과시료를 기준으로 24일 후의 잔류량을 조사하였다. 약제살포후 1일 경과시 tebuconazole의 잔류량은 고추에서 2.05 mg/kg(표준량 처리구), 2.66 mg/kg(배량 처리구)이었으며, 고추잎에서는 46.21 mg/kg(표준량 처리구), 80.18 mg/kg(배량 처리구) 이었다. 24일 경과후에는 고추에서 0.1 mg/kg(표준량 처리구), 0.11 mg/kg(배량 처리구)이었고, 고추잎에서는 17.48 mg/kg(표준량 처리구), 35.84 mg/kg(배량 처리구)으로 나타났으며 회귀방정식은 고추에서 표준량은 $R=2.0096e^{-0.133T}$ ($r^2=0.9496$), 배량은 $R=4.0756e^{-0.1494T}$ ($r^2=0.9659$)이었다. 고추잎에서는 표준량은 $R=53.767e^{-0.0416T}$ ($r^2=0.9117$), 배량은 $R=80.423e^{-0.0333T}$ ($r^2=0.9627$)이었다. 산출된 회귀식에서 tebuconazole의 반감기는 고추중 표준량 5.2일, 배량 4.6일 이었고, 고추잎에서는 표준량 16.7일, 배량 20.8일 이었다.

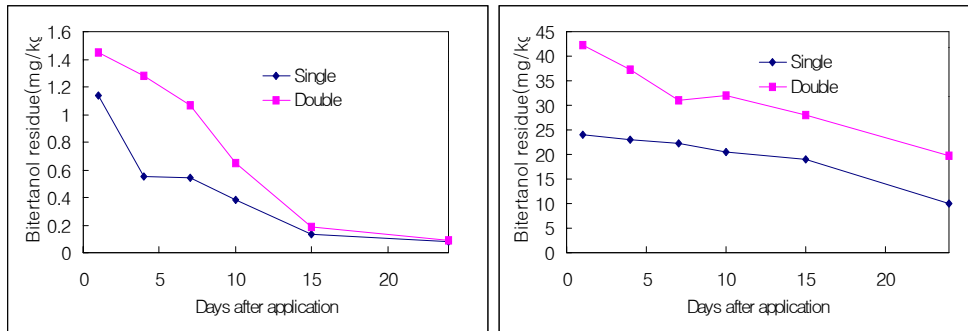


Figure 32. Dissipation of bitertanol on pepper(left) and leaf(right) under greenhouse condition.

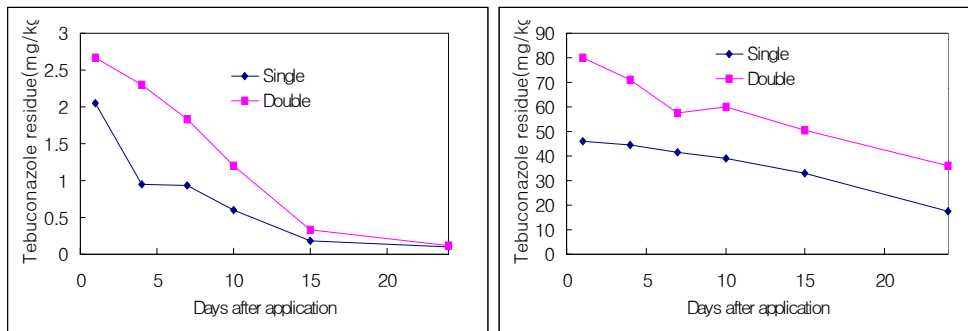


Figure 33. Dissipation of tebuconazole on pepper(left) and leaf(right) under greenhouse condition.

고추(잎)중 cypermethrin의 잔류량 변화는 Figure 34와 같다. 약제살포후 1일 경과 시 cypermethrin의 잔류량은 고추에서 0.206 mg/kg(표준량 처리구), 0.460 mg/kg(배량 처리구)이었으며, 고추잎에서는 3.785 mg/kg(표준량 처리구), 5.602 mg/kg(배량 처리구) 이었다. 24일 경과후에는 고추에서 <0.005 mg/kg(표준량 처리구), <0.005 mg/kg(배량 처리구)이었고, 고추잎에서는 0.718 mg/kg(표준량 처리구), 0.896 mg/kg(배량 처리구)으로 나타났으며 회귀방정식은 고추에서 표준량은 $R=0.4646e^{-0.2464T}$ ($r^2=0.8916$), 배량은 $R=0.738e^{-0.1966T}$ ($r^2=0.9160$)이었다. 고추잎에서는 표준량은 $R=3.6505e^{-0.0735T}$ ($r^2=0.9279$), 배량은 $R=4.8443e^{-0.074T}$ ($r^2=0.9184$)이었다. 산출된 회귀식에서 cypermethrin의 반감기는 고추중 표준량 2.8일, 배량 3.5일 이었고, 고추잎에서는 표준량 및 배량 9.4일 이었다.

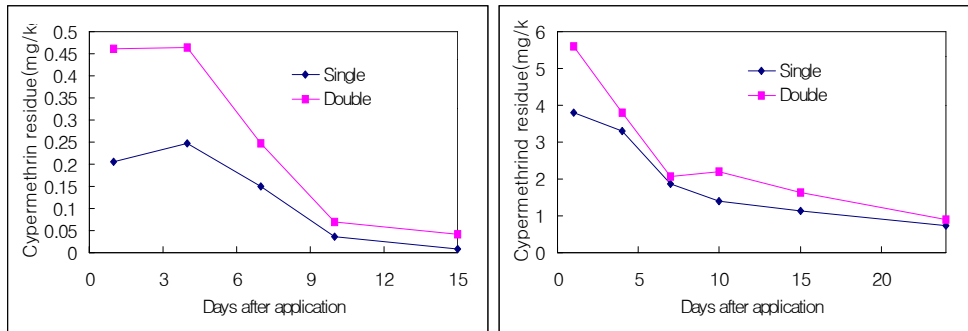


Figure 34. Dissipation of cypermethrin on pepper(left) and leaf(right) under greenhouse condition

고추(잎)중 procymidone의 잔류량 변화는 Figure 35와 같다. 약제살포후 1일 경과 시 procymidone의 잔류량은 고추에서 1.934 mg/kg(표준량 처리구), 4.506 mg/kg(배량 처리구)이었으며, 고추잎에서는 113.52 mg/kg(표준량 처리구), 158.38 mg/kg(배량 처리구) 이었다. 24일 경과후에는 고추에서 0.254 mg/kg(표준량 처리구), 0.481 mg/kg(배량 처리구)이었고, 고추잎에서는 41.22 mg/kg(표준량 처리구), 84.34 mg/kg(배량 처리구)으로 나타났으며 회귀방정식은 고추에서 표준량은 $R=2.6078e^{-0.0941T}$ ($r^2=0.9739$), 배량은 $R=5.3549e^{-0.1008T}$ ($r^2=0.9782$)이었다. 고추잎에서는 표준량은 $R=123.13e^{-0.0434T}$ ($r^2=0.9402$), 배량은 $R=153.42e^{-0.0252T}$ ($r^2=0.9588$)이었다. 산출된 회귀식에서 procymidone의 반감기는 고추중 표준량 7.4일, 배량 6.9일 이었고, 고추잎에서는 표준량 16.0일, 배량 27.5일 이었다.

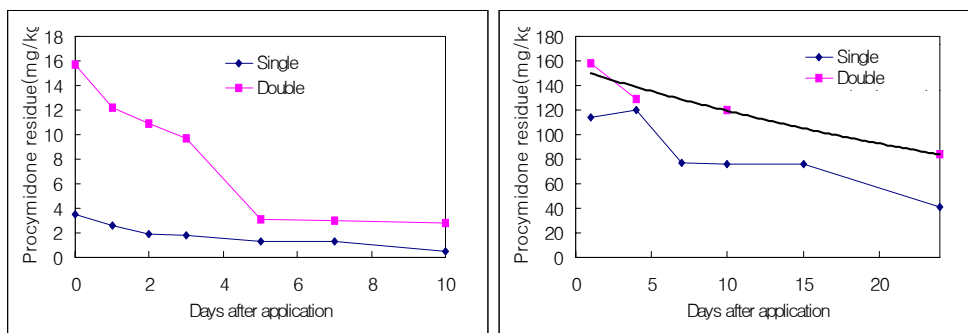


Figure 35. Dissipation of procymidone on pepper(left) and leaf(right) under greenhouse condition.

다. 저장기간 중 작물의 잔류량 변화

1) 들깨잎의 저장기간 중의 농약의 잔류량변화

저장기간 중 procymidone의 잔류량의 변화는 다음의 Figure 36과 같다. 저온에서 저장하는 경우 저장 10일차에는 47.58mg/kg이 잔류하였으며 이 조건에서의 잔류량 변화의 회귀식은 $R=4.3803e^{-0.0566t}$ 이었으며 r^2 값은 0.9440***이고 반감기는 12.23일이었다. 상온저장의 경우 저장 후 10일에는 30.28mg/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.

깨잎의 저장기간 중 bifenthrin의 잔류량의 변화는 다음의 Figure 36과 같다. 저온에서 저장하는 경우 저장 10일차에는 2.3mg/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 2.07mg/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. 깨잎중의 procymidone과 마찬가지로 생산기간, 상온저장, 저온저장의 순으로 반감기가 길어짐을 알 수 있었다.

실온 및 냉장 저장 기간중 carbendazim의 분해 현상은 관찰되지 않았다. 즉, F 검정 ($p < 0.05$) 을 수행한 결과 냉장 2배량을 제외한 모든 처리구에서 유의성이 인정되지 않았고, 냉장 2배량 처리구도 5일차 시료를 제외할 경우 유의성이 인정되지 않았다. imidacloprid 또한 냉장조건에서의 분해 현상은 관찰되지 않았다. 즉, F 검정 ($p < 0.05$) 을 수행한 결과 냉장 표준량을 제외한 모든 처리구에서 유의성이 인정되지 않았다. 냉장 표준량 처리구의 경우는 동일한 처리구에서 sampling 한 실온 표준량 시료가 저장중 안정한 것으로 보아 잘못 된 sampling으로 인해 분석 결과에서 차이가 나타난 것으로 판단된다. 즉, 0, 3, 5일차 시료를 제외시키고 F 검정을 수행한 결과 유의성이 없는 것으로 나타났다. (Figure 37, 38)

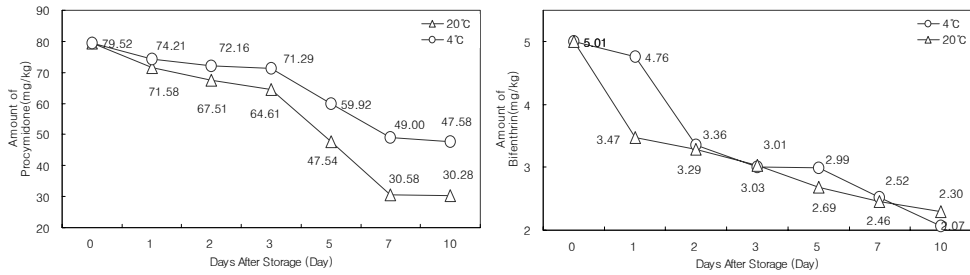


Figure 36. Pattern of Procymidone(left) and Bifenthrin(right) residue in perilla leaf during the period of storage.

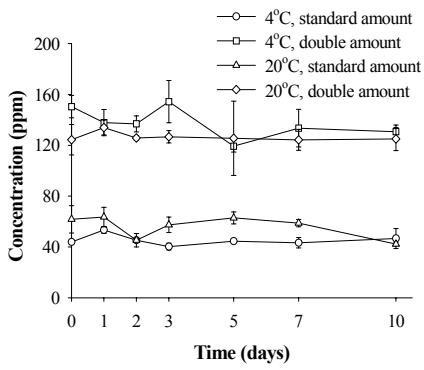


Figure 3. Storage stability 1 of carbendazim

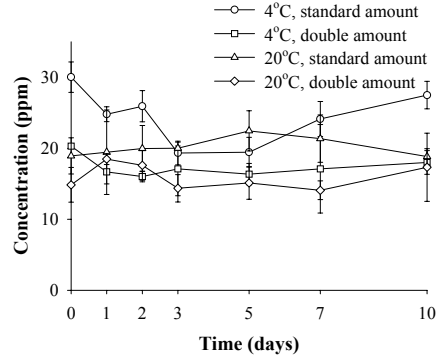


Figure 4. Storage stability 1 of imidacloprid

2) 상추의 저장기간 중의 농약의 잔류량변화

약제 처리 5일 후에 수확한 상추시료의 약제별 저장조건 및 기간에 따른 잔류량 변화를 Figure 39와 40에 나타내었다. Imidacloprid와 benomyl은 저장온도에 관계없이 저장기간 중 잔류량 변화를 관찰할 수 없었다. Chlorpyrifos와 procymidone의 경우 실온보관시 chlorpyrifos는 7일 후에 초기 잔류량의 32%정도가 남아 있었고 procymidone은 약 55% 정도 잔류하였다. 냉장보관시에는 chlorpyrifos 67%, procymidone 73% 정도 잔류하는 것으로 나타났다. 저장기간 동안 분해되는 정도를 직선회귀식에 의해 구한 반감기는 실온일 경우 chlorpyrifos 3.8일, procymidone 7.2일 그리고 냉장일 경우 chlorpyrifos 12.4일 procymidone 20.9일로 나타났다.

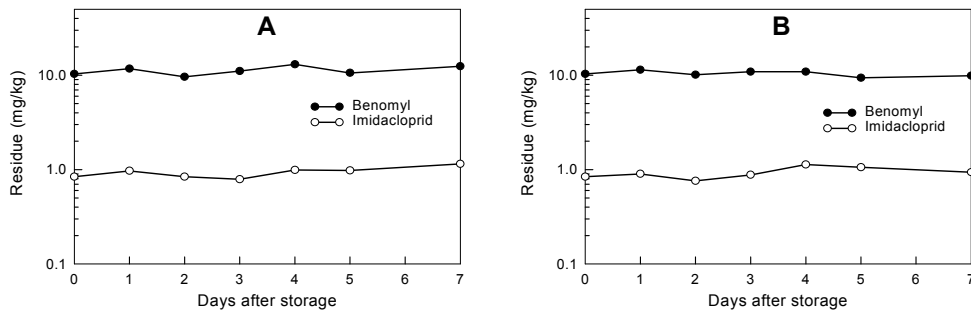


Figure 39. Changes in residues of imidacloprid and benomyl during storage at different temperature. A, room temperature; B, refrigerated at 4°C.

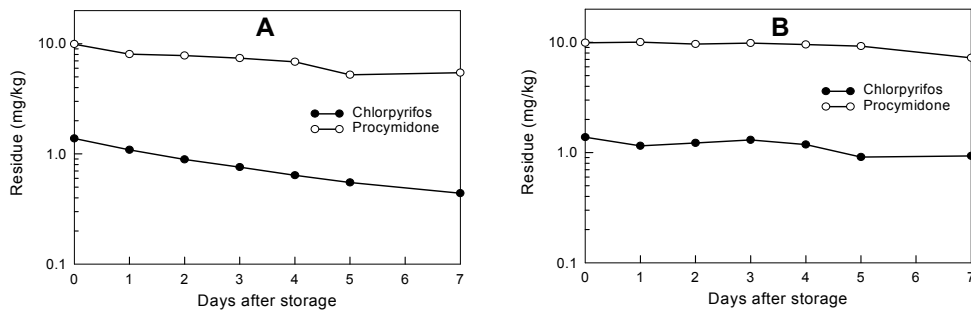


Figure 40. Changes in residues of chlorpyrifos and procymidone during storage at different temperature. A, room temperature; B, refrigerated at 4°C.

3) 딸기의 저장기간 중의 농약의 잔류량변화

딸기의 저장실험은 저온(4℃)와 실온(20℃)조건에서 10일간 수행하였다. 딸기를 petri-dish에 놓고 직사광을 차단하여 항온조건하에서 보관하며 분석하였다. Tolclofos-m 및 Triflumizole의 저장조건 및 저장기간에 따른 잔류량 변화는 Figure 41에 나타내었다. Tolclofos-m은 저장 0일차 3.27 mg/kg에서 10일 경과후 저온에서 1.78 mg/kg, 실온에서 0.99 mg/kg으로 회귀방정식은 저온에서 $R=3.1605e^{-0.0586T}$ ($r^2=0.9701$), 실온은 $R=2.8114e^{-0.1084T}$ ($r^2=0.9156$) 이었다. Triflumizole은 저장 0일차 0.52 mg/kg에서 10일 경과후 저온에서 0.32 mg/kg, 실온에서 0.21 mg/kg으로 회귀방정식은 저온에서 $R=0.4815e^{-0.0429T}$ ($r^2=0.9319$), 실온은 $R=0.4722e^{-0.0922T}$ ($r^2=0.9295$)이었다. 산출된 회귀식에서 저장중 반감기는 tolclofos-m은 11.8(저온)일, 6.4(실온)일 이었고, triflumizole은 16.2일(저온), 7.5일(실온)로 나타났다.

저장조건 및 기간중 folpet 및 procymidone의 잔류량변화는 Figure 42와 같다. folpet의 저장초기 5.78 mg/kg에서 저장 10일 경과후에는 저온에서 2.76 mg/kg, 실온에서 1.44 mg/kg으로 회귀방정식은 저온에서 $R=4.0842e^{-0.0624T}$ ($r^2=0.4341$), 실온은 $R=4.6552e^{-0.1206T}$ ($r^2=0.9162$)이었다. Procymidone은 저장초기 3.49 mg/kg에서 저장 10일 경과후에는 저온에서 2.22 mg/kg, 실온에서 1.64 mg/kg으로 회귀방정식은 저온에서 $R=2.8097e^{-0.0355T}$ ($r^2=0.5187$), 실온은 $R=2.6877e^{-0.0585T}$ ($r^2=0.689$)이었다. 산출된 회귀식에서 저장중 반감기는 folpet은 11.1일(저온저장), 5.7일(실온저장)이었으며, procymidone은 각각 19.5일(저온저장), 11.8일(실온저장)이었다.

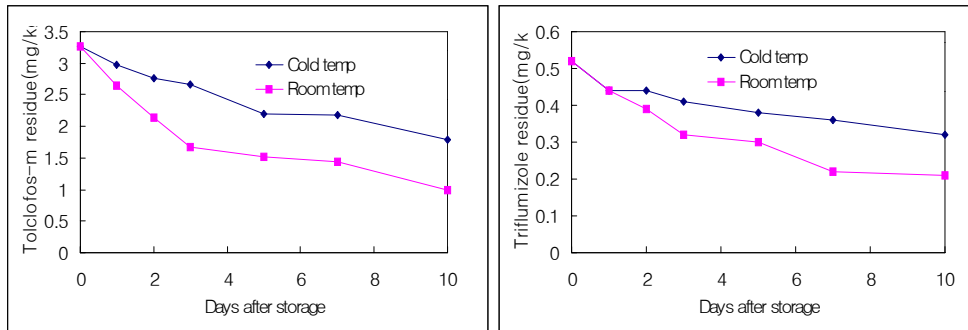


Figure 41. Persistence of tolclofos-m(left) and triflumizole(right) during storage at different temperature (4°C, 20°C)

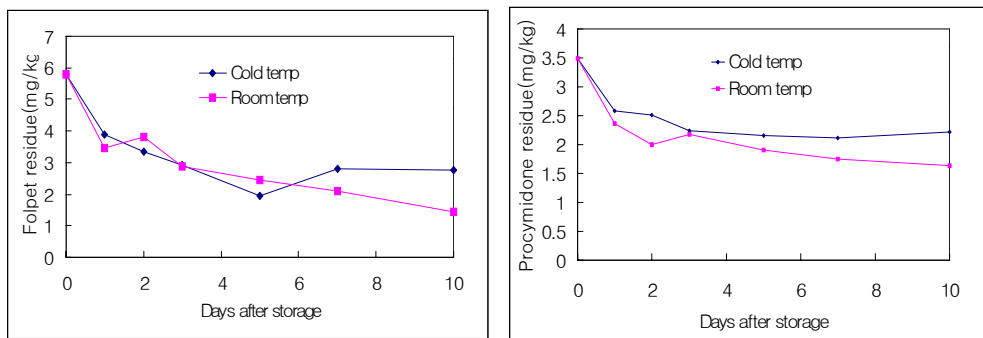


Figure 42. Persistence of folpet(left) and procymidone(right) during storage at different temperature (4°C, 20°C)

4) 포도의 저장기간 중의 농약의 잔류량변화

포도의 저장기간중의 무게변화는 약제의 처리 약량간의 차이는 없었으며 상온에서의 무게감소가 저온에서보다 빠르게 진행됨을 볼 수 있었다. 또한 상온 저장시 2일 이후에는 전체무게의 20%이상이 감소되어 상품으로서의 가치가 상실됨을 볼 수 있었다.

저장기간 중 procymidone은 저온에서 저장 10일차에 0.02mg/kg 이 잔류하였으며 이 조건에서의 반감기는 2.20일이었다. 상온저장의 경우 저장 후 10일에는 0.04mg/kg 까지 잔류량이 감소하였으며 이 조건에서의 반감기는 2.79일이었다. chlorothalonil은 저온에서 저장 10일차에는 0.12mg/kg이 잔류하였으며 이 조건에서의 반감기는 4.6일이었다. 상온저장의 경우 저장 후 10일에는 0.13mg/kg까지 잔류량이 감소하였으며 이 조건에서의 반감기는 4.72일이었다. (Figure 43)

실온 저장된 fenitrothion은 저장 기간이 증가함에 따라 시료중 fenitrothion의 농도는 감소하였으며 fenitrothion의 소실 반감기는 2.1 일 (표준량 처리 시료) 및 5.7일 (배량 처리 시료)이었다. 그러나, 냉장 저장 시료의 경우는 저장 기간중 fenitrothion의 분해 현상은 관찰되지 않았다. 즉, F 검정 ($p < 0.05$) 을 수행한 결과 모든 처리구에서 유의성이 인정되지 않았다. iprodione의 경우 실온 및 냉장 저장 기간중 iprodione의 분해 현상은 관찰되지 않았다. 즉, F 검정 ($p < 0.05$)을 수행한 결과 모든 처리구에서 유의성이 인정되지 않았다. (Figure 44, 45)

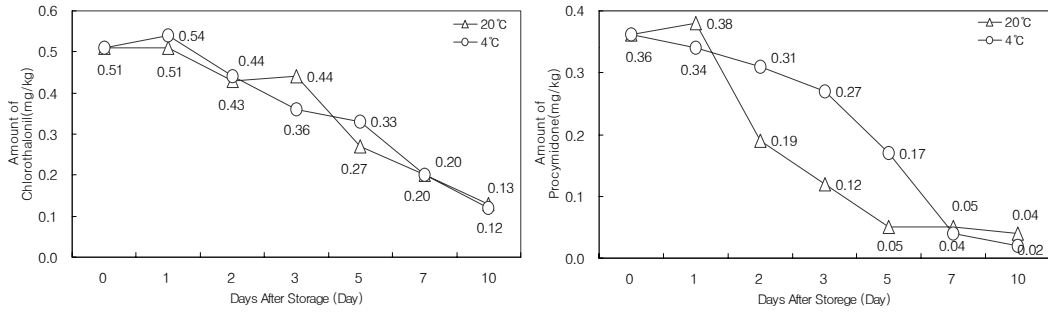


Figure 43. Residual pattern of Procymidone(left) and Chlorothalonil(right) in grape during the period of storage.

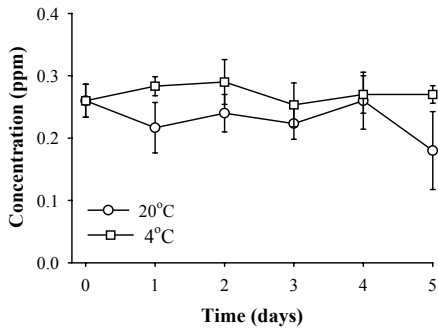


Figure 9. Storage stability 2 of iprodione in grape sample after standard amount application

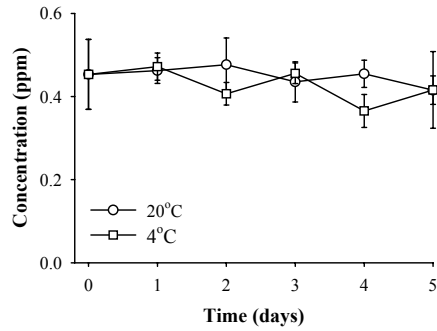


Figure 10. Storage stability 2 of iprodione in grape sample after double amount application

5) 사과와 저장기간 중의 농약의 잔류량변화

수확한 사과시료의 약제별 저장조건 및 기간에 따른 잔류량 변화를 Figure 46, 47, 48 및 49에 나타내었다. 공시 4종 농약 모두에서 실온저장에서의 잔류량 감소속도가 냉장저장에 비하여 크게 나타났다. 그 소실양상은 포장조건과 유사하게 1차감쇄반응의 양상을 나타내어 지수함수적으로 그 수준이 감소하였다. 따라서 시간의 경과에 따른 잔류량 변화를 1차반응으로 해석할 수 있었다.

이러한 포장 및 저장조건에서의 4종 농약의 잔류소실특성을 1차감쇄반응으로 해석한 결과를 적용하여 현재의 출하전 검사시 분석된 잔류량으로부터 출하시 예상되는 잔류량을 실용적으로 산출할 수 있다고 판단된다. 본 연구결과 기존의 농약안전사용기준에서 제시된 PHI 경과 후 산출된 잔류량은 전 농약에서 잔류허용량을 초과하였으며 이에 따라 안전사용기준이 재설정되어야 할 것으로 생각된다. 즉 본 연구결과 산출된 생화학적 잔류특성을 기준으로 할 때 methidathion, phosphamidon, chlorpyrifos 및 chlorothalonil의 PHI는 각각 30, 16, 8 및 49일로 제시된다. 한편 기존의 PHI를 적용할 경우 수확물 중 잔류량이 잔류허용량을 초과하므로 일정기간 저장하여 잔류수준을 감소시킨 후 출하하여야 한다. 각 약제별로 methidathion, phosphamidon, chlorpyrifos 및 chlorothalonil을 살포하였을 때 실온저장의 경우 각각 24, 40, 15, 30일, 그리고 냉장저장하였을 경우 각각 54, 112, 44, 90일을 경과시킨 후 출하하여야 하는 것으로 평가되었다.

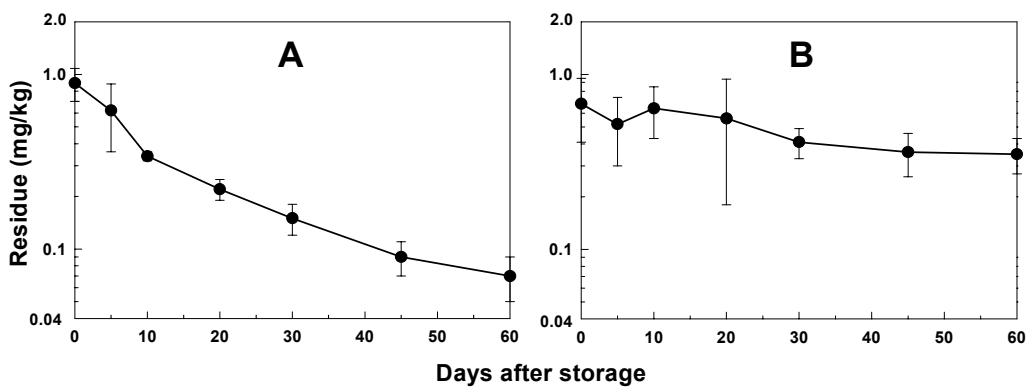


Figure 46. Changes in residues of methidathion and phosphamidon during storage at room temperature. A, Methidathion; B, Phosphamidon

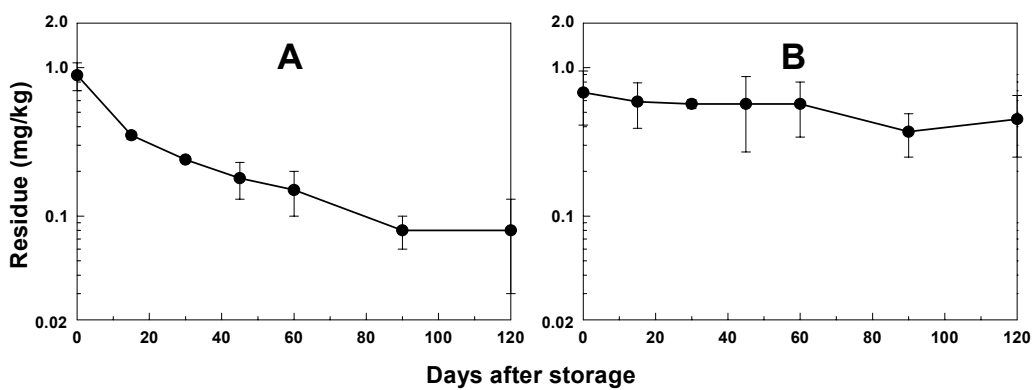


Figure 47. Changes in residues of methidathion and phosphamidon during storage at 4°C. A, Methidathion; B, Phosphamidon

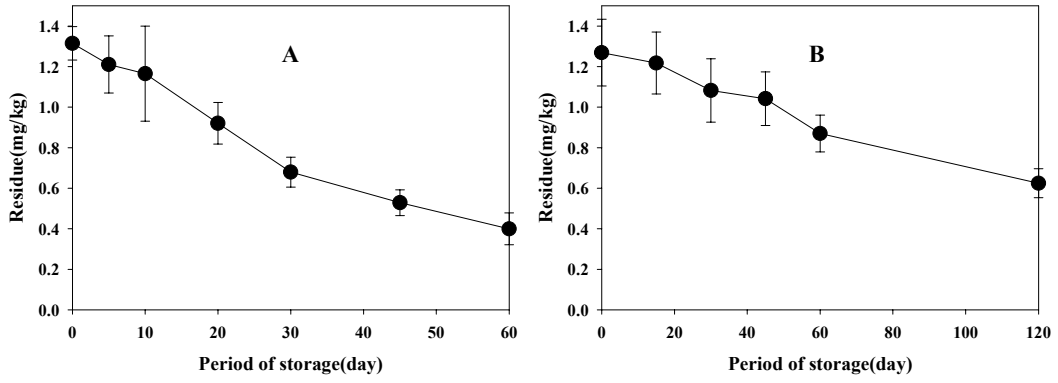


Figure 48. Changes in chlorpyrifos residues during storage. A, Room temperature; B, Refrigerated at 5°C.

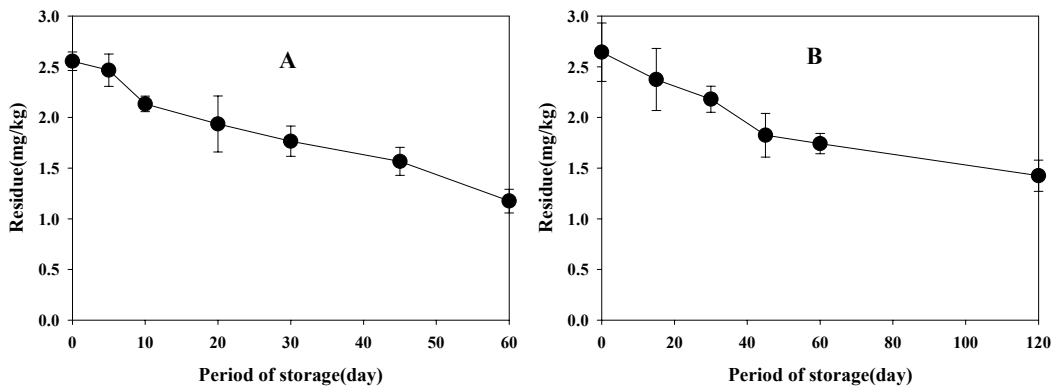


Figure 49. Changes in chlorothalonil residues during storage. A, Room temperature; B, Refrigerated at 5°C.

6) 방울토마토의 저장기간 중의 농약의 잔류량변화

저장기간중 평균습도는 실온저장의 경우 $70\pm 0.6\%$, 저온은 $90\pm 5.5\%$ 이었으며, 보관 10일 후 실온 저장시료는 무게가 13.4% 감소한 반면에 냉장 저장 시료는 2.97%의 무게만이 감소할 만큼 손실수분량이 적어 상품으로서의 가치가 있었다. 저장초기 dichlofluanid은 저장초기 2.19 mg/kg에서 10일 경과시 저온에서 1.76 mg/kg, 실온에서 0.48 mg/kg으로 나타났으며, 회귀방정식은 저온에서 $R=2.2064e^{-0.0188T}$ ($r^2=0.818$), 실온은 $R=1.4937e^{-0.1318T}$ ($r^2=0.8316$)이었다. Iprodione은 저장초기 0.78 mg/kg에서 10일 경과시 저온에서 0.67 mg/kg, 실온에서 0.61 mg/kg으로 나타났으며, 회귀방정식은 저온에서 $R=0.8026e^{-0.0175T}$ ($r^2=0.7748$), 실온은 $R=0.7156e^{-0.0194T}$ ($r^2=0.6672$)이었다. 산출된 회귀식에서 저장중 dichlofluanid의 반감기는 36.9일(저온저장), 5.3일(실온저장)이었고, iprodione의 반감기는 39.6일(저온저장), 35.7일(실온저장)이었다(Figure 50)

저장기간중 잔류량 변화는 chlorothalonil은 저장초기 5.72 mg/kg에서 10일 경과시 저온에서 5.4 mg/kg, 실온에서 5.31 mg/kg이었으며, 회귀방정식은 저온에서 $R=5.8177e^{-0.0082T}$ ($r^2=0.8409$), 실온은 $R=5.6627e^{-0.078T}$ ($r^2=0.7026$)이었다. Procymidone은 저장초기 3.45 mg/kg에서 10일 경과시 저온에서 2.53 mg/kg, 실온에서 3.09 mg/kg이었으며, 회귀방정식은 저온에서 $R=3.013e^{-0.0238T}$ ($r^2=0.5485$), 실온은 $R=3.3876e^{-0.0105T}$ ($r^2=0.856$)이었다. 산출된 회귀식에서 저장중 chlorothalonil의 반감기는 84.5일(저온저장), 88.9일(실온저장)이었고, procymidone의 반감기는 29.1일(저온저장), 66.0일(실온저장)이었다(Figure 51)

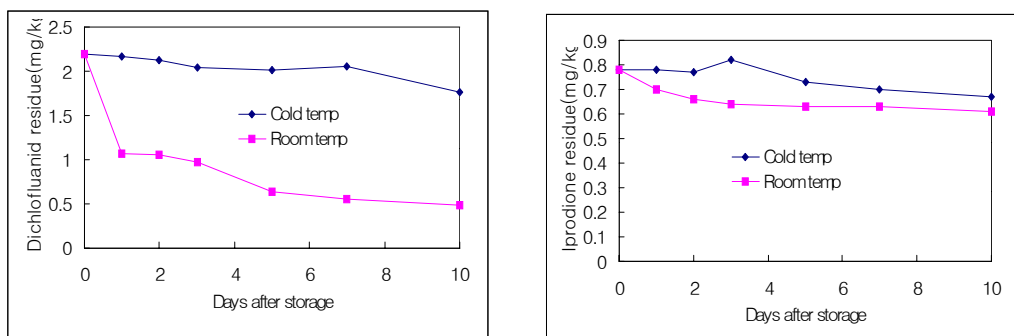


Figure 50. Persistence of dichlofluanid(left) and iprodione(right) during storage at different temperature (4°C, 20°C)

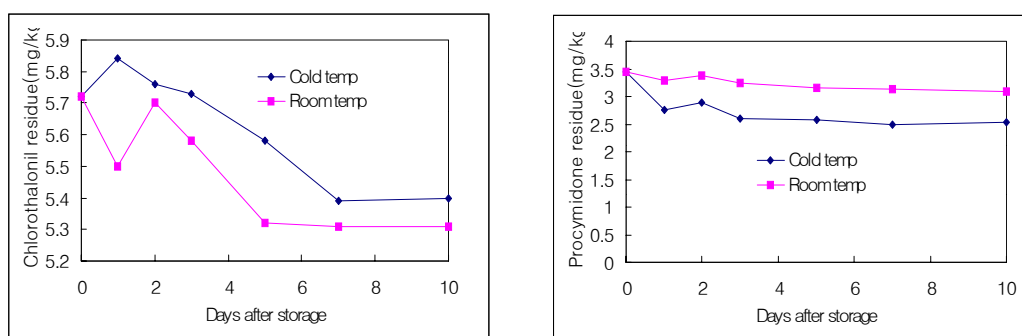


Figure 51. Persistence of chlorothalonil(left) and procymidone(right) during storage at different temperature (4°C, 20°C)

7) 복숭아의 저장기간 중의 농약의 잔류량변화

저장 기간 중 약제의 잔류량 변화는 Figure 52에 나타내었다.

복숭아의 저장 실험은 4°C와 20°C에서 이루어졌으며, 보관 15일 후 무게 변화는 실온에서 49.97% 감소한 반면 냉장 저장시에는 1.88%의 무게만이 감소하였다. 저장 기간중의 무게 및 형태 변화로 볼 때 실온 보관에서 상품성을 유지하기란 불가능한 것으로 생각된다.

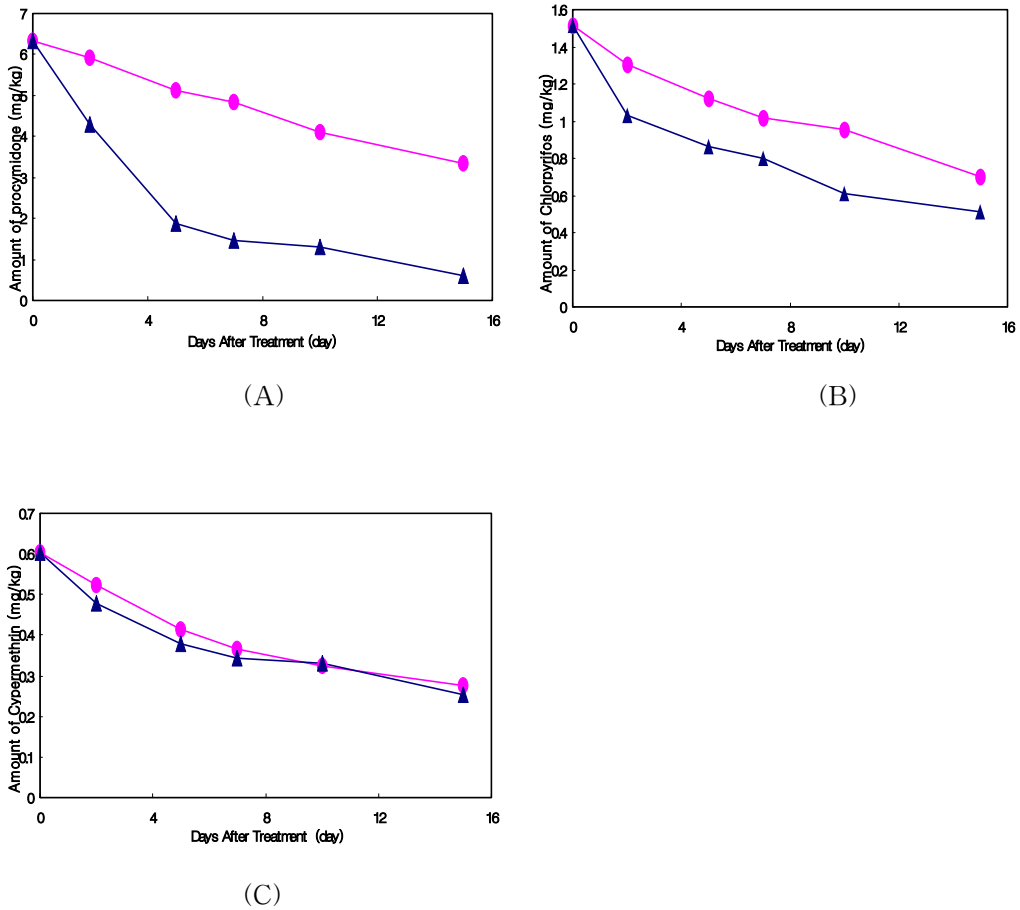


Figure 52. Residual pattern of Procymidone(A), Chlorpyrifos(B) and Cypermethrin(C) during storage period in peach(▲ 20°C, ● 4°C).

실온 보관 시 procymidone은 15일 후에 초기 잔류량의 9.46% 정도 잔류하였고 chlorpyrifos는 33.55%, cypermethrin은 42.62% 잔류하는 것으로 나타났다. 냉장 보관 시에는 procymidone 52.84%, chlorpyrifos 46.05%, cypermethrin 45.90% 잔류하는 것으로 저온 보관 시 상온보관시보다 약제들의 분해속도가 느린 것으로 나타나 저장조건 및 기간에 따라서 작물 중 농약 잔류량이 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 기간에 따른 약제의 소실정도를 직선 회귀식에 의해 구한 반감기는 실온에서는 procymidone 4.56일, chlorpyrifos 10.19일, cypermethrin 12.94일로 나타났으며, 저온에서는 procymidone 16.05일, chlorpyrifos 14.26일, cypermethrin 13.07일로 나타났다. DT_{50} 은 실온 저장시보다 저온 저장 시 더 길은 것을 알 수 있었다. cypermethrin의 경우 초기 잔류량 정도가 미비하여 실온과 저온에서의 반감기 차이는 크게 나지 않았다.

저장실험의 결과를 살펴보면 저온 저장시 약제의 분해 속도가 실온보다 더 느리다는 것을 알 수 있으며, 따라서 출하 시 잔류량을 잔류허용기준 이하로 조절한 후 냉장 보관하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

표준량 저장 시료의 경우 chlorothalonil은 저장 기간이 증가함에 따라 시료 중 농도는 감소하였으며 소실 반감기는 7.0 일 (냉장보관) 및 9.5일 (실온보관)이었다. 잔류량 감소 회귀식은 냉장보관의 경우 $R=9.321e^{-0.09967t}$, 실온 보관의 경우에는 $R=10.23e^{-0.07310t}$ 으로 나타났다. 배량 시료의 경우 chlorothalonil은 마찬가지로 저장 기간이 증가함에 따라 시료 중 농도는 감소하였으며 소실 반감기는 5.8 일 (표준량 처리 냉장보관) 및 4.0일 (표준량처리 실온보관)이었다. 잔류량 감소 회귀식은 표준량 처리 냉장보관의 경우 $R=15.12e^{-0.11901t}$, 표준량 처리 실온 보관의 경우에는 $R=15.42e^{-0.1740t}$ 이었으며 이 결과로 살포량이 많은 경우 chlorothalonil의 분해가 더 빠른 것으로 나타났다.

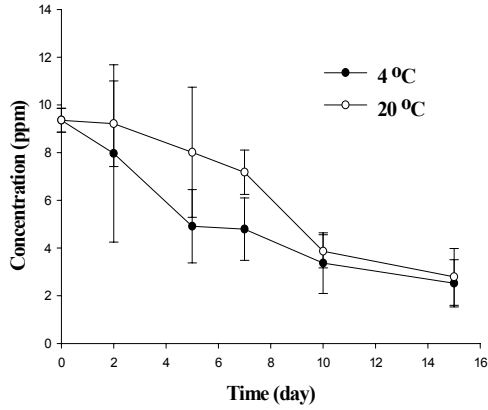


Figure 3. Storage stability of chlorothalonil in peach sample after standard amount application

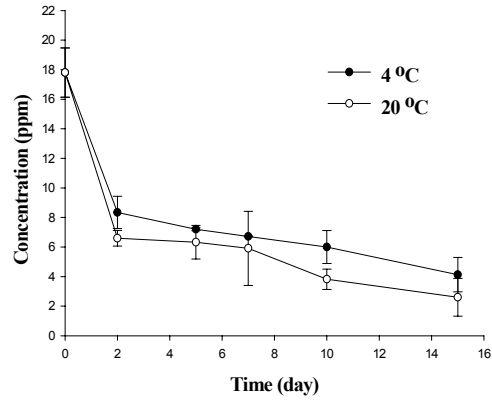


Figure 4. Storage stability of chlorothalonil in peach sample after double amount application

냉장 저장 기간 중 iprodione은 실온 저장의 경우보다 소량의 감소현상이 관찰되었으며 실온 저장 시료의 경우 최초 2일까지 빠른 속도로 분해되는 것을 관찰할 수 있었다.

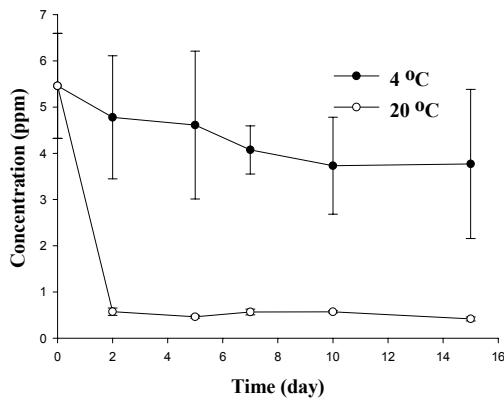


Figure 5. Storage stability of iprodione in peach sample after standard amount application

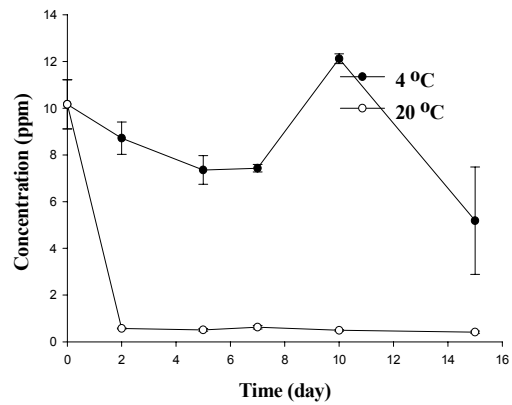


Figure 6. Storage stability of iprodione in peach sample after double amount application

8) 시금치의 저장기간 중의 농약의 잔류량변화

약제 처리 후 metalaxyl과 spinosad는 5일, chlorpyrifos와 dimethomorph는 각각 8일과 14일에 수확한 시금치 시료에 대하여 저장기간에 따른 잔류량 변화를 조사한 결과는 Figure 57 및 58과 같다. 냉장저장조건에서 metalaxyl은 14일 후 초기 잔류량의 1.1%만이 잔류하였던 반면 spinosad는 약 78.6% 정도가 여전히 잔존하였다. 또한 chlorpyrifos는 저장 15일 후에 초기 잔류량의 79.3%가 남아 있었고 dimethomorph은 42.6%가 잔류하였다. 저장기간 동안 분해되는 속도를 1차 감쇄반응으로 해석, 회귀식으로 구한 반감기는 metalaxyl, spinosad, chlorpyrifos 및 dimethomorph에서 각각 2.3일, 65.4일, 36.8일과 13.5일이었다.

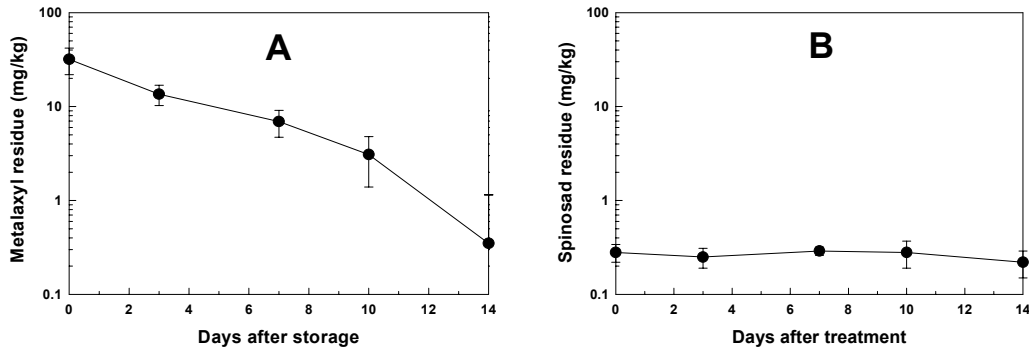


Figure 57. Changes in residues of metalaxyl and spinosad during storage at 0°C. A, metalaxyl B, spinosad

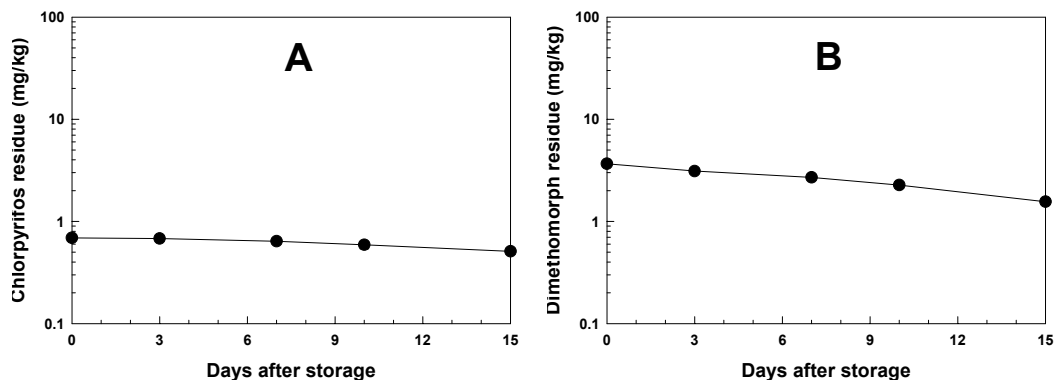


Figure 58. Changes in residues of chlorpyrifos and dimethomorph during storage at 4 °C. A, chlorpyrifos B, dimethomorph.

9) 고추의 저장기간 중의 농약의 잔류량변화

고추(잎)의 저장기간중 bitertanol의 잔류량 변화는 Figure 59와 같다. 고추 중 저장기간에서의 잔류량 변화는 저장 2일차에 저온에서 0.962 mg/kg, 실온에서 0.937 mg/kg이었고, 저장 38일차에 저온에서 0.665 mg/kg, 실온에서 0.744mg/kg이었으며, 고추잎중 저장기간중 잔류량 변화는 저장 2일차에 저온에서 22.12 mg/kg, 실온에서 22.75 mg/kg이었고, 저장 38일차에 저온에서 17.45 mg/kg, 실온에서 19.3 mg/kg이었다. 회귀방정식은 고추는 저온에서 $R=1.1419e^{-0.0131T}$ ($r^2=0.7562$), 실온은 $R=0.9155e^{-0.0056T}$ ($r^2=0.8812$)이었고, 고추잎은 저온에서 $R=22.446e^{-0.0061T}$ ($r^2=0.9338$), 실온은 $R=22.462e^{-0.0047T}$ ($r^2=0.8539$)이었다. 산출된 회귀식에서 저장중 bitertanol의 저장중 반감기는 고추에서 52.9일(저온저장), 123.8일(실온저장)이었고, 고추잎에서는 113.7일(저온저장), 147.5일(실온저장)이었다.

Tebuconazole의 잔류량변화는 Figure 60과 같다. 고추의 저장기간 중 잔류량 변화는 저장 2일차에 저온에서 1.702 mg/kg, 실온에서 2.017 mg/kg이었고, 저장 38일차에 저온에서 1.003 mg/kg, 실온에서 1.026mg/kg이었으며, 고추잎 중 저장기간에서의 잔류량 변화는 저장 2일차에 저온에서 43.21 mg/kg, 실온에서 44.67 mg/kg이었고, 저장 38일차에 저온에서 33.37 mg/kg, 실온에서 33.6 mg/kg이었다. 회귀방정식은 고추는 저온에서 $R=1.5801e^{-0.0137T}$ ($r^2=0.8579$), 실온은 $R=1.8091e^{-0.0175T}$ ($r^2=0.8173$)이었고, 고추잎은 저온에서 $R=43.122e^{-0.0075T}$ ($r^2=0.8006$), 실온은 $R=45.273e^{-0.0078T}$ ($r^2=0.994$)이었다. 산출된 회귀식에서 저장 중 tebuconazole의 저장중 반감기는 고추에서 50.6일(저온저장), 39.6일(실온저장)이었고, 고추잎에서는 92.4일(저온저장), 88.9일(실온저장)이었다.

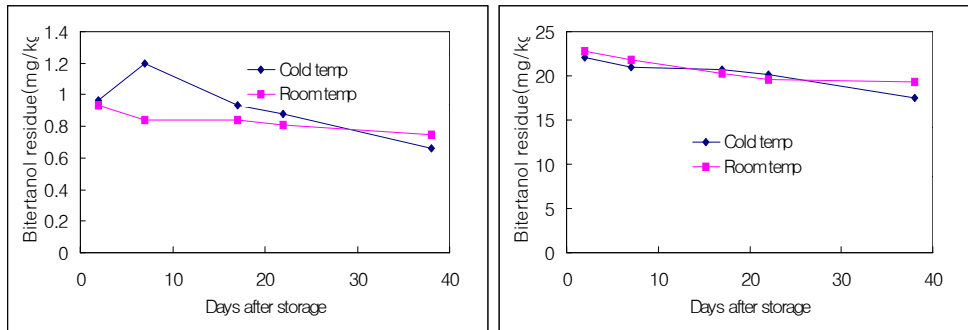


Figure 59. Persistence of bitertanol on pepper(left)and leaf(right) during storage at different temperature (4°C, 20°C)

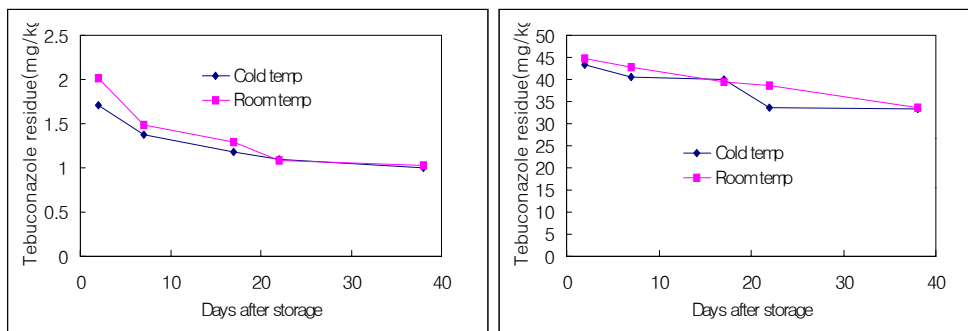


Figure 60. Persistence of tebuconazole on pepper(left)and leaf(right) during storage at different temperature (4°C, 20°C)

저장기간 및 조건에 따른 cypermethrin의 잔류량변화는 Figure 61과 같다. 고추의 저장기간 중 잔류량 변화는 저장 2일차에 저온에서 0.203 mg/kg, 실온에서 0.186 mg/kg이었고, 저장 38일차에 저온에서 0.162 mg/kg, 실온에서 0.116mg/kg이었으며, 고추잎 중 저장기간 중 잔류량 변화는 저장 2일차에 저온에서 3.58 mg/kg, 실온에서 3.31 mg/kg이었고, 저장 22일차에 저온에서 2.64 mg/kg, 저장 38일차 실온에서 2.16 mg/kg이었다. 회귀방정식은 고추는 저온에서 $R=0.1906e^{-0.0049T}$ ($r^2=0.6328$), 실온은 $R=0.1909e^{-0.0122T}$ ($r^2=0.9123$)이었고, 고추잎은 저온에서 $R=3.5978e^{-0.0144T}$ ($r^2=0.9691$), 실온은 $R=3.8765e^{-0.0153T}$ ($r^2=0.798$)이었다. 산출된 회귀식에서 저장중 cypermethrin의 저장중 반감기는 고추에서 141.5일(저온저장), 56.8일(실온저장)이었고, 고추잎에서는 48.1일(저온저장), 45.3일(실온저장)이었다.

저장기간 및 조건에 따른 procymidone의 잔류량변화는 Figure 62와 같다. 고추 중 저장기간 중 잔류량 변화는 저장 2일차에 저온에서 3.74 mg/kg, 실온에서 3.07 mg/kg이었고, 저장 38일차에 저온에서 2.50 mg/kg, 실온에서 1.40mg/kg이었으며, 고추잎 중 저장기간 중 잔류량 변화는 저장 2일차에 저온에서 96.15 mg/kg, 실온에서 81.99 mg/kg이었고, 저장 38일차에 저온에서 78.77 mg/kg, 저장 38일차 실온에서 62.26 mg/kg이었다. 회귀방정식은 고추는 저온에서 $R=3.4159e^{-0.0095T}$ ($r^2=0.7476$), 실온은 $R=2.8365e^{-0.019T}$ ($r^2=0.8852$)이었고, 고추잎은 저온에서 $R=91.133e^{-0.0051T}$ ($r^2=0.6453$), 실온은 $R=95.496e^{-0.0107T}$ ($r^2=0.6765$)이었다. 산출된 회귀식에서 저장 중 procymidone의 저장중 반감기는 고추에서 72.9일(저온저장), 36.5일(실온저장)이었고, 고추잎에서는 135.9 일(저온저장), 64.8일(실온저장)이었다.

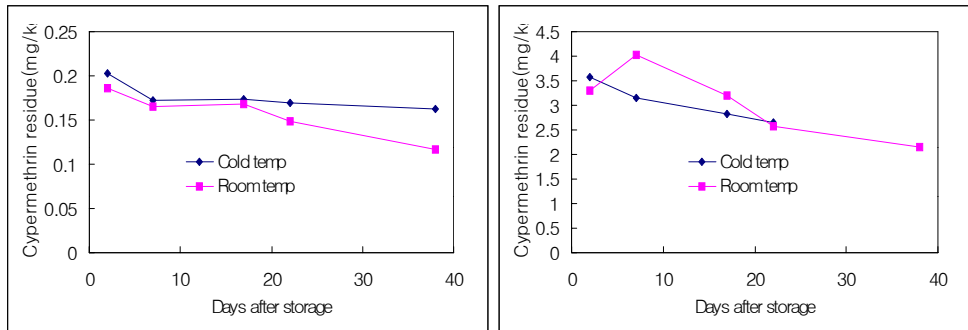


Figure 61. Persistence of cypermethrin on pepper(left)and leaf(right) during storage at different temperature (4°C, 20°C)

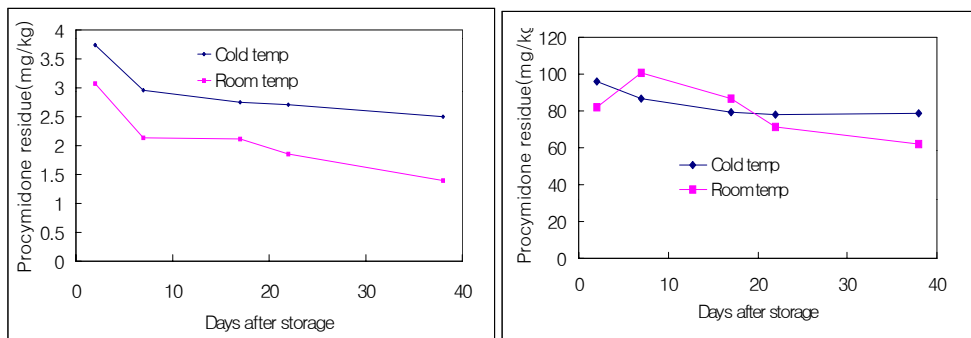


Figure 62. Persistence of procymidone on pepper(left)and leaf(right) during storage at different temperature (4°C, 20°C)

라. 회귀식을 이용한 작물 및 약제별 생산단계별 반감기

앞에서의 작물별 대상농약들의 잔류량을 가지고 회귀식을 통한 약제별 반감기를 구하여 보았다. 작물의 재배기간 및 저장기간 중의 대상 농약별 반감기 및 회귀식은 다음의 Table 6~9와 같다.

시험에 사용된 농약들의 잔류반감기는 재배기간, 상온저장, 저온저장의 순으로 분해속도가 감소됨을 알 수 있으며 일부 약제들은 저온 저장의 경우 분해되지 않고 초기의 잔류량이 지속되는 결과들을 보였으나 대부분의 약제들이 저장 기간에도 서서히 분해됨을 알 수 있었다.

Table 6에서 볼 수 있듯이 동일한 농약도 대상작물에 따라 다른 반감기를 나타내고 있는데 이는 작물의 농약 부착부위의 면적에 따른 약제 처리 후 초기 농도의 차이 및 작물의 생장에 따른 희석에 기인한 것이라고 예상되어 진다.

들깨잎 및 상추에서의 procymidone의 약제처리직후 작물체중 잔류량은 포도나, 복숭아 등의 과실류에서보다 높으나, 엽채류의 경우 약제처리 후에도 작물의 생장이 급격히 이루어짐으로서 과실류에서 보다 짧은 반감기를 나타내고 있다.

Table 6. 회귀식을 이용한 작물의 재배기간 중 약제별 반감기 (표준량)

대상작물	대상약제	회귀식	r ²	반감기 (DT ₅₀)
들깨잎	Bifenthrin	R=1.7474e ^{-0.3090t}	0.9242	2.24
	Procymidone	R=4.5316e ^{-0.2607t}	0.8810	2.65
	Carbendazim	R=161.02e ^{-0.1526t}	0.9219	4.5
	Imidacloprid	R=16.162e ^{-0.2732t}	0.915	2.5
상추	Imidacloprid	R=4.81e ^{-0.348T}	0.983**	2.0
	Benomyl	R=44.67e ^{-0.251T}	0.984**	2.8
	Chlorpyrifos	R=17.46e ^{-0.565T}	0.976**	1.2
	Procymidone	R=64.92e ^{-0.527T}	0.974**	1.3
딸기	Tolclofos-m	R=3.6771e ^{-0.3464T}	0.9726	2.0
	Triflumizole	R=0.4649e ^{-0.247T}	0.9549	2.8
	Folpet	R=5.4267e ^{-0.2227T}	0.9606	3.1
	Procymidone	R=3.095e ^{-0.1645T}	0.9420	4.2
포도	Procymidone	R=-0.0037e ^{-0.0957t}	0.8038	7.23
	Chlorothalonil	R=-0.3857e ^{-0.1811t}	0.9111	3.82
	Fenitrothion	R=0.4908e ^{-0.1458t}	0.98	4.8
	Iprodion	R=0.2796e ^{-0.026t}	0.6901	26.7
사과	Methidathion	R=1.073e ^{-0.0431T}	0.870*	16.1
	Phosphamidon	R=1.225e ^{-0.0568T}	0.891**	12.2
	Chlorpyrifos	R=1.789e ^{-0.0802T}	0.912**	9.3
	Chlorothalonil	R=3.044e ^{-0.0229T}	0.923**	32.2
토마토	Dichlofluanid	R=11.553e ^{-0.3149T}	0.9445	2.2
	Iprodione	R=2.2182e ^{-0.2107T}	0.9344	3.3
	Chlorothalonil	R=8.228e ^{-0.0811T}	0.8075	8.5
	Procymidone	R=4.4214e ^{-0.0597T}	0.7861	11.6
복숭아	Procymidone	R=1.2403e ^{-0.1875t}	0.8523	3.07
	Chlorpyrifos	R=0.1989e ^{-0.0960t}	0.9407	7.22
	Cypermethrin	R=-0.5623e ^{-0.0666t}	0.9316	10.41
	Chlorothalonil	R=7.8650e ^{-0.1091t}	0.8712	6.4
	Iprodion	R=5.5709e ^{-0.0915t}	0.9262	7.6
시금치	Metalaxyl	R=187.98e ^{-0.4931T}	0.979**	1.4
	Spinosad	R=1.98e ^{-0.342T}	0.987**	2.1
	Chlorpyrifos	R=0.92e ^{-0.044T}	0.942**	14.0
	Dimethomorph	R=15.71e ^{-0.118T}	0.964**	4.7
고추	Bitertanol	열매 R=11.553e ^{-0.3149T} 잎 R=1.0786e ^{-0.1159T}	0.9445	2.2
	Tebuconazole	열매 R=2.0096e ^{-0.133T} 잎 R=53.767e ^{-0.0416T}	0.9496	5.2
	Cypermethrin	열매 R=0.4646e ^{-0.2464T} 잎 R=3.6505e ^{-0.0735T}	0.8916	2.8
	Procymidone	열매 R=2.6078e ^{-0.0941T} 잎 R=123.13e ^{-0.0431T}	0.9739	7.4
				0.9402

Table 7. 회귀식을 이용한 작물의 재배기간 중 약제별 반감기 (배량)

대상작물	대상약제	회귀식	r ²	반감기 (DT ₅₀)	
들깨잎	Bifenthrin	R=1.9002e ^{-0.1433t}	0.8999	4.83	
	Procymidone	R=4.9666e ^{-0.1572t}	0.8848	4.4	
	Carbendazim	R=172.26e ^{-0.1327t}	0.8719	5.2	
	Imidacloprid	R=15.382e ^{-0.2872t}	0.952	3.0	
상추	Imidacloprid	R=10.25e ^{-0.330T}	0.994 ^{**}	2.1	
	Benomyl	R=90.36e ^{-0.244T}	0.990 ^{**}	2.9	
	Chlorpyrifos	R=29.61e ^{-0.456T}	0.948 ^{**}	1.5	
	Procymidone	R=73.21e ^{-0.271T}	0.903 ^{**}	2.6	
딸기	Tolclofos-m	R=5.4146e ^{-0.2968T}	0.9503	2.3	
	Triflumizole	R=0.7039e ^{-0.2482T}	0.9483	2.8	
	Folpet	R=27.309e ^{-0.2223T}	0.9006	3.1	
	Procymidone	R=14.4e ^{-0.1964T}	0.8484	3.5	
포도	Procymidone	R=-0.4236e ^{-0.0456t}	0.8687 ^{**}	15.18	
	Chlorothalonil	R=0.1366e ^{-0.1478t}	0.9677 ^{**}	4.68	
	Fenitrothion	R=0.9828e ^{-0.1406t}	0.98	4.9	
	Iprodion	R=0.4748e ^{-0.0219t}	0.6529	31.6	
토마토	Dichlofluanid	R=12.442e ^{-0.2T}	0.8709	3.5	
	Iprodione	R=2.616e ^{-0.1294T}	0.8009	5.4	
	Chlorothalonil	R=15.384e ^{-0.0951T}	0.9104	7.3	
	Procymidone	R=7.3077e ^{-0.0836T}	0.9368	8.3	
복숭아	Procymidone	R=2.2757e ^{-0.0912t}	0.8635	3.36	
	Chlorpyrifos	R=0.8915e ^{-0.1193t}	0.9115	5.81	
	Cypermethrin	R=-0.3152e ^{-0.0483t}	0.9542	14.35	
	Chlorothalonil	R=14.9104e ^{-0.1420t}	0.8353	4.9	
	Iprodion	R=10.7720e ^{-0.0994t}	0.8300	7.0	
시금치	Metalaxyl	R=368.15e ^{-0.420T}	0.989 ^{**}	1.7	
	Spinosad	R=3.77e ^{-0.244T}	0.973 ^{**}	2.1	
	Chlorpyrifos	R=1.22e ^{-0.057T}	0.863 ^{**}	9.6	
	Dimethomorph	R=24.79e ^{-0.102T}	0.966 ^{**}	5.7	
고추	Bitertanol	열매	R=12.442e ^{-0.2T}	0.8709	3.5
		잎	R=2.0643e ^{-0.1338T}	0.9521	5.2
	Tebuconazole	열매	R=4.0756e ^{-0.1494T}	0.9659	4.6
		잎	R=80.423e ^{-0.0133T}	0.9627	20.8
	Cypermethrin	열매	R=0.738 e ^{-0.1966T}	0.916	3.6
		잎	R=4.8443e ^{-0.074T}	0.9184	9.4
	Procymidone	열매	R=5.3549e ^{-0.1008T}	0.9782	6.9
		잎	R=153.42e ^{-0.0252T}	0.9588	27.5

Table 8. 회귀식을 이용한 작물의 저장기간(4℃) 중 약제별 반감기

대상작물	대상약제	회귀식	r ²	반감기 (DT ₅₀)	
들깨잎	Bifenthrin	$R=1.3875e^{-0.0655t}$	0.7963	10.57	
	Procymidone	$R=4.3803e^{-0.0566t}$	0.9440	12.23	
	Carbendazim	변화없음	-	-	
	Imidacloprid	변화없음	-	-	
상추	Imidacloprid	변화없음	-	-	
	Benomyl	변화없음	-	-	
	Chlorpyrifos	$R=1.3526e^{-0.0542T}$	0.821*	12.4	
딸기	Procymidone	$R=10.537e^{-0.0394T}$	0.830*	17.6	
	Tolclofos-m	$R=3.6105e^{-0.0586T}$	0.9701	11.8	
	Triflumizole	$R=0.4815e^{-0.0429T}$	0.9319	16.2	
	Folpet	$R=4.0842e^{-0.0624T}$	0.4341	11.1	
포도	Procymidone	$R=2.8097e^{-0.0355T}$	0.5187	19.5	
	Procymidone	$R=-0.6669e^{-0.3148t}$	0.9270	2.20	
	Chlorothalonil	$R=-0.5358e^{-0.1506t}$	0.9641	4.6	
	Fenitrothion	변화없음	-	-	
사과	Iprodion	변화없음	-	-	
	Methidathion	$R=0.525e^{-0.0187T}$	0.930**	37.1	
	Phosphamidon	$R=0.657e^{-0.0040T}$	0.842*	173.3	
	Chlorpyrifos	$R=1.301e^{-0.0060T}$	0.749*	120.7	
토마토	Chlorothalonil	$R=2.643e^{-0.0051T}$	0.787*	182.8	
	Dichlofluanid	$R=2.2064e^{-0.0188T}$	0.8180	36.9	
	Iprodione	$R=0.8026e^{-0.0175T}$	0.7748	39.6	
	Chlorothalonil	$R=5.8177e^{-0.0082T}$	0.8409	84.5	
복숭아	Procymidone	$R=3.013e^{-0.0238T}$	0.5485	29.1	
	Procymidone	$R=1.8560e^{-0.0432t}$	0.9964	16.5	
	Chlorpyrifos	$R=0.3843e^{-0.0486t}$	0.9831	14.26	
	Cypermethrin	$R=-0.5636e^{-0.0530t}$	0.9593	13.07	
시금치	Chlorothalonil	$R=9.321e^{-0.09967t}$	0.9747	7.0	
	Iprodion	변화없음	-	-	
	Metalaxyl	$R=39.039e^{-0.3013T}$	0.971**	2.3	
	Spinosad	$R=0.2823e^{-0.0106T}$	0.515	65.4	
고추	Chlorpyrifos	$R=0.710e^{-0.01959T}$	0.968**	36.8	
	Dimethomorph	$R=3.690e^{-0.05178Tt}$	0.991**	13.5	
	Bitertanol	열매	$R=1.1419e^{-0.0131T}$	0.7562	52.9
		잎	$R=22.446e^{-0.0061T}$	0.9338	113.6
	Tebuconazole	열매	$R=1.5801e^{-0.0137T}$	0.8579	50.6
		잎	$43.122e^{-0.0075T}$	0.8006	92.4
Cypermethrin	열매	$R=0.1906e^{-0.0049T}$	0.6328	141.5	
	잎	$R=3.5978e^{-0.0144T}$	0.9691	48.1	
Procymidone	열매	$R=3.4159e^{-0.0095T}$	0.7476	72.9	
	잎	$R=91.133e^{-0.0051T}$	0.6453	135.9	

Table 9. 회귀식을 이용한 작물의 저장기간(20℃) 중 약제별 반감기

대상작물	대상약제	회귀식	r ²	반감기 (DT ₅₀)	
들깨잎	Bifenthrin	R=1.5139e ^{-0.0844t}	0.8815	8.2	
	Procymidone	R=4.3980e ^{-0.1095t}	0.9306	6.32	
	Carbendazim	변화없음	-	-	
	Imidacloprid	변화없음	-	-	
상추	Imidacloprid	변화없음	-	-	
	Benomyl	변화없음	-	-	
	Chlorpyrifos	R=1.2821e ^{-0.1631T}	0.992**	3.8	
딸기	Procymidone	R=9.3372e ^{-0.0876T}	0.940**	7.2	
	Tolclofos-m	R=2.8114e ^{-0.1084t}	0.9156	6.4	
	Triflumizole	R=0.4722e ^{-0.0922t}	0.9295	7.5	
	Folpet	R=4.6552e ^{-0.1206t}	0.9162	5.7	
포도	Procymidone	R=2.6877e ^{-0.0585t}	0.689	11.8	
	Procymidone	R=-1.1471e ^{-0.2482t}	0.8539	2.79	
	Chlorothalonil	R=-0.5514e ^{-0.1467t}	0.9723	4.72	
	Fenitrothion	R=0.4478e ^{-0.1889t}	0.9780	3.2	
사과	Iprodion	변화없음	-	-	
	Methidathion	R=0.645e ^{-0.0417T}	0.994**	16.6	
	Phosphamidon	R=0.641e ^{-0.0113T}	0.918**	61.3	
	Chlorpyrifos	R=1.350e ^{-0.0250T}	0.880**	35.0	
토마토	Chlorothalonil	R=2.534e ^{-0.0122T}	0.889**	56.3	
	Dichlofluanid	R=1.4937e ^{-0.1318T}	0.8316	5.3	
	Iprodione	R=0.7156e ^{-0.0194T}	0.6672	35.7	
	Chlorothalonil	R=5.6627e ^{-0.0078T}	0.7026	88.9	
복숭아	Procymidone	R=3.3876e ^{-0.0105T}	0.8560	66.0	
	Procymidone	R=1.6623e ^{-0.1520t}	0.9461	4.56	
	Chlorpyrifos	R=0.7841e ^{-0.0680t}	0.8438	10.19	
	Cypermethrin	R=-0.6091e ^{-0.0536t}	0.9351	12.94	
	Chlorothalonil	R=10.23e ^{-0.0710t}	0.8874	9.5	
고추	Iprodion	R=5.455e ^{-1.081t}	0.9500	0.64	
	Bitertanol	열매	R=0.9155e ^{-0.0056T}	0.8812	123.8
		잎	R=22.462e ^{-0.0047T}	0.8539	147.5
	Tebuconazole	열매	R=1.8091e ^{-0.0175T}	0.8173	39.6
		잎	R=45.273e ^{-0.0078T}	0.994	88.9
	Cypermethrin	열매	R=0.1909e ^{-0.0122T}	0.9123	56.8
		잎	R=3.8765e ^{-0.0153T}	0.7980	45.3
	Procymidone	열매	R=2.8365e ^{-0.0191T}	0.8852	36.5
잎		R=95.496e ^{-0.0107T}	0.6765	64.8	

마. 작물의 세척에 의한 잔류농약 감소양상

1) 들깨잎의 세척에 따른 잔류농약의 제거

세척에 의한 깻잎 중 농약의 제거효율은 Figure 63, 64, 65에서 보는 것과 같다. 표준량의 약제를 살포한 시료에서 procymidone은 수돗물에서 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, 세제1/2양, 세제표준량의 순서로 제거 효율이 증가하였다.

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

깻잎 시료를 0.1% 세제, 0.2% 세제 및 tap-water로 세척한 결과 표준량 및 배량 처리 시료 모두 0.1% 세제를 이용하여 세척한 경우 0.2% 세제 및 tap-water로 세척한 것에 비해 carbendaziml 및 imidacloprid의 제거 효율이 다소 높은 것으로 나타났다 ($p < 0.05$).

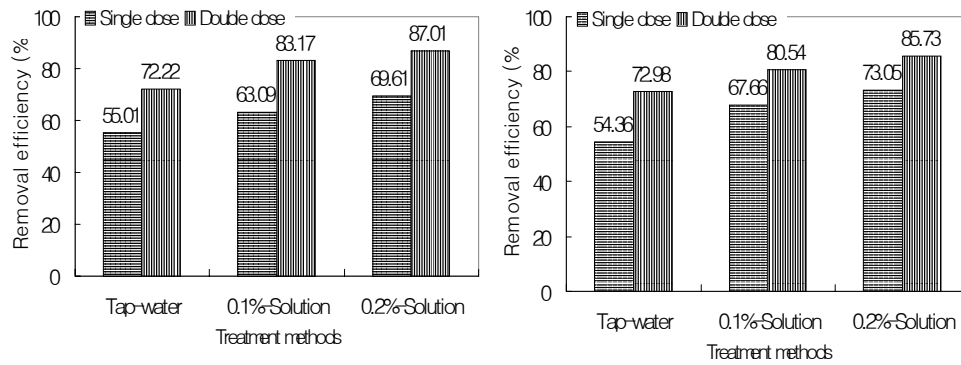


Figure 63. Removal efficiency of Procymidone(left) and Bifenthrin(right) by washing on perilla leaf.

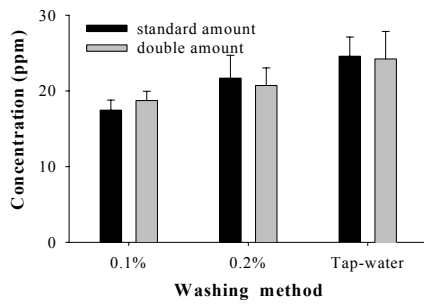


Figure 9 . Carbendazim washing test

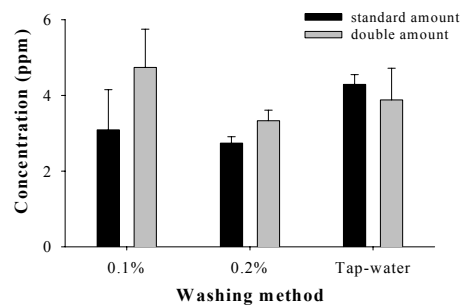


Figure 10. Imidacloprid washing test

2) 상추의 세척에 따른 잔류농약의 제거

약제살포 후 5일 및 10일에 상추시료를 채취하고 증류수 및 세제액으로 세척하여 잔류량 제거율을 조사한 결과는 Table 10과 같다. 증류수와 세제로 세척하였을 경우 세제로 세척하는 것이 제거율이 다소 높게 나타났다. 또한 약제살포 후 10일에 채취한 시료보다 5일에 채취한 시료에서 다소 높은 제거율이 관찰되었다. 세척에 의한 제거율은 13.4~89.9%의 범위였으며 약제별로 상당한 차이를 나타내었는데 이는 화합물 특성의 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

Table 10. Removal of pesticide residues on lettuce by detergent washing.

Pesticide	Application rate	Days after treatment	Dislodgeable residue (%)	
			Distilled water	Detergent**
Imidacloprid	Single	5	16.5	24.7
		10	13.4	19.7
	Double	5	23.7	21.0
		10	17.1	18.3
Benomyl	Single	5	73.2	88.1
		10	72.0	73.9
	Double	5	79.0	89.9
		10	74.2	72.8
Chlorpyrifos	Single	5	44.2	42.0
		10	50.0	80.0
	Double	5	12.5	18.1
		10	18.6	48.8
Procymidone	Single	5	49.2	54.9
		10	42.1	55.3
	Double	5	30.4	57.0
		10	30.8	43.1

*Dislodgeable residue/total residue × 100

**Aqueous solution of sodium dioctylsulfosuccinate (20 mg/L)

3) 딸기의 세척에 따른 잔류농약의 제거

약제살포 5일 경과 딸기시료중 잔류하는 농약의 세척에 의한 제거효과는 전체적으로 수돗물(tap-water)사용시 35.3~87.3%, 세제추천량(0.2%) 사용시 51.4~89.6%, 세제 1/2량(0.1%) 사용시 22.8~88.9%로 나타났다(Table 11). 이러한 세척율은 약제 및 세척방법별 다양하게 나타났으며, 약제별로 folpet > procymidone > tolclofos-m > triflumizole 순서로 제거율이 나타났고, 세척방법에 따른 평균 제거율은 세제 0.2% 사용시 71.2%, tap-water 사용시 59.7% , 세제 0.1%사용시 56.6%로 전체적으로 50% 이상이 제거됨을 알 수 있었다.

Table 11. The removal efficiency of pesticides on strawberry by washing with tap-water and surfactant

Pesticides	Application rate	Removal efficiency(%)		
		Washing solution		
		Tap-water	0.1% surfactant	0.2% surfactant
Tolclofos-m	Single	45.5	56.5	75.1
	Double	55.6	22.8	81.3
Triflumizole	Single	38.4	35.2	55.6
	Double	35.3	30.4	51.4
Folpet	Single	81.6	85.0	89.6
	Double	87.3	88.9	82.5
Procymidone	Single	64.3	62.6	61.4
	Double	69.9	71.6	72.6

4) 포도의 세척에 따른 잔류농약의 제거

포도의 세척에 의한 농약의 제거의 경우 전체적으로 60-90%의 제거효율을 나타내었다. 표준량의 약제를 살포한 시료에서 procymidone은 수돗물에서 60.05%, 세제1/2양(0.1% solution)에서 61.51%, 세제 표준량(0.2% solution)에서 64.42%의 농약의 제거 효율을 나타냈으며 chlorothalonil은 수돗물에서 90.28, 세제1/2양(0.1% solution)에서 84.89%, 세제 표준량(0.2% solution)에서 64.42%의 제거 효율을 나타내었다.

fenitrothion, iprodione의 경우 시료를 0.1% 세제, 0.2% 세제 및 tap-water로 세척한 결과 표준량 처리 시료는 0.2% 세제를 사용한 경우 0.1% 세제 및 tap-water에 비해 제거 효율이 다소 높았으며, 배량 처리 시료는 세제량이 증가함에 따라 제거 효율도 같이 증가하는 것으로 나타났다 ($p < 0.05$).

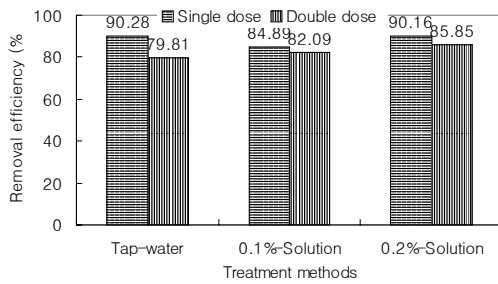


Figure 66. Removal efficiency of Chlorothalonil by washing on grape.

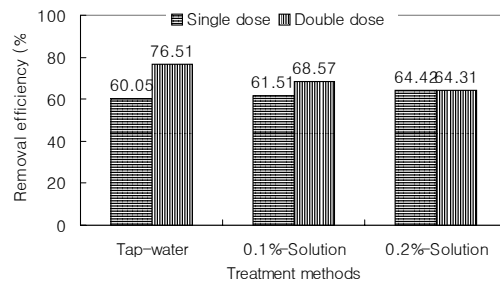


Figure 67. Removal efficiency of Procymidone by washing on grape.

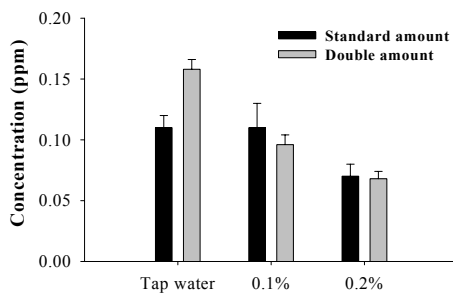


Figure 15. Fenitrothion washing test

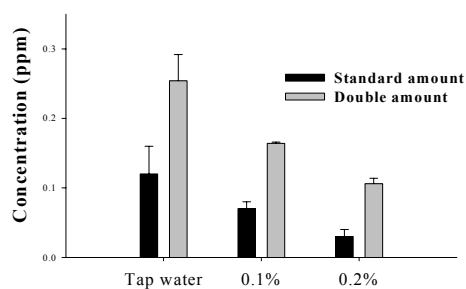


Figure 16. Iprodione washing test

5) 방울토마토의 세척에 따른 잔류농약의 제거

약제살포 5일 경과 방울토마토 시료를 채취하여 세척방법을 달리하여 세척율을 조사하였다. 전체적으로 tap-water사용시 32.2~81.3%, 세제추천량(0.2%) 사용시 57.9~88.3%, 세제1/2량(0.1%) 사용시에는 60.4~89.4%로 나타났으며(Table 12), 약제별로는 chlorothalonil > dichlofluanid> iprodione > procymidone순서로 제거율이 나타났고, 세척방법별로는 세제 0.2%사용시 72.5%, 세제 0.1%사용시 72.4%, tap-water사용시 64.9%가 제거되는 것으로 나타났다(Table 12).

Table 12. The removal efficiency of pesticides on cherrytomato by washing with tap-water and surfactant

Pesticides	Application rate	Removal efficiency(%)		
		Washing solution		
		Tap-water	0.1% surfactant	0.2% surfactant
Dichlofluanid	Single	81.3	88.4	86.7
	Double	74.1	89.4	88.3
Iprodione	Single	66.8	63.0	70.9
	Double	80.3	83.1	77.6
Chlorothalonil	Single	62.8	60.4	65.3
	Double	64.2	63.5	68.3
Procymidone	Single	57.6	74.8	65.2
	Double	32.2	56.3	57.9

6) 복숭아의 세척에 따른 잔류농약의 제거

약제살포 후 5일이 지난 복숭아를 채취하여 수돗물 및 세척액(0.1%, 0.2%)으로 세척하여 잔류량 제거 조사 결과는 Table 13과 같다. 세척에 따른 효과는 12.49 ~ 88.80%로 나타났다. 세척율은 농약성분의 물리화학적 특성이나 적용작물들의 표면적 크기와 굴곡, 표면적의 wax층의 유무와 관련이 있다고 알려져 있다. 이 실험에서는 전체적으로 세제를 사용했을 경우가 수돗물만으로 세척했을 때 보다 농약 제거율이 높게 나타났으나 그 차이의 정도는 약제의 종류에 따라 차이가 있음을 알 수 있다. 최근 연구 결과에서 상추에서 chlorpyrifos의 경우 수돗물에서 31.3%, 세척액에서 47.2% 제거 효과가 있고, 들깻잎에서 procymidone의 경우 수돗물에서 55.01%, 세척액에서 66.36%의 제거 효율이 있다는 연구가 있으나 이것은 약제의 특성과 표면에 잔류하는 초기의 양과 세척방법의 차이에 의해서 비롯된 것으로 판단되어진다.

Table 13에서 보면 procymidone과 chlorpyrifos는 수돗물과 세척액을 사용하였을 경우 잔류농약 제거율이 크게 차이나지 않은 것에 비해 cypermethrin의 경우는 수돗물보다 세척액에서 더 큰 잔류농약 제거율을 보인 것을 알 수 있다. 이것은 procymidone과 chlorpyrifos는 수화제인 반면 cypermethrin은 유제이기 때문으로 사려된다. Deura¹²⁾의 보고에 의하면 cypermethrin과 같은 지용성 농약의 경우에는 야채의 잎 표면에 있는 cuticle wax층에의 농약의 흡착 침투가 일어나기 쉽다고 보고하고 있다. 따라서 세제를 사용하게 되면 세척액의 표면 장력의 저하로 인하여 복숭아 표면에 대한 세척액의 접촉각이 감소되므로 복숭아 표면의 내부까지 세척액이 들어가 부착된 농약을 제거하는 것으로 판단되어진다.

표준량의 약제를 살포한 시료에서 chlorothalonil은 수돗물에 의해 11.4 %가 제거되었고 0.1 % 세제 용액에 의해 32.3 %, 0.2 % 세제 용액에 의해서 82.0 %의 농약 제거 효율을 나타내었다. 배량의 약제를 살포한 시료의 경우 수돗물에 의해 54.4 %, 0.1 % 세제 용액에 의해 80.0 %, 0.2 % 세제 용액에 의해 83.6 %의 농약 제거 효율을 나타내었으며, 세제량이 증가함에 따라 제거 효율도 대체로 증가하는 것으로 관찰되어 세제의 세척 효과를 확인할 수 있었다. iprodione의 경우 표준량의 약제를 살포한 시료에서 수돗물에 의해 88.8 %가 제거되었고 0.1 % 세제 용액에 의해 91.1 %, 0.2 % 세제 용액에 의해서 91.7 %의 농약 제거 효율을 나타내었다. 배량의 약제를 살포한 시료의 경우 수돗물에 의해 94.3 %, 0.1 % 세제 용액에 의해 95.6 %, 0.2 % 세제 용액에 의해 95.8 %의 농약 제거 효율을 나타내었으며, 마찬가지로 세제량이 증가함에

따라 제거 효율도 증가하는 것으로 관찰되어 세제의 세척 효과를 확인할 수 있었다.

Table 13. Removal efficiency of procymidone, chlorpyrifos and cypermethrin by washing on peach

Pesticides	Application amount	Removal efficiency (%)		
		Washing solution		
		Tap-water	0.1% detergent	0.2% detergent
Procymidone	Single dose	61.90	65.72	75.34
	Double dose	82.88	80.78	88.80
Chlorpyrifos	Single dose	22.23	43.50	58.95
	Double dose	27.03	12.49	37.78
Cypermethrin	Single dose	24.00	52.84	59.36
	Double dose	19.62	31.63	48.17

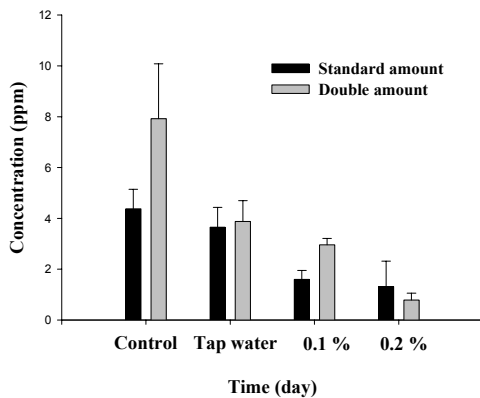


Figure 11. Chlorothalonil washing test

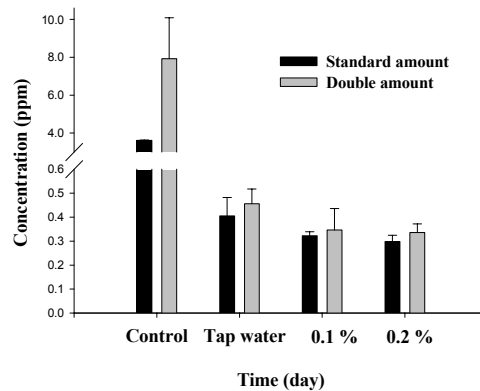


Figure 12. Iprodione washing test

7) 시금치의 세척 및 조리에 따른 잔류농약의 제거

약제살포 후 metalaxyl과 spinosad는 5일에, chlorpyrifos와 dimethomorph는 각각 8일과 14일에 시금치 시료를 채취한 후 조리과정을 모사한 데치기 실험을 수행한 결과는 Figure 72 및 73과 같다. 시금치를 세척 및 데치기를 동시에 수행한 후 최종 잔류량을 조사한 결과 metalaxyl, spinosad, chlorpyrifos 및 dimethomorph는 각각 초기농도의 27.4%, 50%, 62.7% 및 11.7%만이 잔존하였다. 데치기 과정만에 의한 제거율은 metalaxyl, chlorpyrifos 및 dimethomorph의 경우 각각 45.1%, 34.6%, 45.2%로 조사되었으나, spinosad의 경우에는 데치기를 통하여 전혀 제거되지 않았다.

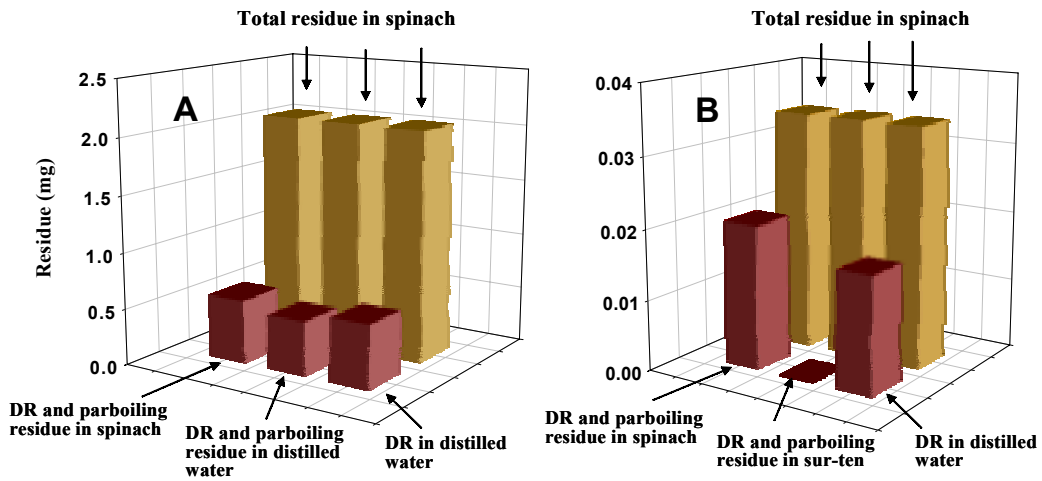


Figure 72. Removal of pesticide residues by washing and parboiling. A, metalaxyl; B, spinosad.

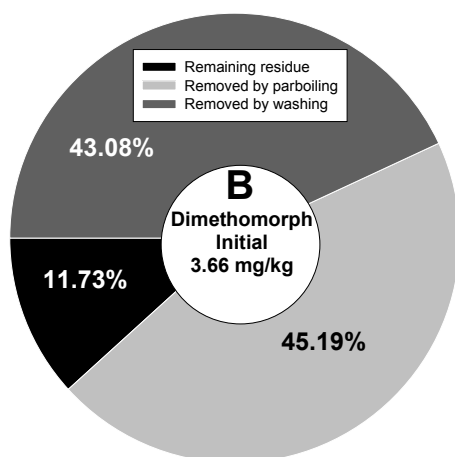
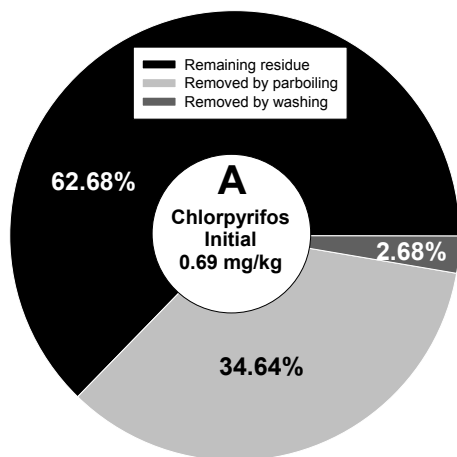


Figure 73. Removal of pesticide residues by washing and parboiling. A, chlorpyrifos; B, dimethomorph.

8) 고추의 세척에 따른 잔류농약의 제거

고추의 열매부분에 대하여 약제살포 7일 경과시료를 채취하여 세척방법을 달리하여 분석한 결과는 Table 14와 같다. 전체적으로 tap-water사용시 33.5~72.4%, 세제0.2% 사용시 40.2~73.2%, 세제 0.1%사용시 18.6~69.7%로 약제 및 세척방법별로 다양하게 나타났으며, 고추중 잔류농약의 세척에 의한 제거율은 약제별로 bitertanol > tebuconazole > procymidone > cypermethrin의 순서로 제거율이 높게 나타났고, 세척방법별로는 평균제거율은 세제 0.2% 사용시 59.8%, tap-water 사용시 56.5%, 세제 0.1% 사용시 55.6%가 제거되는 것으로 나타났다.

Table 14. The removal efficiency of pesticides on pepper fruit by washing with tap-water and surfactant

Pesticides	Application rate	Removal efficiency(%)		
		Washing solution		
		Tap-water	0.1% surfactant	0.2% surfactant
Bitertanol	Single	72.4	68.3	70.9
	Double	55.7	69.7	69.6
Tebuconazole	Single	65.6	64.7	73.2
	Double	56.8	67.3	65.4
Cypermethrin	Single	33.5	32.6	47.3
	Double	46.8	18.6	40.2
Procymidone	Single	56.5	58.8	44.6
	Double	64.7	64.5	66.8

고추의 잎부분에 대하여 약제살포 7일 경과시료를 채취하여 세척방법을 달리하여 분석한 결과는 Table 15와 같다. 전체적으로 tap-water사용시 37.2~67.6%, 세제0.2% 사용시 40.3~82.4%, 세제 0.1%사용시 46.9~78.8%로 약제 및 세척방법별로 다양하게 나타났으며, 고추잎에서 잔류농약의 세척에 의한 제거율은 약제별로 tebuconazole > procymidone > bitertanol > cypermethrin의 순서로 제거율이 높게 나타났고, 세척방

법별로는 평균제거율은 세제 0.1% 사용시 72.1%, 세제 0.2% 사용시 68.2%, tap-water 사용시 54.2%가 제거되는 것으로 나타났다.

Table 15. The removal efficiency of pesticides on pepper leaf by washing with tap-water and surfactant

Pesticides	Application rate	Removal efficiency(%)		
		Washing solution		
		Tap-water	0.1% surfactant	0.2% surfactant
Bitertanol	Single	61.2	75.5	80.5
	Double	51.8	74.5	69.8
Tebuconazole	Single	67.6	78.5	82.4
	Double	55.9	75.3	71.1
Cypermethrin	Single	52.6	64.9	45.2
	Double	37.2	46.9	40.3
Procymidone	Single	58.4	82.0	76.7
	Double	48.6	78.8	79.6

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 목표달성도

본 연구의 개발목표는 농산물의 포장에서의 잔류실험과 저장실험을 통해 현재 농약잔류분석이 수행되고 있는 잔류농약검사의 문제점을 보완하여 생산단계 잔류허용기준을 설정하는데 있다. 이를 위해 무엇보다도 중요한 점은 농약을 살포한 후 작물체 내,외에서 분해되는 양상을 정량화 하는데 기준이 되는 작물별 약제별 생물학적 반감기(biological half-life)를 구하는 것이다.

본 연구의 최초 연구 개발 목표는 과제기간동안에 충분히 달성되었다고 판단되어지며 본 연구에서 수행된 내용을 바탕으로 하여 현재 국립농산물품질관리원에서는 24종 농산물, 농약성분 55성분에 대한 132개의 생산단계 잔류농약 허용기준이 설정되어 잔류농약 분석결과치에 대한 적용을 수행하고 있으며, 2002년부터 본 과제의 내용을 기초로하여 자체적으로 생산단계 잔류농약허용기준 설정시험을 수행하고 있는 상황이다. 이처럼 본 과제는 실제로 2002년부터 활용에 이어져 많은 도움을 주고 있으며, 실험이 완료된 결과치를 추후 농림부에 생산단계 잔류농약 허용기준 설정의 고시에 반영하도록 할 예정이다.

2. 관련분야에의 기여도

관련분야에 대한 기여로는 본과제에서 수행된 내용을 기초 자료로 하여 현재 국립농산물 품질관리원에서 시행되고있는 출하전 농산물 검사에 적용 될 예정이며 본 연구결과로 각 학회 및 학술대회에 투고 및 발표하였으며 그 내용은 다음과 같다.

- 논문

1. 김영숙, 박주황, 박종우, 이영득, 이규승, 김장익 (2002) 상추의 생산단계별 Chlorpyrifos 및 Procymidone의 잔류허용기준 설정, 한국환경농학회지, 21(2), 149-155.
2. 최규일, 성기용, 정태균, 이주환, 허장현, 고광용, 이규승 (2002) 방울토마토중 Dichlofluanid 및 Iprodione의 생산단계별 잔류농약 경시변화, 한국환경농학회지, 21(4), p231-236
3. 김영숙, 박주황, 박종우, 이영득, 이규승, 김장익 (2003) Chlorpyrifos와 Chlorothalonil의 사과생산단계별 잔류특성, 한국환경농학회지, 22(2), 130-136.
4. 고광용, 이용재, 원동준, 박혜진, 이규승 (2003) 들깻잎의 재배 및 저장기간중 Procymidine 및 Bifenthrin의 잔류량 변화, 한국환경농학회지, 22(1), 47-52

- 학술발표

1. Young Deuk Lee, Jang Eok Kim, Chan Hyeok Kwon, and Jin Surk Choi (2003) Foliar dissipation of metalaxyl and spinosad applied on spinach growing in a greenhouse, 한국환경농학회 2002년 학술발표회 초록집, p. 194.
2. Ju Hwang Park, Kyoung Hwan Lee, Young Deuk Lee, and Jang Eok Kim (2003) Persistence kinetics and removal efficiencies of two pesticides in spinach by washing and blanching, 한국환경농학회 2003년 학술발표회 초록집, p. 201-202.
3. Young Deuk Lee, Jang Eok Kim, Chan Hyeok Kwon, and Kyu Seung Lee (2002) Foliar dissipation of benomyl and imidacloprid applied on lettuce growing in a greenhouse, Proceedings in 10th IUPAC International Congress on the Chemistry of Crop Protection 2002, p. 265, Basel, Switzerland.

4. Ju Hwang Park, Young Sook Kim, Young Deuk Lee, and Jang Eok Kim (2002) Persistence kinetics of two pesticides for prediction of terminal residues in apples, Proceedings in 10th IUPAC International Congress on the Chemistry of Crop Protection 2002, p. 267, Basel, Switzerland.
5. 이영득, 권찬혁, 박청진, 김장억, 이규승 (2002) 포장상태와 저장조건하에서 사과 중 살충제 Methidathion 및 Phosphamidon의 잔류특성, 한국환경농학회 2002년 학술발표회 초록집, p. 131-132.
6. Young Deuk Lee, Chan Hyeok Kwon, Jang Eok Kim, and Kyu Seung Lee (2001) Persistence and terminal residues of benomyl and imidacloprid in/on lettuce leaves growing in the greenhouse, 한국환경농학회 2002년 학술발표회 초록집, p. 153.
7. 이영득, 김장억, 권찬혁, 박청진, 이규승 (2002) 살충제 Methidathion 및 Phosphamidon의 사과 중 생산단계 잔류허용기준 설정, 한국농약과학회 2002년 춘계 학술발표회 초록집, p. 81.
8. Jang Eok Kim, Ju Hwang Park, Young Sook Kim, and Young Deuk Lee (2002) Persistence kinetics of two pesticides for prediction of the terminal residue in apple, 한국농화학회 2002년 춘계학술대회 초록집, p. 129.
9. Young Deuk Lee, Chan Hyeok Kwon, Jang Eok Kim, Young Sook Kim, and Kyu Seung Lee (2001) Persistence and dislodgeable residues of four pesticides in lettuce leaves under greenhouse condition, 한국농약과학회 2001년 추계학술발표회 초록집, p. 70.
10. Young Deuk Lee, Jang Eok Kim, Chan Hyeok Kwon, and Kyu Seung Lee (2001) Foliar dissipation of benomyl and imidacloprid applied on lettuce growing in the greenhouse, 한국농화학회 2001년 추계학술대회 초록집, p. 114.
11. 박주황, 김영숙, 이영득, 김장억, 이규승 (2001) 시설재배 상추 중의 Chlorpyrifos와 Procymidone의 생산단계별 반감기, 한국농화학회 2001년 추계학술대회 초록집, p. 113.
12. 최규일, 성기용, 이주환, 허장현 (2001) 딸기중 잔류농약의 생산단계별 반감기 조사, 한국농약과학회 2001년 추계학술발표회 초록집

13. 최규일, 정승성, 성기용, 이주환, 허장현 (2002) Dissipation of Tolclofos-m and Triflumizole in strawberry during the greenhouse condition and storage condition, 한국환경농학회 2002년 학술발표회 초록집, p155
14. 최규일, 이주환, 김성문, 허장현, 성기용 (2002) 방울토마토중 Dichlofluanid 및 Iprodione의 생산단계별 반감기 조사, 한국농약과학회 2002년 추계학술발표회 초록집, p83
15. 최규일, 배혜리, 정몽희, 이주환, 허장현, 성기용 (2003) 방울토마토의 재배 및 저장단계중 chlorothalonil과 procymidone의 잔류분해양상, 한국농화학회 2003년 춘계학술발표회 초록집, p241
16. 성기용, 최규일, 이준현, 정몽희, 허장현 (2003) Bitertanol and Tebuconazole residues on greenpepper(leaves), 한국환경농학회 2003년 학술발표회 초록집, p167-168
17. 고광용, 이규승 (2001) Residual Pattern of Procymidone and Bifenthrin in Sesame Leaf during Cultivating and Stroage Period, 한국환경농학회 2001년 창립 20주년기념 학술발표회 초록집
18. 고광용, 이규승, 이영득, 김장익, 허장현, 성기용 (2002) Residual pattern of procymidone in perilla leaf, grape, strawberry, and lettuce during the period of cultivation and storage, 한국 농화학회 2002년 춘계학술대회 초록집
19. 고광용, 이용재, 이규승 (2002) Residual pattern of procymidone and chlorothalonil in grape during the period of cultivation and storage, 한국농화학회 2002년 춘계학술대회 초록집
20. 이용재, 고광용, 이규승 (2003) Residual Pattern of Procymidone, Cypermethrin and Chlorothalonil in Petch During Cultivating and Storage Period, 한국환경농학회 2003년 하계학술대회 초록집
21. 문준관, 박희원, 이규승, 김정한 (2003) 포도 중 살충제 Fenitrothion의 잔류 특성 한국환경농학회 2003년 하계학술대회 초록집

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1. 활용 분야

- 1) 생산단계 농약잔류허용기준 설정을 위한 기초 자료 제공
- 2) 생산단계 농약잔류허용기준 미설정 작물 및 농약에 대한 참고자료 제공
- 3) 생산단계 농약잔류허용기준 모델 제시

2. 현장 적용

- 1) MRL상회 농작물의 조치 기준제시
- 2) 농민의 농약사용의 체계적이고 정밀한 교육
- 3) 작물의 출하 이후의 농약잔류량 변화를 통한 안전농산물 공급

본 연구에서 시행된 각 작물별 대상농약들에 대한 농약의 생산단계 잔류농약 허용기준의 설정에 대한 연구결과를 통하여 작물별 농약의 biological half-life를 구명하고, 아울러 작물별 유통과정중의 잔류량 변화 추이를 파악하여 생산단계 농약잔류허용기준 모델을 설정할 수 있을 것이다.

이를 통한 출하 전 농산물에 대한 안전성 확보 후 출하기간의 산출이 가능하며, 허용기준을 초과한 농산물에 대한 출하연기, 용도전환 및 폐기 등을 통한 생산자에 피해방지를 최소화함과 아울러 소비자에게는 안전성이 확보된 농산물을 공급하여 우리 농산물에 대한 신뢰감과 외국농산물과의 경쟁에서 우위에 점할 수 있는 토대를 마련할 수 있는 기초자료로 활용할 수 있다. 이미 본 연구에서 수행된 내용을 바탕으로 하여 현재 국립농산물품질관리원에서는 2002년부터 본 과제의 내용을 기초로 하여 자체적으로 생산단계 잔류농약허용기준 설정시험을 수행하고 있으며 실험이 완료된 결과치를 추후 농림부에 생산단계 잔류농약 허용기준설정의 고시에 반영하도록 할 예정이다.

제 6 장 참고문헌

1. 박창규외 17인 (1993) “ 농약의 생화학과 사용법” 신일상사
2. 농약공업협회 (1999, 2000, 2001, 2002) 농약사용지침서
3. 농수산물품질관리법(법률 제5667호) 제12조
4. 이서래 (1995) 한국식품 중 잔류농약의 위해평가 및 제거연구, 한국과학재단 핵심 연구 최종보고서 p1-46
5. 이미경, 이서래 (1997) 국내 식품 중 유기인계 잔류농약의 위해성 평가, 한국식품과학회지, 29(2), p240-248
6. 박주성, 강희곤, 오준세, 이규희, 성창근, 김성애, 오만진 (2000) 처리방법별 농산물 중의 잔류농약 제거에 관한 연구, 충남대 환경연구 제18권, p55-69
7. 김순희, 정규철 (1991) 사과중 diazinon, fenitrothion, EPN의 잔류량과 저장, 박피 및 세척에 의한 잔류농약 제거에 관한 연구, 대한위생학회지, 6(2), p89-108
8. Yoon, C. H., Park, W. C., Kim, J. E., and Kim, C. H. (1997) Removal efficiency of pesticide residues on apples by ultrasonic cleaner, Kor. J. Environ, Agri. 16(3), p255-258.
9. 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, Kor. J. Environ. Agri. 21(2), p149-155.
10. Lee, H. K., Kim, Y. K. and Park, Y. S. (1998) A monitoring survey on pesticide residues in strawberries and cucumbers from plastic film house, Kor. J. Food Hygiene. 3(4), p193-202.
11. Choi, K. I., Seong, K. Y., Jeong, T. G., Lee, J. H., Hur, J. H., Ko, K. Y. and Lee, K. S. (2002) Dissipation and removal rate of dichlofluanid and iprodione residues on greenhouse cherry tomato, Kor. J. Environ. Agri. 21(4), p231-236.
12. 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. Agri. 22(1), p47-52.
13. Kim, Y. S., Park, J. H., Park, J. W., Lee, Y. D., Lee, K. S. and Kim, J. E. (2003) Residue levels of chlorpyrifos and chlorothalonil in apples at harvest, Kor. J.

Environ. Agri. 22(2), p130-136.

14. Antonious, G. F., Byers, M. E. and Snyder, J. C. (1998) Residues and fate of endosulfan on field-grown pepper and tomato, Pestic. Sci. 54, p61-67.

15. Papadopoulou-Mourkidou, E., Kotopoulou, A., Papadopoulos, G. and Hatziphanis, C. (1995) Dissipation of cyproconazole and quinalphos on/in grapes, Pesti. Sci. 45, p111-116.

16. Ripley, B. D., Ritcey, G. M., Harris, C. R., Denomme, M. A. and Brown, P. D. (2001) Pyrethroid insecticide residues on vegetable crops, Pest Manag. Sci. 57, p683-687.

17. Lalah, J. O. and Wandiga, S. O. (1996) The persistence and fate of malathion residues in stored beans(*Phaseolus vulgaris*) and maize(*Zea mays*), Pesti. Sci. 46 p215-220.

18. Aplada-Sarlis, P., Liapis, K. S. and Miliadis, G. E. (1994) Study of procymidone and propargite residue levels resulting from application to greenhouse tomatoes, J. Agric. Food Chem. 42(7), p1575-1577.

19. George F Antonious. (2001) Persistence and performance of esfenvalerate residues on broccoli, Pest Manag. Sci. 58, p85-91.

20. Bromilow, R. H., Evans, A. A. and Nicholls, P. H (1999) Factors affecting degradation rates of five triazole fungicides in two soil types: 2. Field studies, Pesti. Sci. 55, p1135-1142.

21. Schenck, F. J. and King, V. H. (2000) Determination of organochlorine and organophosphorus pesticide residues in low moisture, nonfatty products using a solid phase extraction cleanup and gas chromatography, J. Environ. Sci. Health, B35(1), p1-12.

22. John A. Casanova. (1996) Use of solid-phase extraction disks for analysis of moderately polar and nonpolar pesticides in high-moisture foods, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 79(4), p936-940.

23. 식품공전 (2000) 식품의약품 안정청

24. 조재영 (1984) 환경농학의 의의와 영역, 한국환경농학회, v3 p79-84

25. 이시백 (1984) 인구증가와 환경보전의 위기, 환경보존협회보, v6 p1-3

26. 김태형 (1999) 콩나물 재배과정 중 Benzimidazole계 살균제의 사용과 그 위해성

평가, 충남대학교 석사학위 논문

27. 2001농산물 안전성조사 추진계획 (2001) 국립농산물 품질관리원, p29-46
28. 2000농산물 안전성조사 추진계획 (2000) 국립농산물 품질관리원
29. 식품의 기준 및 규격중개정 (2001) 식품의약품 안전청
30. 국내 농산물 중 잔류 허용기준, 보건복지부, (1998)
31. 농약 잔류성 시험법 (1992) 농촌진흥청 농약연구소
32. Jose C. (2000) Residue Level, Decline Curves, and Plantation Distribution of Procymidone in Green Beans Grown in Greenhouse, J. of Agric. Food Chem. v48 p2991-2994
33. Cabras P. (2000) Pesticide Residues in Grapes, Wine, and Their Processing products, J. of Agric. Food Chem. v48 p967-973
34. Cabras P. (1998) Pesticide Residues in Raisin Processing, J. of Agric. Food Chem. v46 p2309-2311
35. The pesticide manual 12th edition (1999) British crop protection council
36. Krol, W. J.,(2000) Reduction of Pesticide Residues on Produce by rinsing, J. of Agric. Food Chem. v48 p4666-4670
37. Cabras P. (1997) Residues of Some pesticides in Fresh and Dried Apricots, J. of Agric. Food Chem. v45 p3221-3222
38. 유주현 (2000) 농약의 새로운 엽면 침투율 측정법 개발과 엽면 침투성 증진에 관한 연구, 서울대학교 박사학위논문
39. Goto, S and Kato, S. (1987) 残留農薬分析法
40. 이강봉외 (1990) Chlorothalonil의 참깨 및 토양중 잔류소장에 관한 연구, 한국환경농학회, v9, p15-22
41. Pesticide analytical manual volume 1 (1995) U.S. F.D.A.
42. 農薬の 残留分析法 (1995) 農薬 残留分析法 研究會
43. 농산물의 농약잔류성 조사와 안전성 연구 (2001) 충남 보건환경연구원
44. Cabras P. (2000) Distribution of Folpet on the Grape Surface after Treatment, J. of Agric. Food Chem. v48 p915-916
45. 이규승 (1997) 농업생태계에 대한 잔류농약의 영향 평가, 한국환경농학회, v16 p80-93
46. 송낙수 (1999) 채소류에 살포된 유기인제 농약 잔류성분의 경시적 변화, 환경연구,

충남대학교 환경문제연구소 v17 p69-84

47. 한선영 (1999) 조리방법에 따른 농산물중의 잔류농약 제거 효과, 환경연구, 충남대학교 환경문제연구소 v 17 p1-14

48. Brouwer. D. H., Half-Lives of Pesticides on Greenhouse Crops (1997) Bulletin of Environmental Contamination Toxicology, v58 p976-984

49. Soleas, G. J., Yan, J., Hom, K. and Goldberg, D.M. (2000) Multiresidue analysis of seventeen pesticide in wine by gas chromatography with mass-selective detection, J. of Chromatography A, 882, p.205-212

50. Kim, S. H. and Chung, K. C. (1991) Studies on the residues of diazinon, fenitrothion, and EPN in apple and removal of pesticide residues by storing, peeling and washing, J. Korean. sanitation. 6(2), p.89-108

51. Shim, A. R, choi, E. H, Lee, S. R (1984) Removal of malathion residues from fruits and vegetable by washing processes

52. Deura, H. (1997) J. Food Hyg. Soc. Japan, 13, 68

53. Han, S. H. and Jo, H, B. (1999) Effect of storage temperature, washing, and cooking on postharvest-treated pesticide residues in polished rice, Kor. J. Food Hyg, Safety 14(1), p.9-16

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.