

Research Article

Open Access

엇갈이배추 재배기간 중 살균제 Amisulbrom의 생산단계 잔류허용기준 설정

안경근¹, 김경하¹, 김기쁨¹, 김민지¹, 홍승범¹, 황영선^{1,2}, 권찬혁³, 손영욱³, 이영득⁴, 정명근^{1*}

¹강원대학교 생약자원개발학과, ²텍사스주립대학교 생물학과, ³식품의약품안전처 식품기준과, ⁴대구대학교 생명환경학부

Establishment of Pre-Harvest Residue Limit(PHRL) of the Fungicide Amisulbrom during Cultivation of Winter-Grown Cabbage

Kyung-Geun Ahn¹, Gyeong-Ha Kim¹, Gi-Ppeum Kim¹, Min-Ji Kim¹, Seung-Beom Hong¹, Young-Sun Hwang^{1,2}, Chan-Hyeok Kwon³, Young Wook Son³, Young Deuk Lee⁴ and Myoung-Gun Choung^{1*} (Department of Herbal Medicine Resource, Kangwon National University, Samcheok, 245-711, Korea, ²Department of Biology, University of Texas-Arlington, Arlington, TX 76019, USA, ³Food Standard Division, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, 363-700, Korea, ⁴Division of Life and Environmental Science, Daegu University, Gyeongsan, 712-714, Korea)

Received: 2 December 2014 / Revised: 27 May 2015 / Accepted: 22 June 2015

Copyright © 2015 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract

BACKGROUND: Supervised residue trials were conducted to establish pre-harvest residue limit(PHRL), a criterion to ensure the safety of the pesticide residue in the crop harvest, of amisulbrom for winter-grown cabbage in two fields. Following to application of amisulbrom on the crop, time-course study was carried out to obtain the amisulbrom dissipation of statistical significance which enabled to calculate the predicted values of PHRL.

METHOD AND RESULTS: During cultivation under greenhouse condition, samples of winter-grown cabbage were collected at 0, 1, 3, 5, 7 and 10 days after amisulbrom application, and subjected to residue analysis. Analytical method was validated by recoveries ranging 93.7~100.0% as well as limit of quantitation(LOQ) of 0.04 mg/kg. Amisulbrom residues in winter-grown cabbage gradually decreased as time elapsed. The dissipation rate of the

residue would be affected by intrinsic degradation along with dilution by the cabbage growth. The decay pattern was well fitted by the simple first-order kinetics.

CONCLUSION: Biological half-lives of amisulbrom in winter-grown cabbage ranged 3.7~4.1 days in two field conditions. Based on the regression of amisulbrom dissipation, PHRLs of amisulbrom in winter-grown cabbage were recommended as 8.86~9.47 and 4.21~4.35 mg/kg for 10 and 5 days before harvest, respectively.

Key words: Amisulbrom, Biological half-life, Pre-harvest residue limit(PHRL), Winter-grown cabbage

서론

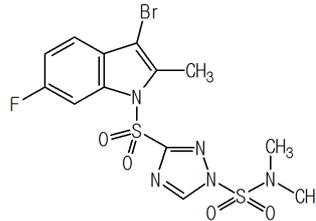
농약은 현대농업에서 필수 불가결한 존재로써 생산량 증가, 품질 향상 및 노동력 절감에 큰 공헌을 하고 있다. 그러나 농약은 생물의 생리작용을 저해하는 작용을 나타내므로 근본적으로 독성을 가지며, 작물에 살포된 후 농약의 특성이나 환경조건에 따라 그 정도는 상이하나 필연적으로 수확물에 잔류하게 된다. 따라서 농약이 잔류하는 농작물 혹은 식품을 섭취

*Corresponding author: Myoung-Gun Choung
Phone: +82-33-540-3321; Fax: +82-33-540-3329;
E-mail: cmg7004@kangwon.ac.kr

Table 1. Physicochemical properties of amisulbrom(MacBean, 2012)

Common name	Amisulbrom	
IUPAC name	3-(3-bromo-6-fluoro-2-methylindol-1-ylsulfonyl)- <i>N,N</i> -dimethyl-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-sulfonamide	
Physical chemistry	Molecular weight : 466.3	Molecular formular : C ₁₃ H ₁₃ BrFN ₅ O ₄ S ₂
	Melting point : 128.6~130°C	Log P _{ow} : 4.4
	Water solubility : 0.11 mg/L(20°C)	Vapor pressure : 1.8×10 ⁻⁵ mPa(25°C)

Chemical structure



취할 경우 건강에 대한 위해 요인으로 작용할 가능성이 상존하므로, 국제적 수준에서는 물론 국가차원에서 농산물의 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limit; MRL)을 설정하여 관리, 감독하고 있다(Lee *et al.*, 2008).

농약잔류허용기준(MRL)은 수확 후 출하되는 농산물 및 식품에 잔류가 허용되는 최대 농약잔류농도로 정의되는데, 국내에서는 2014년 12월 기준 440종의 농약에 대해 농산물의 농약잔류허용기준이 설정되어 있으며, 특히 엇갈이배추에서는 건조된 것을 포함하여 99종의 농약에 대해 잔류허용기준이 설정되어 있다(Ministry of Food and Drug Safety, 2014).

농산물의 농약잔류검사는 주로 수확 후 또는 유통단계에서 이뤄지는데, MRL을 초과한 부적합 농산물에 대해서는 대부분 폐기처분되며, 이런 조치는 농산물 생산, 유통 및 처리 비용을 부담하는 생산자인 농민에게 막대한 손실을 초래하게 된다. 일부 농산물은 수확물의 유통기간이 매우 짧으므로 출하 후 농약 잔류 검사제도로는 분석결과가 산출되는 시점에 이미 유통이 종료되어 시기상 관리 및 제재 조치를 하기가 어렵다. 잔류농약검사가 진행되는 동안 이미 출하된 농산물이 소비자에게 유통될 경우 건강상의 문제를 야기할 수 있기 때문에 농식품 중 잔류농약조사는 국민 보건 상 매우 중요한 사안이다(Ko *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2008).

따라서 농작물의 잔류농약에 대한 안전성 평가는 출하 전에 이루어지는 것이 바람직할 것이며(Kim *et al.*, 2002), 이러한 문제점을 해결하는 가장 적절한 방법은 생산기간 중에 살포된 농약의 잔류량을 수확 전 일정기간 동안 조사하여 합리적인 잔류감소 예측식을 만들고, 이것에 맞추어 생산단계별 잔류허용기준을 설정하여 관리하는 것이 바람직할 것이다. 즉, 수확 시 잔류량을 예측하여 MRL을 초과할 가능성이 있는 농산물을 판별해 출하연기 또는 폐기처분 등의 조치를 조기에 취할 수 있는 것이다(Choi *et al.*, 2002; Ko *et al.*, 2003; Seong *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2009). 이러한 생산단계 농약잔류허용기준; Pre-Harvest Residue Limit(PHRL)을 설정함에 있어 작물에 살포된 농약은 환경조건 및 미생물에 의한 분해 등 여러 요인과 작물의 증체에 따른 희석효과에 의해 그 농도의 변화 정도가 상이하

므로(Hill and Inaba, 1990; Bentson, 1990), 재배기간 중 발생할 수 있는 요인들을 종합 평가할 수 있는 실제 포장시험을 수행하여 농산물 중 잔류농약의 감소율을 평가하여야 한다.

본 연구의 대상성분인 amisulbrom[3-(3-bromo-6-fluoro-2-methylindol-1-ylsulfonyl)-*N,N*-dimethyl-1*H*-1,2,4-triazole-1-sulfonamide]은 세계적으로 2007년에 최초로 등록된 sulfonamide계 살균제로 병원균 체내 미토콘드리아의 호흡을 억제함으로써 난균강에 선택적으로 작용하는 약제로 알려져 있다(MacBean, 2012). 외국에서는 포도 및 감자의 재배(US/EPA, 2011), 국내에서는 고추, 배추, 감자, 양파, 파, 수박, 토마토, 참깨 등 다양한 작물의 재배 시에 노균병, 뿌리혹병, 역병 및 뿌리썩음병을 방제하는데 사용되고 있으며(Korea Crop Protection Association, 2014), 엇갈이배추에 대한 MRL은 2.0 mg/kg으로 설정되어 있다(Ministry of Food and Drug Safety, 2014). 안전사용기준은 배추의 노균병 방제에 10일 간격으로 살포하고, 수확 7일전까지 4회 이내로 살포하도록 등록되어 있다(Korea Crop Protection Association, 2014).

따라서 본 연구에서는 살균제 amisulbrom을 엇갈이배추 시설재배 포장에 살포하고 일정 기간별로 수확, 엇갈이배추 중의 잔류 수준을 조사함과 동시에 통계학적 유의성이 인정되는 분해감소 회귀식과 생물학적 반감기를 산출해 엇갈이배추에 대한 amisulbrom의 수확 전 생산단계 농약잔류허용기준을 실증적으로 설정코자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 기구

본 연구에 사용한 amisulbrom은 순도 99% 이상의 분석용 표준품을 Dr. Ehrenstorfer GmbH(Germany)로부터 구입하여 사용하였다(Table 1). 표준품의 stock solution은 acetonitrile에 녹여 1000 mg/L의 농도로 조제하여 -20°C의 냉동고에서 보관하고, 필요 시 마다 acetonitrile로 희석하여 사용하였다. Florisil(60~100 mesh)은 J. T. Baker (USA)로부터 구입하여 130°C에서 하룻밤 이상 가열, 활성화

Table 2. Formulation and safe use standard (Korea Crop Protection Association, 2009)

Pesticide	Formulation type	A.I. ¹⁾ contents(%)	Dilution (mL in 20 L water)	Safe use standard	
				PFI ²⁾ (day)	MAF ³⁾ (time)
Amisulbrom	SC ⁴⁾	13.5	10	7	4

Abbreviations : ¹⁾ Active ingredient, ²⁾ Pre-harvest interval, ³⁾ Maximum application frequency, ⁴⁾ Suspension concentrate.

Table 3. HPLC operating parameters for the analysis of amisulbrom

HPLC system	Agilent 1200 HPLC system
Detector	Agilent 1200 photodiode array UV detector
Column	YMC-Pack Pro C ₁₈ RS(4.6×250 mm, 5 μm)
Column temp.	40°C
Mobile phase	Water/acetonitrile(20/80, v/v)
Flow rate	1.0 mL/min
Wavelength	UV 255 nm
Injection vol.	20 μL

하여 사용하였다. *n*-Hexane, dichloromethane, acetonitrile 및 ethyl acetate는 잔류분석용을, deionized water는 HPLC용을 J. T. Baker(USA)에서 구입하여 사용하였다. 기타 유기용매 및 무기시약은 시약특급 또는 잔류분석용을 사용하였다. 농축기는 Eyela NE-1000SW(Japan)를 사용하였고, 엇갈이배추 시료의 마쇄 및 균질화는 고속 호모게나이저 (IKA, Ultra-Turrax T-25, USA)를 이용하였다. 살포 농약인 amisulbrom 13.5% 액상수화제(상표명 : 명작)는 강원도 삼척시 소재 농약 시판상에서 구입하였다(Table 2).

공시작물 및 농약살포

공시작물인 엇갈이배추는 한농종묘의 '황금숙음' 품종을 공시하여 경상북도 칠곡군 왜관읍(포장 1)과 지천면(포장 2)에 위치한 시설재배 농가에서 재배하였다. 총 시험면적 78.44 m²(포장 1) 및 78.2 m²(포장 2)의 시험포장에 시험구를 각각 3반복 배치하고, 반복 간 완충대를 1 m 이상 설치하여 교차 오염을 방지하고자 하였다.

공시 약제인 amisulbrom 액상수화제(13.5%)를 안전사용 기준의 최고 기준량으로 조제한 후 전동분무기를 이용하여 (살포압력 3.0 kg/cm²) 살포액이 엇갈이배추에 충분히 흐를 정도로 1회 살포하였다. 농약 살포 후 2시간 (0일차), 1, 3, 5, 7 및 10일차에 배추 시료를 각 1 kg 이상씩 채취하여 각각의 무게를 측정하고 성장곡선을 산출함과 동시에 잔류분석에 공시하였다. 시설재배 시 각 포장의 온도와 습도는 LASCAR (UK)사의 온습도 data logger(EL-USB-2-LCD)를 이용하여 측정하였다.

HPLC/UVD 분석 조건

엇갈이배추 중 amisulbrom의 잔류분석에는 자외흡광검출기(UVD)가 장착된 Agilent(USA) 1200 series HPLC를 사용하였다(Table 3).

표준검량선 및 분석정량한계

Amisulbrom의 stock solution을 희석하여 0.05~10 mg/L의 농도가 되도록 농도별 표준용액을 조제하고, 각 20 μL씩 HPLC에 주입하여 나타난 peak의 면적을 기준으로 표준검량선을 작성하였다. 분석법의 정량한계는 엇갈이배추 대조구 시료에서 간섭물질이 존재하지 않음을 확인한 후, 분석기기의 정량한계와 시료량 및 분석과정 중의 농축배율을 계산하여 아래의 계산식에 의해 산출하였으며(Lee *et al.*, 2011), 동일 수준으로 amisulbrom을 처리한 회수율 시험으로 재확인하였다.

$$LOQ(\text{mg/kg}) = [\text{기기 정량한계}(\text{ng}) / \text{주입량}(\mu\text{L})] \times [\text{시료용액}(\text{mL}) / \text{시료량}(\text{g})]$$

분석기기의 재현성(Reproducibility) 검증

Amisulbrom 표준용액(0.5 mg/L)을 HPLC에 15번 주입하여 크로마토그램 상의 retention time 및 peak area의 변이를 비교 검토하여 분석기기의 재현성을 평가하였다.

엇갈이배추 중 amisulbrom 잔류분석 시료의 추출 및 정제

엇갈이배추 시료 25 g에 acetonitrile 100 mL를 가하고 호모게나이저 상에서 2분간 고속마쇄(12,000 rpm) 추출하였다. 추출물을 여과지(Toyo No. 6, Japan)가 장착된 Buchner funnel 상에서 여과하고 시료 및 호모게나이저 컵을 여분의 acetonitrile 50 mL로 씻어 앞서의 여과액과 합하였다. 합친 추출액을 1 L 용량의 분액여두에 옮기고 포화식염수 50 mL와 증류수 450 mL를 첨가한 뒤 dichloromethane 50 mL로 2회 분배 추출하였다. 합친 dichloromethane 추출액을 무수 sodium sulfate에 통과시켜 탈수한 후 40°C에서 감압 농축, 건조하였다. 시료의 잔류물은 *n*-hexane 10 mL에 재용해 하였다. 한편, 내경 1.5 cm, 길이 40 cm의 유리컬럼에 활

성화시킨 Florisil 10 g을 건식 충전한 후, 3 g의 무수 sodium sulfate를 그 위에 첨가하였다. 컬럼에 *n*-hexane 50 mL를 가하여 상단에 소량의 *n*-hexane이 남을 정도로 유출시켜 버린 후 *n*-hexane 10 mL에 녹인 시료 용액을 가하여 약 3 mL/min의 유속으로 유출시켰다. 충전제 표면에 노출되기 직전 *n*-hexane/ethyl acetate 혼합용액(95/5, v/v) 100 mL를 용출시켜 버린 후 재차 *n*-hexane/ethyl acetate 혼합용액(85/15, v/v) 150 mL를 용출시켜 받았다. Amisulbrom이 용출된 분획은 40°C에서 감압 농축, 건조하고 잔류물을 water/acetonitrile (20/80, v/v) 10 mL에 재용해하여 HPLC로 분석하였다.

회수율 시험

무처리 엇갈이배추에 amisulbrom 표준용액을 각각 0.4 및 2.0 mg/kg이 되도록 3반복으로 처리, 혼화한 후 상기 분석과정을 수행하여 회수율 및 분석오차를 산출하였다.

엇갈이배추 중 amisulbrom의 회석효과

수확 일자별 amisulbrom의 잔류농도와 엇갈이배추 무게 변화를 고려하여 dilution effect(A)와 dilution effect를 배제한 amisulbrom의 잔류농도(B)를 아래의 식에 의해 산출하여 잔류감소곡선을 작성하였다.

$$A = (\text{0일차 amisulbrom 잔류량} \times \text{0일차 엇갈이배추 무게}) / \text{수확 일자별 엇갈이배추 무게}$$

$$B = \text{0일차 amisulbrom 잔류량} - (\text{수확 일자별 dilution}$$

effect - 수확 일자별 amisulbrom 잔류량)

생물학적 반감기 및 pre-harvest residue limit(PHRL) 산출

경시적으로 채취한 엇갈이배추 시료 중 amisulbrom 잔류 분석값의 평균치를 단순 1차 감쇄반응으로 해석, 회귀식을 최소자승법(least square method)으로 산출한 후 감소계수로부터 생물학적 반감기를 산출하였다(Chae *et al.*, 1981, Gomez *et al.*, 1984). 회귀식의 통계학적 유의성을 검정하기 위해서 상관계수의 제곱인 결정계수(coefficient of correlation, r^2)와 분산분석을 거쳐 *F*-검정을 수행하였고, PHRL은 국립농산물 품질관리원에서 규정한 바에 따라 설정하였다. 즉, 감소상수인 회귀계수에 대하여 *t*-검정을 수행, 유의성이 인정되는 회귀계수에 대하여 95% 신뢰구간을 구하고, 이 중 하한값을 감소상수로 결정하였다. 출하일의 잔류량을 식품공전 허용기준으로 대입한 후 출하 전 10일까지의 일별 잔류량을 추정, 산출하여 PHRL을 설정하였다.

결과 및 고찰

엇갈이배추 재배 중 시설 내의 온·습도 및 엇갈이배추의 증체율

시험기간 10일 동안의 시설 내 기온은 포장 1 및 2에서 각각 23.2~30.2°C, 22.8~29.6°C 범위였으며, 습도는 각각 51.6~65.2%, 49.9~65.6% 범위였다(Fig. 1). 약제 살포일로부터 살포 후 10일까지 엇갈이배추의 평균무게 변화는 포장

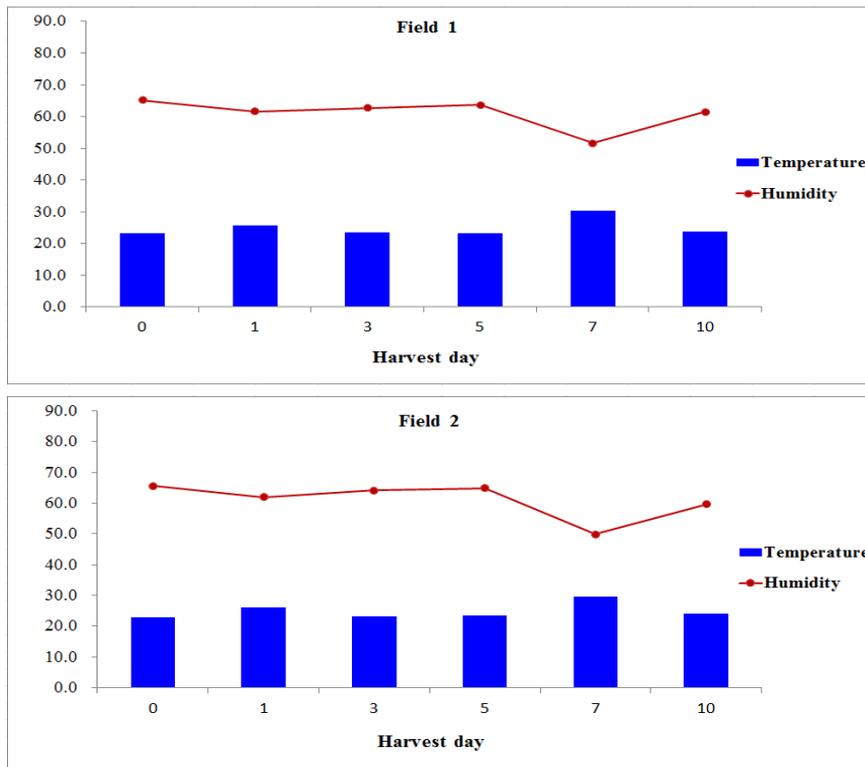


Fig. 1. Changes of temperature and humidity during cultivation of winter-grown cabbage.

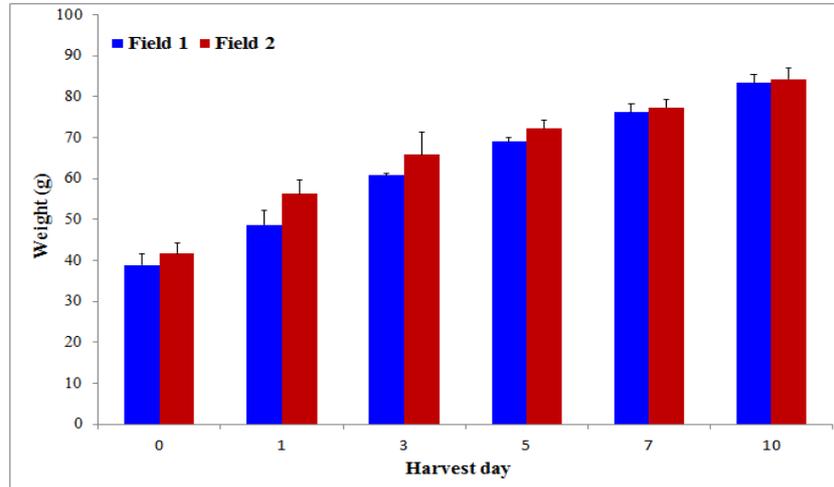


Fig. 2. Growth of winter-grown cabbage during experimental period.

Table 4. Reproducibility of peak area and retention time of amisulbrom in HPLC

Parameter	Retention time (min)	Peak Area (mAU)
Minimum	8.243	13.5
Maximum	8.324	14.9
Mean	8.281	14.5
SD	0.02	0.39
CV (%)	0.30	2.68

*Abbreviations : SD, standard deviation; CV, coefficient of variance.

Table 5. Recovery ratio of amisulbrom in winter-grown cabbage

Pesticide	Fortification (mg/kg)	Recovery ratio (%) ¹⁾	SD	CV (%)
Amisulbrom	0.4	93.7	2.3	2.5
	2.0	100.0	1.3	1.3

¹⁾ Mean values of triplicate samples with standard deviations.

1에서 0일차 대비 44.5 g(53.4%), 포장 2에서는 0일차 대비 42.7 g(50.6%) 증가한 것으로 확인되었다(Fig. 2).

표준검량선의 직선성 및 분석정량한계

Amisulbrom의 농도별 표준용액(0.05~10 mg/L) 20 µL를 HPLC에 주입, 분석하여 얻은 검량선의 회귀방정식은 $y=29.63x-0.22(r^2=0.9999^{**})$ 로 우수한 직선성을 나타내었다. 분석기기의 정량한계(LOQ)와 시료량, 그리고 분석과정 중의 농축배율을 계상하여 분석법의 정량한계를 산출하였다. 엇갈이배추 시료에서 간섭물질이 존재하지 않음을 확인한 후 산출된 amisulbrom의 정량한계는 0.04 mg/kg이었으며, 국제기준인 Codex(Codex Alimentarius Commission, 2003) 및 식품의약품안전처(Lee, 2009)에서 권장하는 잔류농약분석법 기준인 0.05 mg/kg 이하 또는 허용기준의 1/2 이하의 정량한계 기준에 적합하였다.

분석기기의 재현성(Reproducibility) 평가

분석 기기의 재현성 평가를 위해 0.5 mg/L의 표준용액을 15번 반복 주입 분석하여 retention time 및 peak area의 변이계수(CV, %)를 조사하여 분석 재현성 평가를 실시한 결과, 조사된 측정변수 모두 최대 2.7%로 높은 분석 재현성을 나타내어 기기 분석 시 안정적이고 재현성 있는 분석을 수행할 수 있음을 확인하였다(Table 4).

분석법의 회수율 검증

회수율 검증을 위해 마쇄한 무처리 시료에 amisulbrom 표준용액을 정량한계의 10 및 50배의 농도가 되도록 첨가하고, 3반복 분석하여 회수율을 검토하였다. 엇갈이배추 시료용액의 분석 크로마토그램에서 amisulbrom의 머무름 시간은 8.2분이었으며, amisulbrom peak와 중첩되는 방해물질은 없었다(Fig. 3). 정량한계 10배 수준에서는 93.7%, 정량한계 50배 수준에서는 100.0%의 양호한 회수율을 보였고, 재현성

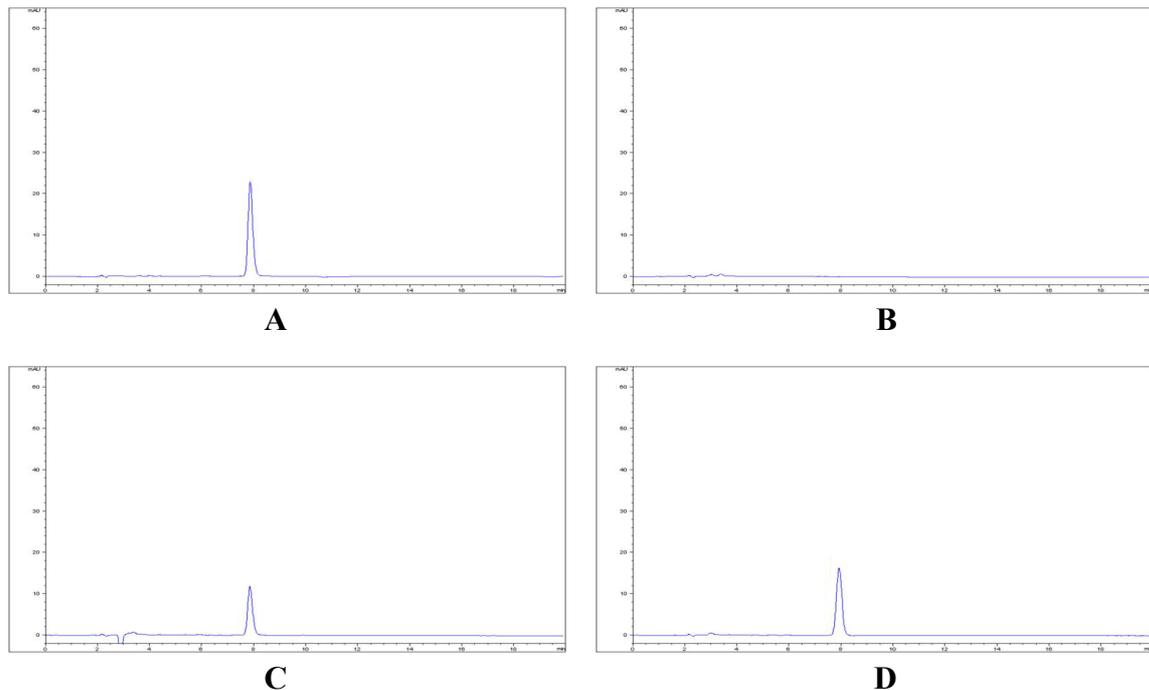


Fig. 3. HPLC chromatogram of amisulbrom. A; standard(10.0 mg/L), B; control, C; recovery(5.0 mg/kg), D; a field sample.

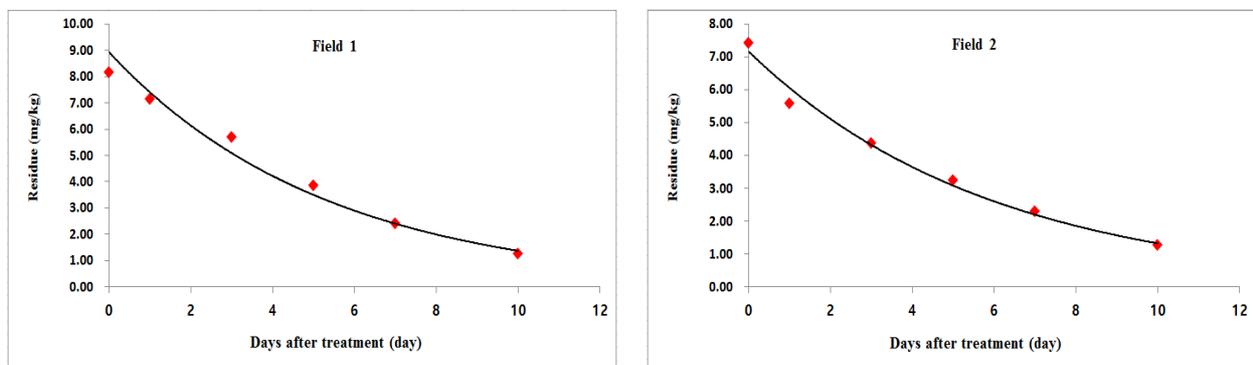


Fig. 4. Dissipation curves of amisulbrom in winter-grown cabbage during experimental period.

도 양호하여 분석오차는 최대 2.5%로 조사되어 처리수준에 관계없이 잔류분석기준인 회수를 70~120% 범위와 분석오차 10% 이내를 만족하였다(Table 5).

엇갈이배추 재배기간 중 잔류량 변화

농산물의 재배기간 중 살포된 농약의 잔류량은 약제의 물리화학적 특성, 제형, 기상, 약제처리 방법, 재배조건, 약제 살포 후 수확 경과일수 및 작물체의 생육으로 인한 생체량 증가에 의해 영향을 받는다(Jeong *et al.*, 2004).

엇갈이배추 재배 시 살균제 amisulbrom 액상수화제를 기준량으로 1회 살포한 후 10일 동안 시험농약의 잔류량을 측정하여 약제의 잔류양상을 분석한 결과, 초기 잔류량은 포장 1에서 8.16 mg/kg, 포장 2에서 7.43 mg/kg으로 MRL

인 2.0 mg/kg보다 약 4배 수준에 해당하는 수치를 나타내었으나, 10일 후에는 포장 1과 2에서 모두 1.27 mg/kg으로 조사되어 MRL 이하로 낮아졌다(Fig. 4).

Amisulbrom의 경시적 잔류량 감소 경향을 단순 1차 감쇄 반응으로 해석, 회귀식을 최소자승법(least square method)으로 산출하였다. 상관계수의 제곱인 결정계수(coefficient of correlation, r^2)와 분산분석을 거쳐 F -검정을 수행한 결과, 두 포장 모두에서 amisulbrom의 경시적 잔류량 변화에 대한 회귀식의 통계학적 유의성이 99% 수준에서 인정되었고(Table 6), 이 회귀식에 의해 산출된 amisulbrom의 재배기간 중 생물학적 반감기는 각각 3.7일과 4.1일이었다. 회귀계수에 대한 t -검정의 결과, 두 포장 모두에서 99% 수준에서 통계학적 유의성이 인정되었다(Table 6). 따라서 국립농산물품

Table 6. Regression for the dissipation of amisulbrom residues in winter-grown cabbage

Field	Regression curve	r^2	F -test	t -test	Decay coefficient (day^{-1})	
					Regression	Min. of 95% confidence ²⁾
Field 1	$Y=8.936e^{-0.1873X}$	0.985 ^{**1)}	267.16 ^{**}	16.35 ^{**}	0.1873	0.156
Field 2	$Y=7.172e^{-0.1685X}$	0.993 ^{**}	562.28 ^{**}	23.78 ^{**}	0.1685	0.149

¹⁾ Significance at 95% (*) and 99% (**) probability.

²⁾ The lowest value of 95% confidence limit.

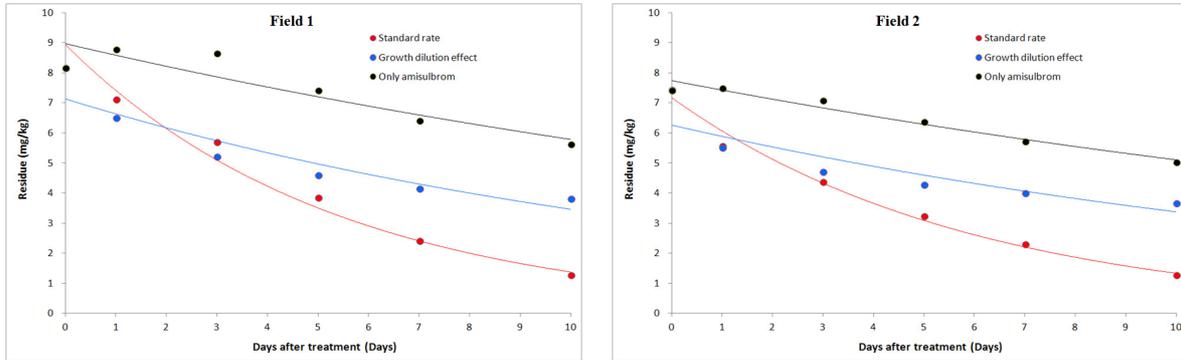


Fig. 5. Dilution effect for the dissipation of amisulbrom during experimental period.

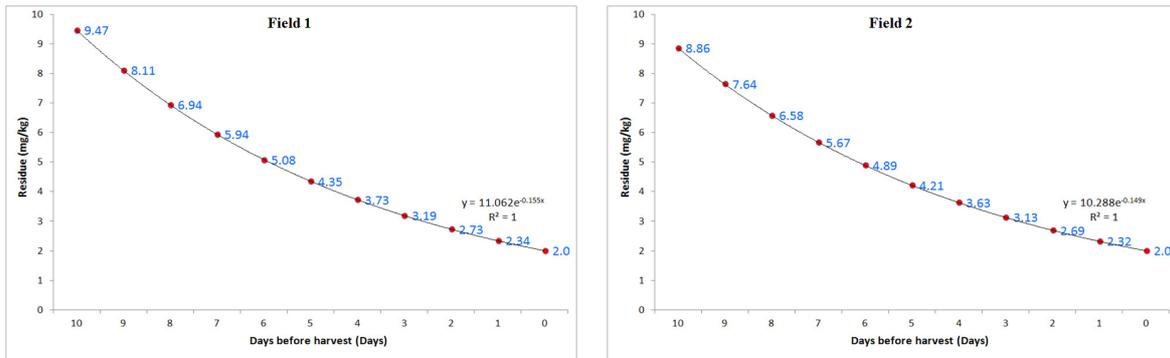


Fig. 6. Pre-harvest residue limit of amisulbrom for winter-grown cabbage.

질관리원에서 규정한 바에 따라 회귀계수에 대하여 95% 신뢰구간을 $L=\lambda \pm t_{0.05(n-1)} (s/n^{1/2})$ 식에 의하여 구하고, 이 중 하한값을 PHRL 산출을 위한 감소상수로 결정하는 것이 가능하였다. 포장 1 및 2에서 95% 신뢰구간의 하한값은 각각 0.156 및 0.149 day^{-1} 이었다.

엇갈이배추의 증체율에 따른 amisulbrom의 희석효과

작물의 농약 잔류성에 영향을 주는 가장 큰 요인 중 하나로 작물의 비대생장에 따른 약제의 희석효과를 들 수 있다 (Marin *et al.*, 2003). 포장 1과 2의 기준량 처리 시 amisulbrom 잔류 감소곡선을 기준으로 하여 엇갈이배추의 무게증가에 따른 amisulbrom의 희석효과를 배제한 감소곡선을 비교해보면 두 잔류감소곡선간의 잔류량 감소차이는 크지 않았다(Fig. 5).

엇갈이배추는 시험약제의 살포 시부터 수확 시까지 비대생장이 급격한 작물이 아니기 때문에 증체율에 따른 잔류농약의 희석효과는 오이(Lee *et al.*, 2008)와 같이 급격히 생장하는 작물에 비해 크지 않은 것으로 판단된다.

Pre-harvest residue limit(PHRL) 산출

PHRL은 작물 수확 시 농약 잔류량이 MRL을 초과하지 않도록 수확 전 일정 시점의 잔류량을 설정한 기준수치로써 amisulbrom의 기준량 살포 시 엇갈이배추 중 amisulbrom의 잔류회귀식으로부터 산출한 회귀계수의 95% 신뢰구간 중 하한값을 적용하였다. 즉, Table 6의 95% 신뢰구간 중 하한값을 적용한 회귀식은 각각 $Y=11.062e^{-0.155X}$ 및 $Y=10.288e^{-0.149X}$ 이며, 이 회귀식을 이용하여 PHRL 곡선을 작성하였다(Fig. 6).

생산단계 농약 잔류허용기준 추천

PHRL 곡선을 근거로 하여 엇갈이배추 수확 10일전 잔류량이 8.86~9.47 mg/kg 또는 5일전에 4.21~4.35 mg/kg 이하라면 수확 시 amisulbrom의 잔류농도가 MRL 수준 이하로 잔류할 것으로 예측되어 이를 엇갈이배추에 대한 생산단계 농약 잔류허용기준을 추천할 수 있을 것이다.

요 약

본 연구에서는 엇갈이배추 재배기간 중 살균제 amisulbrom을 살포하고, 농약 살포 후 0(2시간 이내), 1, 3, 5, 7 및 10일에 엇갈이배추 시료를 채취하여 amisulbrom을 분석하고 amisulbrom의 생물학적 반감기를 산출하여 생산단계 농약 잔류허용기준(PHRL; Pre-Harvest Residue Limit)을 설정하였다. 엇갈이배추에 잔류한 amisulbrom은 acetonitrile과 dichloromethane으로 각각 추출 및 분배를 진행하여 HPLC-UVD로 분석하였다. Amisulbrom의 분석정량한계는 0.04 mg/kg이었으며, 평균 회수율은 0.4 및 2.0 mg/kg의 두 수준에서 각각 93.7±2.3%와 100.0±1.3%이었다. Amisulbrom을 기준량으로 1회 살포 시 엇갈이배추 중의 생물학적 반감기는 포장 1 및 2에서 각각 3.7일과 4.1일로 계산되었으며, 증체량에 따른 희석효과가 amisulbrom의 잔류량 감소에 주된 인자로 작용하지는 않았다. 잔류감소 회귀식을 이용한 생산단계 농약 잔류허용기준은 수확 10일전 8.86~9.47 mg/kg, 또는 5일전에 4.21~4.35 mg/kg으로 제안하였다.

Acknowledgment

This study was carried out with the support of Ministry of Food and Drug Safety(Project No.: 20130630809-00), Republic of Korea in 2013.

References

- Bentson, K. P. (1990). Fate of xenobiotics in foliar pesticide deposits. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, pp. 125-161. Springer New York.
- Chae, Y. A., Lee, Y. M., & Ku, J. O. (1981). *Biological Statistics*, pp. 82-112, Jeongminsa, Seoul, Korea.
- Choi, K. I., Seong, K. Y., Jeong, T. K., Lee, J. W., Hur, J. H., Ko, K. Y., & Lee, K. S. (2002). Dissipation and removal rate of dichlofluanid and iprodione residue on greenhouse cherry tomato, *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 21(4), 231-236.
- Gomez, K. A., & Gomex A. A. (1984), *Statistical Procedures for Agricultural Research*, 2nd ed., pp. 357-236, John Wiley, New York, USA.
- Hill, B. D., & Inaba, D. J. (1990). Fate and persistence of residues on wheat used to explain efficacy differences between deltamethrin suspension concentrate and emulsifiable concentrate formulations. *Pesticide Science*, 29(1), 57-66.
- Jeong, Y. H., Kim, J. U., Kim, J. H., Lee, Y. D., Lim, C. H., Hu, & J. H. (2004). *Modern pesticide*, pp. 5, 339-342, Sigma-press, Korea.
- Kim, S. W., Lee, E. M., Yang L., Park, H. W., Lee, H. R., Riu, M. J., Na, Y. R., Noh, J. E., Keum, Y. S., Song, H. H., & Kim, J. H. (2009). Establishment of pre-harvest residue limit (PHRL) of insecticide Bifenthrin during cultivation of grape. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 13(4), 241-248.
- Kim, Y. S., Park, J. H., Park, J. W., Lee, Y. D., Lee, K. S., & Kim, J. E. (2002). Persistence and dislodgeable residues of chlorpyrifos and procymidone in lettuce leaves under greenhouse condition, *Korean Journal of Environmental Agriculture*. 21(2), 149-155.
- Ko, K. Y., Lee, Y. J., Won, D. J., Park, H. J., & Lee, K. S. (2003). Residual pattern of procymidone and bifenthrin in perilla leaf during the period of cultivation and storage, *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 22(1), 47-52.
- Lee, J. H., Park, H. W., Keum, Y. S., Kwon, C. H., Lee, Y. D., & Kim, J. H. (2008). Dissipation pattern of boscalid in cucumber under greenhouse condition. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 12(1), 67-73.
- Lee, S. J., Kim, Y. H., Song, L. S., Hwang, Y. S., Lim, J. D., Sohn, E. H., Im, M. H., Do, J. A., Oh, J. H., Kwon, K. S., Lee, J. K., Lee, Y. D., & Choung, M. G. (2011). Development of analytical method for Fenoxycarb, Pyriproxyfen and Methoprene residues in agricultural commodities using HPLC-UVD/MS. *The Korean Journal of Pesticide Science*, 15(3), 254-268.
- Marín, A., Oliva, J., Garcia, C., Navarro, S., & Barba, A. (2003). Dissipation rates of cyprodinil and fludioxonil in lettuce and table grape in the field and under cold storage conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(16), 4708-4711.
- MacBean, C. (2012). *The Pesticide manual; A World Compendium*, pp. 38-39, 16th ed., British Crop Protection Council, Hampshire, UK.
- Seong, K. Y., Choi, K. I., Jeong, M. H., Hur, J. H., Kim, J. G., & Lee, K. S. (2004). Residue and half-lives of bitertanol and tebuconazole in greenhouse-grown pepper, *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 47(1), 113-119.