



## 당귀 중 bifenthrin, carbendazim, metconazole의 잔류 특성 및 안전성 평가

정혜림 · 노현호 · 이재윤 · 박효경 · 진미지 · 김진찬<sup>1</sup> · 홍수명<sup>2</sup> · 경기성\*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과, <sup>1</sup>(주)한얼사이언스 부설연구소, <sup>2</sup>국립농업과학원 화학물질안전과

### Residual Characteristics and Safety Assessments of Bifenthrin, Carbendazim and Metconazole in *Angelica gigas* Nakai

Hye Rim Jeong, Hyun Ho Noh, Jae Yun Lee, Hyo Kyoung Park, Me Jee Jin, Jin Chan Kim<sup>1</sup>,  
Su Myeong Hong<sup>2</sup> and Kee Sung Kyung\*

Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environmental Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 28644 Korea, <sup>1</sup>Hanealscience Co. Ltd., Seongnam 13207 Korea  
<sup>2</sup>Chemical Safety Division, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Jeonju 54875 Korea

(Received on March 9, 2017. Revised on March 22, 2017. Accepted on March 24, 2017)

**Abstract** This study was carried out to determine residual characteristics and to evaluate safety of bifenthrin, carbendazim and metconazole in minor crop, *Angelica gigas* Nakai. The test pesticides were sprayed onto the crop according to the combinations of spray days before harvest and frequency and then sampling was performed at the harvest day. Non-systemic pesticide bifenthrin was not detected in all samples, whereas systemic pesticides, carbendazim and metconazole, were detected from the crop in the range of from 0.14 to 0.49 and from 0.19 to 0.26, respectively. These results indicated that residual characteristics of the test pesticides in *Angelica gigas* Nakai were affected by their systemic properties. Also, residual concentration of carbendazim and metconazole in the crop was increased as more spraying frequency and spraying more closer to harvest day. And residual concentration of carbendazim in the crop on the last spraying day was 2.1 times higher than that of metconazole because nominal spraying dose of carbendazim was higher than that of metconazole by 1.9 times. The residue levels of the test pesticides in the crop were evaluated to be safe, considering their %ADIs were less than 0.9%.

**Key words** ADI, *Angelica gigas* Nakai, pesticide residue, safety assessment

<< ORCID

Kee Sung Kyung

<http://orcid.org/0000-0002-1425-5907>

## 서 론

산형과에 속하는 다년생 초본식물인 당귀는 강원 평창, 충북 제천, 경북 봉화일대에서 연간 1,619 톤이 생산되어 약용식물 전체 생산량의 2.1%를 차지하고 있는 작물로 어린 잎과 줄기를 쌈채소로 섭취하거나 뿌리를 한약재로 이용하고 있다(Park et al., 2012; Park and Ahn, 2012). 또한

당귀는 암세포에 대해 강한 치사작용을 하는 decursin과 decursinol angelate를 함유하고 있어 항암효과가 있고 민간 요법에서는 빈혈증과 부인병 약으로 유용하게 쓰이는 생약으로 최근에는 차, 건강 음료 및 기능성 식품 등으로 가공되어 다양하게 이용되고 있는 추세이다(Kim et al., 2014; Lee and Kim, 2001).

이처럼 다양한 방법으로 당귀를 섭취하고 있지만 우리나라에서 당귀를 재배하는 면적은 약 500 ha에 불과하여 소면적 재배 작물에 해당된다(MAFRA, 2015). 이러한 농산물을

\*Corresponding author

E-mail: kskyung@chungbuk.ac.kr

은 우리 식생활에서 쉽게 접할 수 있지만 재배 면적이 작기 때문에 농약 제조 회사에서는 경제성이 떨어진다는 이유로 농약 등록을 기피하고 있어 해당 작물에 발생하는 병해충을 방제하기 위해 등록된 농약의 수는 일반 작물에 비해 현저히 적다. 이에 따라 소면적 작물을 재배하는 농가에서는 적용 가능한 농약이 부족한 탓에 병해충을 방제하는데 어려움을 겪고 있으며(Ji, 2010), 일부 농가에서는 비슷한 방제 효과를 가진 농약을 오남용하여 농산물 안전성 조사에서 미등록 농약이 검출되거나 농약이 허용 기준 이상으로 잔류하게 되는 경우가 발생한다. 또한 소면적 재배 작물의 경우 대부분 잔류허용기준이 설정되어있지 않아 해당 농산물에 대한 Codex 기준, 동일 대분류군에 속한 농산물의 최저기준, 해당 농약의 잔류허용기준 중 최저기준을 순차적으로 적용하여 농산물의 안전성을 판정하고 있다. 이러한 절차를 통하여 농산물 중 잔류농약을 모니터링한 결과, 안전성 조사 대상 48,853건 중 부적합 건수는 756건이었으며, 그 중 소면적 작물이 약 75%로 가장 큰 비율을 차지하고 있는 것으로 나타났다(NAQS, 2015).

이러한 문제는 우리나라뿐 아니라 세계적으로 발생하고 있는 현상으로 이를 해결하기 위해 미국 농림부(United States Department of Agriculture, USDA)는 IR-4 project 제도를 시행하여 소면적 작물의 그룹화를 통해 농약을 지속적으로 등록해왔으며(Ahn et al., 2014), 캐나다의 Minor Use Programme (MUP), 일본의 Assistance for Minor Uses, 영국의 Extension of Authorisation for Minor Use 등 여러 국가에서 소면적 재배 작물의 농약 등록 확대를 위한 다양한 프로그램을 운영하고 있다(Lee, 2013). 우리나라의 경우 농촌진흥청에서 소면적 작물에 대한 농약의 적용 확대를 위해 직권등록을 시행하고 있으며, 식품의약품안전처에서는 소면적 재배 작물을 그룹화하여 대표 작물에 대한 잔류허용기준을 설정하고 작물군에 포함된 모든 작물에 상호 적용할 수 있도록 하여 소면적 재배 작물에 대한 잔류농약문제를 해결하기 위해 힘쓰고 있다(Bae et al., 2012).

한편, 대부분 소면적 재배 작물인 약용작물의 경우 질병의 치료와 예방을 위해 광범위하게 사용하고 있으며, 건강식품이나 영양제의 원료로도 많이 사용하여 1980년, 6,380톤에서 2014년에는 75,649톤으로 생산량이 꾸준히 증가하였다(Cho et al., 2000; MAFRA, 2015). 이처럼 약용작물은 매해 생산량이 증가하고 있으며, 발생하는 병해충 또한 다양하여 이를 방제하기 위한 농약이 필요하지만 그 동안 소면적 재배 작물의 농약품목등록을 위한 잔류농약 연구는 채소류 위주로 수행되어 약용작물에 대한 연구는 미흡한 실정이다. Ahn et al. (2013)이 국내 유통 중인 약용식물 중 농약 잔류실태 조사를 위해 도라지와 인삼 112점을 대상으로 잔류농약을 모니터링한 결과 농약이 검출된 시료는 총 12점이었으며, 잔류허용기준을 초과한 시료는 2점, 잔류허용기준

이 설정되어 있지 않거나 해당 작물에 등록되어있지 않은 농약이 검출된 시료는 10점이었다. 또한 국립농산물품질관리원(2015)에서 농산물 중 잔류농약을 모니터링한 결과 생강, 오미자, 당귀 등의 약용작물 중 carbendazim, chlorpyrifos 등 12종의 농약이 부적합 검출된 바 있다. 이처럼 약용작물 중 잔류농약으로 인한 부적합 농산물이 보고되고 있어 약용작물 중 농약의 잔류 특성에 대한 연구를 활발히 진행하여 안전성을 확보해야 할 것으로 판단된다.

소면적 재배 작물이자 약용작물인 당귀는 뿌리를 한약재로 이용하고 있으며, 대부분의 한약재는 장기간 저장과 유통을 위하여 건조과정을 거치게 되는데(Lee et al., 2010) 그 과정에서 수분 손실에 의해 잔류농약이 농축될 우려가 있어 건조 당귀 중 농약의 잔류 특성 구명은 필수적이다. 이를 위해서 당귀 중 잔류농약을 분석하여 안전성을 평가해야 하는데 건조 당귀와 같은 건조 시료의 경우 일정량의 증류수를 이용하여 약 30분간 습윤화한 후 추출해야 더 많은 양의 잔류농약을 회수할 수 있다(Kim et al., 2007). 또한 건조 당귀는 마늘 등과 같이 유기용매를 가하면 caking 현상이 발생되어 원활한 추출이 불가능하기 때문에 반드시 증류수를 추출에 사용해야 한다(Noh et al., 2010).

시험 농약인 carbendazim은 benzimidazole계 살균제로 미국 DuPont사에 의해 1969년에 등록되었으며, benomyl의 대사산물 중 하나이다(Michel et al., 2003). 자연에서 불안정한 benomyl은 carbendazim으로 변환되기 때문에 살균제로서의 작용은 대부분 carbendazim에 의한 것으로 알려져 있으며(Kim et al., 2008), 침투성 농약으로써 작물에 흡수 이행되어 약효를 낸다(Yu et al., 2009). Metconazole은 triazole계 침투성 살균제로(Cook et al., 2016) 줄기썩음병, 흰가루병, 탄저병 및 점무늬병 등의 방제에 사용되고 있다. Bifenthrin은 pyrethroid계 살충제로 침투성이 없고 내우성과 내광성으로 인해 잔효성이 뛰어나다고 알려져 있으며(Sharama and Singh, 2012; Cho et al., 2010), 내눈썹가지나방, 꽃매미 및 벼룩잎벌레 등의 방제에 사용된다(KCPA, 2015).

따라서 이 연구는 건조 당귀 중 bifenthrin, carbendazim 및 metconazole의 잔류 특성을 구명하고 안전성을 평가하기 위하여 수행하였다.

## 재료 및 방법

### 시험 농약

Bifenthrin의 표준품(98.37%), carbendazim의 표준품(99.0%) 및 metconazole의 표준품(99.5%)은 모두 Dr. Ehrenstorfer GmbH (독일)에서 구입하여 사용하였으며, 살포용 농약으로 bifenthrin은 2% 수화제(이차메, 아그리젠토㈜), carbendazim은 carbendazim+tebuconazole (12.5+12.5)25% 액상수화제(탄탄, (주)경농), metconazole은 20% 액상수화제(살림꾼, (주)

동방아그로)을 사용하였다.

**시험 작물 및 포장 시험**

시험 작물은 당귀(재래종)이었으며, 포장 시험은 주요 당귀 재배지인 충북 제천시 송학면에 위치한 노지 재배지를 임차하여 수행하였다. 시험구는 약제처리별로 3반복 배치하고 교차오염을 방지하기 위하여 1 m의 완충구를 설치하였으며, 약제 살포는 Table 1에 제시한 바와 같이 살포일 및 횟수를 달리하여 배부식 분무기를 이용해 균일하게 살포하였다.

**시료 채취 및 건조**

당귀는 수확 예정일에 모든 처리구에서 채취하였으며, 건조 당귀는 수확한 당귀를 세척하지 않고 약 10일간 자연 건조한 후 50°C의 순환식 열풍건조기로 60시간 건조하였고 흙을 제거하여 연화한 후 세절하는 방법으로 조제하였다 (Lee, 2011). 건조 당귀 시료는 실험실로 운송하여 마쇄한 후 -20°C의 냉동실에 보관하였다.

**검량선 작성 및 회수율 시험**

Bifenthrin 표준품 20.33 mg과 metconazole 표준품 20.10 mg을 각각 칭량하여 20 mL의 acetone에 녹이고 carbendazim 표준품 20.20 mg은 20 mL의 methanol에 녹여 1,000 mg/kg

**Table 1.** Spray frequencies and spray days before harvest of bifenthrin, carbendazim and metconazole onto *Angelica gigas* Nakai

Pesticide	Spray frequency	Spray day before harvest
Bifenthrin	2	30 - 21
	2	21 - 14
	3	21 - 14 - 7
	3	14 - 7 - 0
Carbendazim	3	40 - 30 - 21
	3	30 - 21 - 14
Metconazole	4	30 - 21 - 14 - 7
	4	21 - 14 - 7 - 0

**Table 2.** GLC-ECD conditions for the analysis of bifenthrin in *Angelica gigas* Nakai

Instrument	7890A gas chromatograph, Agilent Technologies, USA
Detector	Electron capture detector
Column	HP-5 capillary column 30 m L. × 0.25 mm I.D. (0.25 µm film thickness)
Temperature	Oven Initial 180°C increased to 280°C at a rate of 10°C/min, hold for 2 min Inlet 250°C, Detector 300°C
Flow rate	Carrier gas (N <sub>2</sub> ) 1.0 mL/min
Injection volume	1 µL
Split ratio	50:1

의 stock solution을 조제하였다. 조제한 stock solution을 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 및 5.0 mg/kg의 농도로 희석한 후 각각 GLC-ECD와 HPLC-DAD 및 GLC-NPD에 주입하여 얻은 chromatogram상의 피크 면적을 기준으로 검량선을 작성하였다.

회수율 시험은 무처리 당귀 시료에 bifenthrin, carbendazim 및 metconazole의 표준용액을 검출 한계의 10배와 50배의 수준으로 처리한 후 잔류 농약 분석과정과 동일한 방법으로 3반복 분석하여 산출하였다.

**잔류 농약 분석**

**Bifenthrin**

당귀 5 g을 300 mL tall beaker에 넣고 20 mL의 증류수를 이용하여 30분 동안 습윤화한 후 50 mL의 acetonitrile을 넣고 250 rpm에서 30분간 진탕 추출하였으며, Celite 545를 통과시켜 흡인여과 한 후 50 mL의 acetonitrile로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하였다. 여과액을 100 mL의 포화식염수와 300 mL의 증류수가 들어있는 1 L 분액여두에 옮기고 70 mL의 n-hexane을 가한 후 Recipro shaker를 이용하여 270 rpm에서 10분간 진탕하는 방법으로 2회 분배하였으며, n-hexane 분배액을 무수 황산나트륨으로 탈수하여 35°C에서 감압 농축하여 정제용 시료로 사용하였다. 130°C에서 5시간 이상 활성화한 Florisil 5 g을 glass column (1 cm I.D. × 35 cm L.)에 건식 충전한 후 50 mL의 n-hexane으로 column을 세척하여 안정화시켰다. 상기 농축시료 잔사를 5 mL의 n-hexane에 녹여 column 상부에 가하여 흘러버리고 동 용매 5 mL을 연속하여 흘러버린 후 80 mL의 n-hexane을 이용하여 세척하고, 50 mL의 n-hexane:ethyl acetate (95:5, v/v) 혼합용매로 bifenthrin을 용출한 후 35°C 수욕상에서 감압 농축하였다. 농축 시료는 4 mL의 acetone에 재용해하여 Table 2의 방법으로 분석하였다.

**Carbendazim**

당귀 5 g을 300 mL tall beaker에 넣고 20 mL의 증류수를 이용하여 30분 동안 습윤화 한 후 50 mL의 methanol을 넣고 250 rpm에서 30분간 진탕 추출하였으며, Celite 545를

통과시켜 흡인여과 한 후 50 mL의 methanol로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하였다. 여과액을 50 mL의 포화 식염수와 100 mL의 증류수 및 1 N HCl 10 mL가 들어있는 1 L 분액여두에 옮기고 50 mL의 dichloromethane을 가한 후 Recipro shaker를 이용하여 270 rpm에서 10분간 진탕하는 방법으로 2회 분배한 후 유기용매층을 제거하였다. 남아 있는 물층에 5 mL의 1 N NaOH를 첨가하여 pH를 약 7.0으로 조정하고 50 mL의 dichloromethane을 가한 후 Recipro shaker를 이용하여 270 rpm에서 10분간 진탕하는 방법으로 3회 분배하였으며, dichloromethane 분배액을 무수 황산나트륨으로 탈수하여 35°C에서 감압 농축하였다. 농축 시료는 4 mL의 methanol에 녹여 Table 3의 방법으로 분석하였다.

#### Metconazole

당귀 5 g을 300 mL tall beaker에 넣고 20 mL의 증류수를 이용하여 30분 동안 습윤화 한 후 50 mL의 acetone을 넣고 250 rpm에서 30분간 진탕 추출하였으며, Celite 545를 통과시켜 흡인여과 한 후 50 mL의 acetone로 용기 및 잔사를 씻어 앞의 여과액과 합하였다. 여과액을 100 mL의 포화식염수와 300 mL의 증류수가 들어있는 1 L 분액여두에 옮기고 50 mL의 *n*-hexane을 가한 후 Recipro shaker를 이용하여 270 rpm에서 10분간 진탕하는 방법으로 2회 분배하였으며, *n*-hexane 분배액을 무수 황산나트륨으로 탈수하여 35°C에서 감압 농축하여 정제용 시료로 사용하였다. 130°C에서 5

시간 이상 활성화한 Florisil 5 g을 glass column (1 cm I.D. × 35 cm L.)에 건식 충전한 후 50 mL의 dichloromethane으로 column을 세척하여 안정화시켰다. 상기 농축시료 잔사를 5 mL의 dichloromethane에 녹여 column 상부에 가하여 흘러버리고 동 용매 5 mL을 연속하여 흘러버린 후 70 mL의 dichloromethane:ethyl acetate (95:5, v/v) 혼합용매를 이용하여 세척하고, 110 mL의 dichloromethane:ethyl acetate (70:30, v/v) 혼합용매로 metconazole을 용출한 후 35°C 수 욕상에서 감압 농축하였다. 농축 시료는 4 mL의 acetone에 재용해하여 Table 4의 방법으로 분석하였다.

#### 안전성 평가

당귀 중 시험농약의 안전성은 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI) 대비 일일섭취추정량(estimated daily intake, EDI)인 %ADI로 평가하였다. 일일섭취추정량은 평균 잔류농도와 당귀의 일일섭취량인 0.34 g을 곱한 뒤 한국인의 평균체중인 55 kg으로 나누었으며, %ADI는 아래의 식을 이용하여 산출하였다(KHIDI, 2015).

일일섭취추정량(mg/kg-bw/day) =

$$\frac{\text{잔류량(mg/kg)} \times \text{일일식품섭취량(kg/day)}}{55 \text{ kg}}$$

$$\%ADI = \frac{\text{일일섭취추정량(mg/kg-bw/day)}}{\text{일일섭취허용량(mg/kg-bw/day)}} \times 100$$

**Table 3.** HPLC conditions for the analysis of carbendazim in *Angelica gigas* Nakai

Instrument	Agilent 1200 series, Agilent Technologies, USA
Detector	Fluorescence detector
Column	Shiseido CAPCELL PACK C-18 250 mm L. × 4.6 mm I.D. (5 µm particle size)
Mobile phase	Acetonitrile:methanol : 20 mM H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (20:10::70, v/v/v)
Wavelength	Ex. : 280 nm, Em. : 310 nm
Flow rate	0.9 mL/min
Injection volume	10 µL

**Table 4.** GLC-NPD conditions for the analysis of metconazole in *Angelica gigas* Nakai

Instrument	7890A gas chromatograph, Agilent Technologies, USA
Detector	Nitrogen phosphorus detector
Column	DB-17 capillary column (30 m L. × 0.25 mm I.D. × 0.25 µm film thickness)
Temperature	Oven Initial 200°C increased to 280°C at a rate of 10°C/min, hold for 5 min Inlet 250°C, Detector 280°C
Flow rate	Carrier gas (N <sub>2</sub> ) 1.0 mL/min
Injection volume	1 µL
Split mode	Splitless

## 결과 및 고찰

### 시험 농약의 검량선

시험 농약의 표준용액을 기기 분석한 후 얻은 피크 면적을 이용하여 작성한 표준 검량선의 직선식과 상관계수는 Table 5와 같이 직선성은 양호하였다.

### 검출 한계 및 회수율

당귀 중 시험 농약의 검출 한계는 Table 6에 제시한 바와 같이 모두 0.04 mg/kg이었으며, 검출 한계의 10배와 50배의 수준에서 시험한 당귀 중 bifenthrin과 carbendazim 및 metconazole의 회수율은 각각 79.9-85.5와 79.8-81.6 및 72.8-82.6%이었다. 이는 농촌진흥청(2015)에서 권고한 회수

**Table 5.** Linear equations of the test pesticides for the quantitation of the test pesticides in *Angelica gigas* Nakai

Pesticide	Linear equation	r <sup>2</sup>
Bifenthrin	y=3108.3394x+61.5963	0.9999
Carbendazim	y=1.8994x+0.0993	1.0000
Metconazole	y=53.0431x-2.3035	0.9997

**Table 6.** Limits of detection (LOD) and recoveries of the test pesticides in *Angelica gigas* Nakai

Pesticide	LOD (mg/kg)	Fortification (mg/kg)	Average recovery (%)	SD <sup>a)</sup>	CV <sup>b)</sup> (%)
Bifenthrin	0.04	0.4	79.9	4.9	6.1
		2.0	85.5	3.6	4.2
Carbendazim	0.04	0.4	79.8	5.4	6.8
		2.0	81.6	0.8	0.9
Metconazole	0.04	0.4	82.6	2.8	3.5
		2.0	72.8	1.2	1.7

<sup>a)</sup>Standard deviation, <sup>b)</sup>Coefficient variation

**Table 7.** Residual concentrations of bifenthrin, carbendazim and metconazole in *Angelica gigas* Nakai

Pesticide	Spray day before harvest	Concentration (mg/kg)			Mean ± SD <sup>b)</sup>
		Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	
Bifenthrin	30-21	<0.04 <sup>a)</sup>	<0.04	<0.04	<0.04
	21-14	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
	21-14-7	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
	14-7-0	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Carbendazim	40-30-21	0.13	0.14	0.14	0.14 ± 0.01
	30-21-14	0.23	0.25	0.25	0.24 ± 0.01
	30-21-14-7	0.27	0.30	0.28	0.28 ± 0.02
	21-14-7-0	0.47	0.52	0.49	0.49 ± 0.03
Metconazole	40-30-21	0.18	0.19	0.19	0.19 ± 0.01
	30-21-14	0.24	0.22	0.23	0.23 ± 0.01
	30-21-14-7	0.25	0.27	0.26	0.26 ± 0.01
	21-14-7-0	0.24	0.23	0.23	0.23 ± 0.01

<sup>a)</sup>Limit of detection, <sup>b)</sup>standard deviation

율 70-120%의 범위를 만족하여 분석법은 적합하였다고 판단되었다.

### 침투이행성에 따른 잔류 특성

비침투성 살충제인 bifenthrin과 침투성 살균제인 carbendazim 및 metconazole을 Table 1과 같이 살포 횟수와 살포일을 달리하여 살포한 후 분석한 당귀 중 시험농약의 잔류량은 Table 7에 제시하였다. Bifenthrin은 모든 처리구의 잔류량이 검출 한계인 0.04 mg/kg 미만이었으며, carbendazim과 metconazole의 경우에는 각각 0.14-0.49와 0.19-0.26 mg/kg이 검출되었다. 비침투성 농약은 살포된 후 작물체 표면에 부착되어 잔류하게 되며, 침투이행성 농약의 경우에는 작물체의 잎이나 뿌리로부터 흡수 이행되어 주로 작물체내 분해에 의해서 소실되므로 잔류기간이 길게 나타나는 경우가 많다(Son et al., 2012). 따라서 bifenthrin은 침투성이 없어 경엽 살포된 후 뿌리까지 이행되지 않았으나 carbendazim과 metconazole은 침투성 농약으로써 살포된 후 뿌리까지 흡수 이행되어 잔류한 것으로 판단되었다. 이는 Noh (2016)의 토양혼화 처리한 인삼 중 농약의 잔류특성 연구에서 bifenthrin은 2년근과 3년근 인삼 중 평균 잔류량이 검출 한

계 수준이었으며, 4년근의 경우 검출 한계 미만으로 시험농약이 비침투성 농약이기 때문에 인삼으로 흡수이행 되지 않아 검출 한계 수준 또는 검출 한계 미만으로 잔류하였다고 보고한 내용과 유사하였다. 또한 Park et al. (2011)은 carbendazim과 chlorpyrifos의 고추 부위별 잔류 양상 연구에서 carbendazim은 과경, 과타, 과육 중 과경의 잔류량이 가장 높았으며, 이는 carbendazim이 잎을 통해 흡수되어 과경으로 이행되었기 때문인 것으로 보고하였다.

#### 수확전 약제 처리일 및 처리 횟수에 따른 잔류 특성

당귀 중 carbendazim과 metconazole의 잔류 농약 분석 결과 두 시험 농약은 약제 살포 직후에 채취한 시료를 제외하고 수확전 약제 처리일과 처리 횟수에 따라 유사한 잔류양상을 보였다. Carbendazim의 잔류량은 수확 21일전 3회 살포한 처리구에서 0.14 mg/kg, 수확 14일전 3회 살포 처리구에서 0.24 mg/kg, 수확 7일전 4회 살포 처리구에서 0.29 mg/kg으로 처리 횟수가 많고 최종 약제 살포일이 수확 예정일에 가까울수록 잔류량이 높은 경향이었다. Metconazole의 경우에도 3회 처리구보다 4회 처리구에서 잔류량이 더 높았으며, 수확 21일전과 14일전 3회 살포한 처리구의 잔류량은 각각 0.19와 0.23 mg/kg으로 약제 살포 시기가 수확예정일에 가까울수록 잔류량이 높아 carbendazim과 유사한 경향이었다. 이와 같이 살포 횟수가 많고 농약 살포 시기가 수확일에 가까울수록 잔류량이 높은 결과로 보아 살포 횟수와 살포 시기가 당귀 중 두 시험농약의 잔류량에 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 이는 Noh et al. (2012)이 보고한 azoxystrobin과 difenoconazole의 인삼 중 잔류 특성 연구에서 살포 횟수와 수확전 약제 살포일이 잔류 특성에 영향을 미친다는 결과와 유사하였으며, Han et al. (2004)은 포도 중 tebuconazole의 잔류성에 미치는 변동요인에 대한 연구에서 수확전 처리 횟수가 증가함에 따라 잔류량이 높게 나타났으며, 최종 약제 살포 후 경과 일수가 길수록 잔류량이 적게 나타나 처리 횟수와 최종 처리 후 경과 일수가 잔류량 변화에 중요한 요소임을 보고한 바 있다.

#### 초기 부착량에 따른 약제 살포 당일의 잔류 특성

Carbendazim은 Table 8에 제시한 바와 같이 유효성분 12.5%를 함유하고 있는 액상수화제를 1,000배 희석 살포하여 실제 살포된 양은 0.025 kg a.i./10a이었다. 또한 metconazole은 20% 액상수화제를 3,000배 희석 살포하여 실제 살포된 양은 0.013 kg a.i./10a로 carbendazim이 이론적으로 약 1.9배 더 많은 양이 살포되었다. 이에 따라 당귀 중 carbendazim과 metconazole의 약제 살포 당일 채취한 시료의 평균 잔류량을 비교하였을 때, 각각의 잔류량은 0.49와 0.23 mg/kg으로 carbendazim의 잔류량이 약 2.1배 정도 높은 것으로 나타나 살포된 약량과 살포 당일에 채취한 시료의 잔류량의 비율이 유사한 경향을 보였다. 농약의 잔류량은 농약의 이화학적 특성, 작물의 형태 및 재배 환경에 영향을 받게 되는데(Kwon et al., 2004), 두 시험 농약은 동일한 작물에 대한 시험약제의 제형, 살포방법, 포장시험의 조건이 동일하였으므로 살포 후 부착된 농약의 양이 살포 당일의 잔류량에 영향을 미친 요인이라고 판단되었다. 이는 살포기 종류별 살포물량별 사과 중 농약 잔류량의 비교 연구(Moon et al., 2016)에서 사과 중 fluquinconazole의 잔류량이 flusilazole의 잔류량보다 4배 정도 높은 것은 제품 중 fluquinconazole의 함량이 flusilazole보다 약 4배가 높아 더 많은 양이 살포되었기 때문이라는 보고와 유사하였다.

당귀 중 carbendazim의 약제 살포 당일 채취한 시료와 수확 예정일에 채취한 시료의 평균 잔류량은 각각 0.47과 0.27 mg/kg으로 약제 살포 당일 채취 대비 수확 예정일 시료 중 잔류량은 약 43%가 감소하였다. Seo (2005)는 시설 재배 조건에서 상추 중 carbendazim의 초기 잔류량과 약제 살포 14일 후의 잔류량을 비교하였을 때 소실률은 기준량과 배량 각각 94.58과 95.04%이었으며, 노지재배 조건에서 약제 살포 10일 후의 잔류량은 초기 잔류량의 94.08과 94.81%가 소실되었다고 보고하였다. 또한 Kim et al. (2008)은 시설재배 상추에서 benzimidazole계 농약의 분해특성 연구에서 상추 중 carbendazim의 약제 살포 2시간 후의 잔류량은 49.73 mg/kg이었으며, 약 5일 후에는 잔류허용기준인 5 mg/kg 미만으로 감소하였다고 보고한 바 있다. 이와 같이 작물 중 신속히 분해 및 소실되는 carbendazim의 특성 때문에 잔류량이 낮은 것으로 판단되었다.

#### 약제 살포 당일 시료 대비 수확 예정일 시료의 잔류량 비교

Metconazole의 경우 약제 살포 당일 시료와 수확 예정일 시료의 평균 잔류량은 0.23과 0.26 mg/kg으로 거의 유사한 수준이었으며, carbendazim과는 상이한 결과를 보였다. 이는 인삼에 대한 triazole계 농약의 잔류허용기준 설정 연구

**Table 8.** Ratios of the nominal amount sprayed and residual concentration of carbendazim and metconazole in samples collected 3 hours after last spray

Pesticide	Nominal amount sprayed (kg a.i./10a)	Ratio	Residue concentration (mg/kg)	Ratio
Carbendazim	0.025	1.9	0.49	2.1
Metconazole	0.013	1	0.23	1

**Table 9.** Safety assessment of the test pesticides in *Angelica gigas* Nakai

Pesticide	Spray day before harvest	Average concentration (mg/kg)	Food daily intake (g)	ADI <sup>a)</sup>	EDI <sup>b)</sup>	%ADI <sup>c)</sup>
				(mg/kg-bw/day)		
Carbendazim	40-30-21	0.14	0.34	0.03	4.76×10 <sup>-5</sup>	0.1587
	30-21-14	0.24			8.16×10 <sup>-5</sup>	0.2720
	30-21-14-7	0.29			9.86×10 <sup>-5</sup>	0.3287
	21-14-7-0	0.49			16.66×10 <sup>-5</sup>	0.5553
Metconazole	40-30-21	0.19	0.34	0.01	6.43×10 <sup>-5</sup>	0.6460
	30-21-14	0.23			7.82×10 <sup>-5</sup>	0.7820
	30-21-14-7	0.26			8.84×10 <sup>-5</sup>	0.8840
	21-14-7-0	0.23			7.82×10 <sup>-5</sup>	0.7820

<sup>a)</sup>Acceptable daily intake, <sup>b)</sup>Estimated daily intake, <sup>c)</sup>(EDI/ADI)×100

에서 인삼 중 metconazole의 약제 살포 2시간 후와 50일 후 시료의 잔류량은 기준량 처리구에서 모두 0.02 mg/kg이었으며, 배량 처리구에서 0.03과 0.02 mg/kg으로 비슷한 수준을 보였다는 결과와 유사하였다(An, 2012). 또한 사과 중 triazole계 살균제 diniconazole과 metconazole의 잔류양상 연구에 의하면 사과 중 diniconazole의 반감기는 기준량 처리구와 3회 처리구에서 각각 3.9일과 4.7일이었으며, metconazole의 경우에는 12.6일과 13.3일로 metconazole이 diniconazole에 비하여 반감기가 다소 긴 것으로 보고된 바 있다(Kim et al., 2012).

**안전성 평가**

당귀에 대한 시험농약의 안전성을 평가하기 위하여 일일 섭취허용량대비 일일섭취추정량인 %ADI를 산출한 결과를 Table 9에 제시하였다. Carbendazim의 %ADI는 0.00004~0.00014%이었고, metconazole의 경우 0.00017~0.00024%으로 당귀 중 시험농약의 %ADI는 상당히 낮은 수준이었으며, 이는 당귀가 필수 섭취 식품이 아니어서 일일섭취량이 다른 작물에 비해 상대적으로 낮기 때문이라고 판단되었다. 따라서 carbendazim과 metconazole은 약제 살포 당일 수확한 시료를 포함하여 모든 처리구의 %ADI가 0.0003% 미만으로 시험농약에 대한 당귀의 잔류수준은 인체에 안전한 것으로 평가되었다. Park et al. (2015)은 2010년부터 2012년까지 서울시 공영도매시장 내 반입된 농산물 중 들깨잎 4,063건, 상추 2,248건을 대상으로 잔류농약을 분석하고 안전성을 평가한 결과 carbendazim의 %ADI는 들깨잎과 상추 각각 0.003과 0.001%로 들깨잎과 상추 섭취에 의한 위해성이 낮았다고 보고하였다. 또한, Do et al. (2010)은 2006년부터 2010년까지 경기도내 유통 과실류 33품목, 2,558건을 대상으로 잔류농약 위해평가를 실시한 결과, metconazole의 %ADI는 모두 0.9% 미만으로 안전한 수준이었다고 보고한 바 있다.

**감사의 글**

본 연구는 2014년도 농촌진흥청 용역연구개발과제의 연구개발비 지원(PJ010359)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

**Literature Cited**

Ahn, C. H., Y. H. Kim, H. S. Eom, G. H. Lee and G. H. Ryu (2014) A study on crop group for pesticide efficacy and crop safety of minor crops, Korean J. Pestic. Sci. 18(4):364-375.

Ahn, J. W., Y. H. Jeon, J. I. Hwang, J. M. Kim, D. R. Seok, E. H. Lee, S. E. Lee, D. H. Chung and J. E. Kim (2013) Monitoring of pesticide residues and risk assessment for medicinal plants, J. Fd Hyg. Safety. 28(1):13-18.

An, J. M. (2013) Study of pesticide residue allowed standard of triazole on panax ginseng, A thesis for the degree of Master, Hoseo University, pp.33-36.

Bae, B. J., H. K. Lee, K. A. Son, G. J. Im, J. B. Kim, T. H. Kim, S. Chae and J. W. Park (2012) The residue property of fungicide boscalid and fludioxonil at the same time harvest leafy-vegetables, Korean J. Pestic. Sci. 16(2):98-108.

Cho, K. W., H. J. Par, C. H. Bae, Y. S. Kim, D. C. Shing, S. Y. Lee, S. H. Lee, C. K. Jung, Y. K. Park, B. S. Kim and K. S. Lee (2010) Residual toxicity of bifenthrin and imidacloprid to honeybee by foliage treatment, Korean J. Pestic. Sci. 14(3):226-234.

Cook, D., D. R. Gardner, J. M. Roper, C. V. Ransom, J. A. Pfister and K. E. Panter (2016) Fungicide treatment and clipping of *Oxytropis sericea* does not disrupt swainsonine concentrations, Toxicon. 122:26-30.

Do, Y. S., J. B. Kim, S. H. Kang, N. Y. Kim, M. N. Um, Y. B. Park, M. S. Oh and M. H. Yoon (2012) Risk assessment of pesticide residues in fruits collected in Gyeonggi-do, Korea from 2006 to 2010, Korean J. Pestic. Sci. 16(2):85-97.

Han, S. S., S. C. Lo and S. Y. Ma (2004) Effect of some

- variation factors on dissipation of tebuconazole in grape, Korean J. Environ. Agric. 23(3):142-147.
- Ji, K. Y. (2010) The study on establishment of MRLs for the pesticide residue safety of minor crops, A thesis for the degree of Master, Gangwon National University, p.1, pp.48-50.
- KCPA (Korea Crop Protection Association) (2015) Agrochemicals Use Guide Book, pp.100-101, p.224, pp.1314-1315.
- Kim, J. H., J. I. Hwang, Y. H. Joen, H. Y. Kim, J. W. Ahn and J. E. Kim (2012) Dissipation patterns of triazole fungicides estimated from kinetic models in apple, J. Appl. Bio. Chem. 55(4):235-239.
- Kim, J. P., J. M. Seo, H. H. Lee, M. S. Oh, D. R. Ha, H. W. Shin and E. S. Kim (2008) The degradation patterns of benzimidazole pesticides in Korean lettuce by cultivation, J. Fd Hyg. Safety. 23(2):129-136.
- Kim, S. D., B. S. Kim, S. G. Park, M. S. Kim, T. H. Cho, C. H. Han, H. B. Jo and B. H. Choi (2007) A study of current status on pesticide residues in commercial dried agricultural products, Korean J. Food Sci. Technol. 39(2):114-121.
- Kim, Y. G., T. J. An, J. H. Yeo, M. Hur, Y. S. Park, S. W. Cha, B. H. Song and K. A. Lee (2014) Effects of eco-Friendly organic fertilizer on growth and yield of *Angelica gigas* Nakai, Korean J. Medicinal Crop Sci. 22(2):127-133.
- Korea Health Industry Development Institute (KHIDI) (2015) National food & nutrition statistics II : based on 2013 Korea National Health and Nutrition Examination Survey, p.477.
- Kwon S. M., E. H. Park, J. M. Kang, H. C. Jo, S. H. Jin, P. J. Yu, B. S. Ryu and G. H. Jeong (2010) Pesticide residues survey on agricultural products before auction at whole market in Busan area during 2006-2008, Korean J. Pestic. Sci. 14(2):86-94.
- Kwon, H. Y., J. B. Kim, H. D. Lee, Y. B. Ihm, K. S. Kyung, I. H. Park and J. Choi (2004) Estimate of pesticide residues in tomato varieties using ratio of surface area to weight, Korean. J. Pestic. Sci. 8(1):30-37.
- Lee, H. S. (2011) Introduction to natural medicinal plant, Art House Book p.217.
- Lee, K. A., S. T. Kang, O. H. Kim, S. K. Park, K. T. Ha, Y. H. Choi, H. B. Jo and B. H. Choi (2010) Analysis on pesticide residue in medicinal dried fruits, Korean J. Pestic. Sci. 14(3):209-218.
- Lee, K. S. (2010) Behavior of pesticides in soil, Korean J. Pestic. Sci. 43(3):303-317.
- Lee, M. K. (2013) Management and regulation on the minor use of pesticides in Korea and foreign countries, Korean J. Pestic. Sci. 17(3):231-236.
- Lee, S. R. and G. H. Kim (2001) Development of traditional Korean snack, dasik using *Angelica gigas* Nakai, Korean J. Soc. Food Cookery Sci. 17(5):421-425.
- MAFRA (Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs) (2015) Actual Production of Industrial Crops, p.103.
- MAFRA (Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs) (2015) Major Statistics Data of Agriculture, Food and Rural Affairs, p.333.
- Michel, M. and B. Buszewski (2003) Isolation and determination of carbendazim residue from wheat grain by matrix solid phase dispersion and HPLC, J. Sep. Sci. 26(14):1269-1272.
- Moon, S. H., H. Y. Kwon, S. M. Hong, S. S. Kim, K. A. Son and C. H. Lim (2016) Comparison of pesticide residue amounts in apple trees applied by different sprayers and spray volumes, Korean J. Pestic. Sci. 20(3):264-270.
- National Agricultural Products Quality Management Service (NAQS) (2015) Annual Report for Quality Management of Agricultural Products pp.19-42.
- Noh, H. H. (2016) Residual characteristics of pesticides in ginseng as affected by the methods of processing, treatment of pesticides and cultivation, A thesis for the degree of Doctor, Chungbuk National University, p.134.
- Noh, H. H., J. Y. Lee, S. H. Park, K. H. Lee, J. H. Oh, M. H. Im and K. S. Kyung (2012) Residual characteristics of azoxystrobin and difenoconazole in ginseng, Korean J. Pestic. Sci. 16(2):131-136.
- Noh, H. H., K. W. Kang, H. K. Park, K. H. Lee, J. Y. Lee, E. Y. Lee, Y. S. Park and K. S. Kyung (2010) Processing and reduction factors of azoxystrobin and flutolanil in garlic by freeze-drying, Korean J. Pestic. Sci. 14(3):235-240.
- Park, G. S. and S. H. Ahn (2012) Quality characteristics of pound cake added with *Angelica gigas* Nakai powder, Korean J. Food Cookery Sci. 28(4):463-471.
- Park, H. I., J. M. Hwang, B. S. Kim, M. G. Lee, Y. W. Choi, M. H. Lee, J. E. Jeong and J. H. Kim (2011) Residue of pesticides carbendazim and chlorpyrifos in different parts of red pepper, Korean J. Pestic. Sci. 15(3):246-253.
- Park, J. W., K. A. Son, T. H. Kim, S. Chae, J. R. Sim, B. J. Bae, H. K. Lee, G. J. Im, J. B. Kim and J. E. Kim (2012) Comparison of the residue property of insecticide bifenthrin and chlorfenapyr in green onion and scallion under greenhouse condition, Korean J. Pestic. Sci. 16(4):294-301.
- Park, K. H., B. S. Kim, J. J. Lee, H. J. Yun, S. R. Kim, W. I. Kim, J. C. Yun and K. Y. Ryu (2012) Biological hazard analysis of *Angelica gigas* Nakai on production and marketing steps, Korean J. Soil Sci. Fert. 45(6):1216-1221.
- Park, W. H., I. S. Hwang, E. J. Kim, T. H. Cho, C. K. Hong, J. I. Lee, S. J. Choi, J. A. Kim, Y. J. Lee, M. S. Kim, G. H. Kim and M. S. Kim (2015) Pesticide residues survey and safety evaluation for perilla leaf & lettuce on the Garak-dong agricultural & marine products market, Korean J. Pestic. Sci. 19(3):151-160.
- Rural Development Administration (RDA) (2015) Pesticide Act, Instruction and Directory, pp.419-424.
- Seo, I. S. (2005) Study on the decrease transition of chlorpyrifos and carbendazim residues in lettuce, A thesis for the degree of Master, Chonnam National University, p.23.
- Sharma, D. and S. B. Singh (2012) Persistence of bifenthrin in



sandy loam soil as affected by microbial community, Bull. Environ. Contam. Toxicol, 88(6):906-908.

Son, K. A., G. J. Im, S. M. Hong, J. B. Kim, Y. B. Ihm, H. S. Ko and J. E. Kim (2012) Comparison of pesticide residues in perilla leaf, lettuce and kale by morphological characteristics of plant, Korean J. Pestic. Sci. 16(4):336-342.

Yu, Y., X. Chu, G. Pang, Y. Xiang and H. Fang (2009) Effects of repeated applications of fungicide carbendazim on its persistence and microbial community in soil, J. Environ. Sci. 21(2):179-185.

● ..... ●

## 당귀 중 bifenthrin, carbendazim, metconazole의 잔류 특성 및 안전성 평가

정혜림 · 노현호 · 이재윤 · 박효경 · 진미지 · 김진찬<sup>1</sup> · 홍수명<sup>2</sup> · 경기성\*

충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학학과, <sup>1</sup>(주)한얼씨어언스 부설연구소, <sup>2</sup>국립농업과학원 화학물질안전과

**요 약** 소면적 재배 작물인 당귀 중 bifenthrin, carbendazim 및 metconazole의 잔류 특성을 구명하고 안전성을 평가하기 위하여 이 연구를 수행하였다. 시험 약제는 수확전 약제 살포일과 횃수를 달리하여 살포하였으며, 최종 약제 살포 당일과 수확 예정일에 시료를 채취하였다. 당귀 중 시험 농약의 검출한계는 모두 0.04 mg/kg이었으며, 회수율은 72.8-85.5%로 양호하였다. 당귀 중 비침투성 농약인 bifenthrin의 잔류량은 모든 처리구에서 검출한계 미만이었으나 침투성 농약인 carbendazim과 metconazole은 각각 0.14-0.49 및 0.19-0.26 mg/kg이 검출되어 당귀 중 시험농약의 잔류에 침투성 여부에 따라 영향을 받는 것으로 판단되었다. 또한 carbendazim과 metconazole의 잔류량은 살포 횃수가 많고 수확일에 인접하여 살포할수록 높은 경향이었다. 약제 살포 3시간 후 carbendazim의 잔류량은 metconazole 잔류량의 약 2.1배 높았는데 이는 최종 약제 살포일에 이론적으로 살포된 농약의 양은 carbendazim이 metconazole의 약 1.9배 높았기 때문으로 판단되며, 이론적 살포량과 살포 당일의 잔류량의 비율이 유사하였다. 약제 살포 당일에 채취한 시료의 잔류량과 수확 예정일에 채취한 시료의 잔류량을 비교하였을 때 carbendazim과 metconazole은 수확 예정일에 채취한 시료 중 잔류량이 감소한 경향이었다. 당귀 중 시험 농약의 일일섭취허용량 대비 일일섭취추정량은 모두 0.9% 미만으로 당귀 중 carbendazim과 metconazole은 안전한 수준으로 평가되었다.

**색인어** 일일섭취허용량, 당귀, 잔류 농약, 안전성 평가

