



살충제 Dinotefuran의 무에 대한 흡수이행 및 잔류 양상

곽세연 · 황정인 · 이상협 · 강민수 · 류준상 · 강자군 · 홍성현 · 유오종¹ · 김장억*

경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부, ¹농촌진흥청 연구정책국

Plant Uptake and Residual Patterns of Insecticide Dinotefuran by Radish

Se-Yeon Kwak, Jeong-In Hwang, Sang-Hyeob Lee, Min-Su Kang, Jun-Sang Ryu, Ja-Gun Kang, Sung-Hyeon Hong, Oh-Jong You¹ and Jang-Eok Kim*

School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

¹Research Policy Bureau, Rural Development Administration, Jeonju 54875 Korea

(Received on June 7, 2017. Revised on August 11, 2017. Accepted on August 22, 2017)

Abstract The residual amounts of dinotefuran (DIN) applied to cultivated soil and radish leaf were investigated to assess uptake and residual patterns of DIN through the root and leaf. Recoveries for residual analysis of pesticides spiked with two different concentration on the radish root, leaf and soils were 85.5-104.9%. The degradation half-life of DIN in soils treated with 2.01 and 9.35 mg/kg of initial residues were 6.2-8.9 days and showed rapid degradation patterns. When analyzed radish harvested every 10 days from 40 to 70 days which were cultivated in DIN treated soil, the uptake rates from soil to whole radish by root were 4.9 to 16.7%. Root uptake amounts of DIN were 0.020-0.057 mg/kg for low (2.01 mg/kg) treatment and 0.066-0.256 mg/kg for high (9.35 mg/kg) treatment, respectively. Absorbed DIN were more distributed in the leaf than root at the early stage of harvesting, but the distribution of DIN in root tended to increase as time passage. On the other hand, as a result of foliar spraying with the standard amount, 2 times and 5 times according to the safe use standard of DIN, the initial residual amounts of DIN in leaf were 0.397, 0.788 and 1.172 mg/kg for each treatment level. And leaf uptake rates from leaf to root during experimental period were 1.7 to 7.1%. These results will be useful for determining management criteria for soil persisted pesticides.

Key words Dinotefuran, leaf uptake, radish, residual amount, root uptake

서 론

농약이 작물체에 잔류할 수 있는 경로로는 작물의 표면에 살포된 약제가 부착되거나 흡수이행되는 경우와 살포된 농약이 토양에 떨어지거나 또는 직접 토양에 처리된 농약이 작물의 뿌리를 통해 흡수이행되는 경우가 있다(Jung et al., 2004; Collins et al., 2006; Juraske et al., 2009).

작물의 표면을 통한 농약의 흡수이행은 살포된 농약의 물리화학적 특성과 작물체의 표면특성에 따라 작물체내로 흡수되어 대부분 체관액과 함께 작물 전체로 이행될 수 있다

(Charles 2004). 실제로 Kang 등(2016)은 밀에 살포된 살균제 fludioxonil 및 metconazole이 밀 껍질 내부의 가식부인 밀알에 전체 잔류량의 0.5-0.8%가 분포한다고 보고하였고(Kang et al., 2016), Lee 등(2015)은 침투이행성 약제 fluquinconazole 및 tetraconazole을 지상부에 살포하였을 때, 양과의 가식부로 이행되는 결과를 보고한 바 있다(Lee et al., 2015). 농약의 이화학적 특성과 제형, 작물의 형태, 재배 환경 등 다양한 요인에 의해 농약의 작물체내로의 흡수이행성이 달라질 수 있으며, 엽경채류 및 과채류와 같이 직접 가식부에 살포되는 경우와 달리 두류, 근채류 및 서류와 같이 약제살포부위와 실제 식용으로 하는 부위가 다른 경우 살포된 농약이 이행 됨으로써 가식부에도 잔류농약이 검출될 수 있기 때문에 작물을 부위별로 구분하여 농약의 잔류양상

*Corresponding author
E-mail: jekim@knu.ac.kr

을 파악할 필요가 있다.

토양잔류 농약은 토양수분과 함께 작물의 뿌리 및 덩이줄기 등과 같은 기관으로 일부 확산 및 흡수되어 물관부(xylem)를 따라 작물체로 이행될 수 있으며, 친환경 유기농 산물에서 농약이 검출되어 부적합을 초래하는 사례들은 토양에 잔류된 농약의 일부가 흡수이행될 수 있음을 보여준다(Kim et al., 2011; Ahn et al., 2012). Hwang 등(2016; 2015)과 Kim 등(2014)의 흡수이행 연구결과는 토양으로부터 흡수된 농약은 흡수 경로인 작물체의 뿌리에 대부분 잔류한다고 보고하였으며, 특히 토양과 밀접히 재배되는 근채류 및 서류의 경우 농약의 흡수이행에 의한 잔류성 문제가 빈번히 일어날 가능성이 있다(Hwang et al., 2016; 2015; Kim et al., 2014). 토양에 잔류하는 농약의 흡수이행으로 인한 작물의 안전성 유무는 농약의 환경 및 작물 내에서의 이동성과 작물로의 흡수율 및 작물의 어디에 분포하는가에 따라 달라진다. 따라서 토양잔류 농약의 작물로의 흡수이행 정도와 토양 중 동태를 규명할 필요가 있으며 이에 따라 토양 및 작물의 표면으로부터 흡수된 농약의 안전성 확보를 위해 두 가지 경로를 통한 작물 중 농약의 흡수이행 및 분포 양상을 이해하는 것이 요구된다.

시험대상 작물인 무(*Raphanus raphanistrum* subsp. *Sativus*)는 우리나라에서 채소 중 재배면적이 가장 넓어 그 면적이 7만여 헥타르에 달하고 연간 450여만 톤이 생산되고 있으며, 국민영양통계에 따르면 1인당 하루에 3.9 g의 무청과 21.94 g의 무를 섭취하고 있는 것으로 조사되어 다소비 식품 중 하나로 분류되어 있다(KOSIS 2016; KHIDI 2014). 현재 식품의약품안전처에서는 무 뿌리와 건조뿌리 및 무 잎으로 구분하여 74개, 2개 및 59개의 농약잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 설정하고 있다(MFDS 2016).

본 연구에서는 무에 등록되어 사용되며 물에 대한 용해도가 높은 neonicotinoid계 살충제 dinotefuran (DIN)의 경엽 및 토양 살포에 따른 무로의 흡수이행 정도를 평가하기 위하여 무의 부위별 잔류량을 분석하여 분포양상을 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

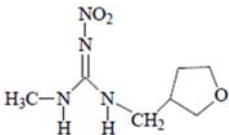
농약 및 시약

Dinotefuran 표준품(99.6%)은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsbug, Germany)사의 것을(Table 1), 제품은 10% 수화제(동부팜한농, 오신)를 사용하였다. Acetonitrile 및 methanol은 HPLC 등급으로 Burdick & Jackson Inc. (Muskegon, MI, USA)에서 formic acid (>95% 순도) 및 acetic acid (>99% 순도)는 ㈜덕산(Seoul, Korea)에서 ammonium formate (>99% 순도)는 Sigma Aldrich Co. (St. Louis, MO, USA)로부터 각각 구입하여 사용하였다. 정제에 이용된 C₁₈ 및 primary secondary amine (PSA) 시약은 Agilent Technologies Inc. (Sana Clara, CA, USA)에서 구입하여 사용하였다.

시험포장 및 약제살포

무에 대한 DIN의 흡수이행 시험은 경상북도 김천시 조마면 장암리에 위치한 노지재배 포장에서 70일간 진행하였다. 시험 구획은 가로 × 세로 면적 1.0 m × 5.0 m를 한 시험구로 하여 3반복 배치하였으며 처리구 간 1 m 이상의 완충구를 두었다. 토양 살포 후 뿌리를 통한 지상부로의 흡수이행을 살펴보기 위한 상향흡수이행 처리구의 경우 저농도 및 고농도 처리구로 구분하였으며, 경엽 처리하여 잎과 줄기를 포함하는 지상부에서 뿌리로의 하향흡수이행을 살펴보는 처리구는 농약사용지침서(KCPA 2016)의 사용량을 기준으로 하여 기준량, 2배량 및 5배량 처리구로 구분하였다. 상향흡수이행 처리구는 토양 중 농도가 각각 2.0(저농도) 및 10.0(고농도) mg/kg가 되도록 토양 전면에 고르게 살포한 후 지표로부터 10 cm 깊이까지 잘 균질화하였다. 무는 약제살포 12 시간 후 한 처리구 당 20 × 20 cm 재식간격으로 파종하였고, 파종 후 비닐 멀칭하여 일주일 간격으로 0.2 L/min의 관개수를 3시간씩 공급하였다. 하향흡수이행 시험에서 살포된 약액이 줄기를 타고 토양 및 뿌리로 흘러 드는 것을 완전히 차단하기 위해, 멀칭된 비닐의 틈을 흡습 종이와 비닐 막으

Table 1. Physicochemical properties of DIN

Pesticide	Dinotefuran
Structure	
Chemical name	(RS)-1-methyl-2-nitro-3-(tetrahydro-3-furylmethyl)guanidine
Molecular Weight	202.21
Solubility	In water 39.8 g/L (20°C). In hexane 9.0 × 10 ⁻⁶ , heptane 11 × 10 ⁻⁶ , xylene 72 × 10 ⁻³ , toluene 150 × 10 ⁻³ , dichloromethane 11, acetone 58, methanol 57, ethanol 19, ethyl acetate 5.2 (all in g/L, 20°C).
Stability	Stable at 150°C (DSC). Hydrolysis DT ₅₀ >1 y (pH 4, 7, 9). Photodegradation DT ₅₀ 3.8 h (sterilised/natural water).

로 밀봉하여 무 잎에만 약액이 살포되도록 농약사용지침서에 따라 최종 수확 30일 전과 21일전인 파종 후 40일과 49일에 총 2회 살포하였다. 대조구는 DIN을 살포하지 않고 무를 재배한 대조구와 DIN은 살포하였으나 무를 파종하지 않은 토양 대조구를 포함하였다.

시료채취 및 전처리

시료 채취는 토양의 경우 약제 처리 12시간 후를 0일로 하여 0, 3, 7, 14, 21, 30, 40, 50, 60 및 70일까지 표층 0-15 cm 깊이의 토양을 매회 1 kg 이상 채취하였다. 채취한 토양 시료는 즉시 그늘에서 풍건 한 후 2 mm체에 통과시켜 폴리에틸렌 비닐팩으로 밀봉하여 냉동보관 하였다. 토양은 농촌진흥청 토양 분석법(RDA 2000)에 따라 토성을 분석하였다. 상향 흡수이행 시험구의 무 시료 수확은 약제 살포 후 40일부터 10일 간격으로 총 4회에 걸쳐 70일까지 균일한 크기의 무를 대표성이 있도록 수확하였다. 하향 흡수이행 시험구는 최종 약제 처리 4시간 후 약액이 완전히 마른 뒤 수확한 무를 49일차 시료로 하여 49, 55, 60, 65 및 70(최종 수확)일에 수확하였다. 수확한 무는 채소류의 표준제조법(MFDS 2012)에 따라 잎과 뿌리로 분리하여 실험실로 운반하여, 뿌리에 묻어있는 토양 잔류물을 물로 가볍게 씻어 내린 후 각 부위별 길이 및 무게를 측정 한 뒤 드라이아이스와 함께 균질화하여 -20°C 이하의 냉동고에 잔류분석 전까지 보관하였다.

시료 중 잔류농약분석법

토양시료 중 DIN는 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) AOAC (Association of Official Agricultural Chemists)법을 변형하여 분석하였다 (Lehotay 2007). 토양시료 10 g을 50 mL 원심분리관에 칭량하고, 5 mL의 증류수를 첨가한 뒤 2% acetic acid가 포함된 acetonitrile 용액을 15 mL 가하여 vortex (Multi-Tube Vortex Mixer, Talboy®, USA)로 5분간 진탕 추출 후 원심분리(4,000 rpm, 5 min)하여 상등액 2 mL를 취하였다. 추출한 상등액은 50 mg PSA와 함께 정제한 후 원심 분리하였다.

무 뿌리와 잎 시료의 경우 각각 10 g을 50 mL 원심분리관에 칭량한 후 2% acetic acid가 포함된 acetonitrile 15 mL를 첨가하여 homogenizer로 5분간 10,000 rpm으로 고속마쇄하여 추출하였다. 추출 후 추출용매 5 mL를 이용하여 잔여물을 씻어낸 다음 추출물과 합하여 원심분리(4,000 rpm, 5 min)하였다. 무 뿌리의 경우 추출한 상등액 2 mL를 취하여 50 mg PSA가 담긴 centrifuge tube에 옮겨 정제하였으며, 무 잎의 경우 50 mg C₁₈을 이용하여 정제하였다. 정제한 각 시료액은 원심분리(4,000 rpm, 5 min)하여 시료액 전량을 0.2 µm nylon filter에 여과한 후 Shimadzu Nexera UFLC에 Shimadzu LC/MS 8030이 장착된 LC-MS/MS로 분석하

였다.

분석 기기의 이동상은 0.1% formic acid가 첨가된 5 mM NH₄OAc buffer용액과 메탄올(MeOH)용액을 사용하였으며, 분석 column은 Kinetex C18 [100 mm (L) × 2.10 mm (i.d.), 2.6 µm]을 사용하였다. DIN의 정량분석을 위해 LC-MS/MS의 ionization mode는 ESI positive mode를 이용하였고 MRM mode를 이용하여 분석하였다. 정량분석은 DIN 표준품을 각 무처리 시료 추출액과 혼합하여 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 및 0.5 mg/L 농도로 matrix matched calibration을 작성한 후 측정된 peak area와 비교 산출하였다. 정확성, 정밀성, 재현성을 평가하기 위한 회수율 시험은 무처리 시료 중 DIN이 0.05 및 0.5 mg/kg 수준이 되도록 처리하여 실시하였다. 시험법에 대한 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 기기에 10 µL의 혼합표준액을 주입하여 얻어진 기기상의 최소검출량(maximum detectable amount, MDA)에 따라 아래의 식과 같이 산출하였다.

$$\text{LOQ (mg/kg)} = [\text{MDA (ng)} / \text{Injection volume (}\mu\text{L)}] \\ \times [\text{Final sample volume (mL)} / \text{Sample amount (g)}]$$

결과 및 고찰

재배기간 중 무의 증체율

시험 기간 중 무의 부위별 길이 및 무게변화를 측정 한 결과는 Fig. 1과 같았다. 무 뿌리의 평균 길이는 파종 후 40일경 19.6 cm에서 70일경 40.2 cm로 약 2배가량 증가하였으며, 이 기간 중 뿌리의 직경은 3.1 cm에서 8.2 cm로 약 2.6배 증가하였다. 뿌리의 평균 중량은 64.9 g에서 1,028.0 g으로 15.8배 가량 증가한 것으로 나타나 무 뿌리가 비대 성장하였음을 확인 할 수 있었다. 또한, 무 잎의 경우 재배 초기엽수가 증가하지만 40-70일 사이 수확기에는 잎의 길이 및 무게가 증가하는 시기로, 잎의 길이 및 무게는 각각 1.7배 및 3.6배 증가하여 최종 수확한 무 잎의 길이와 무게는 38.3 cm와 291.5 g이었다. 작물 중 농약의 잔류 및 소실양상은 기상변화 등과 같은 환경적인 요인의 영향을 받기도 하지만 무와 같이 비대 성장하는 작물의 경우 활발한 성장과 함께 토양 중 잔류 농약도 뿌리로 흡수될 수 있으며, 흡수된 농약의 농도는 증체율의 영향으로 희석되어 나타날 수 있다 (Marin et al., 2003; Fantke et al., 2013; Hwang et al., 2014).

Dinotefuran의 잔류분석법

시료 중 DIN의 정량분석은 LC-MS/MS를 이용하였다. Matrix matched calibration을 작성한 결과 각 성분의 검량선은 결정계수(R²) 0.99 이상의 양호한 직선성을 보여 정량 분석에 적합하였다. 기기 분석 시 MDA는 0.025 ng이었으며, 그에 따른 분석법의 LOQ는 0.005 mg/kg이었다. 토양

Table 2. Recoveries and LOD of DIN in soil and each radish compartment

Pesticide	Sample	Fortification level (mg/kg)	Recoveries ^{a)} (%) ± SD ^{b)}	LOD ^{c)} (mg/kg)	MDA ^{d)} (ng)
Dinotefuran	Soil	0.05	104.89 ± 1.36	0.005	0.025
		0.25	104.56 ± 0.54		
	Root	0.05	109.00 ± 8.72		
		0.25	100.27 ± 3.95		
	Leaf	0.05	85.45 ± 3.46		
		0.25	104.89 ± 3.63		

^{a)} Mean of triplication; ^{b)} SD, Standard deviation; ^{c)} LOD, Limit of detection; ^{d)} MDA, Minimum detectable amount

Table 3. Physicochemical properties of the radish-cultivated soils

Soil texture	pH (1:5)	Exchangeable cations (cmol./kg)			OM ^{a)} (g/kg)	EC ^{b)} (dS/m)	Particle distribution (%)		
		K	Ca	Mg			Sand	Silt	Clay
Loamy sand	5.6 ± 0.0	0.8 ± 0.0	2.3 ± 0.0	0.5 ± 0.0	26.3 ± 2.4	1.7 ± 0.1	87.5 ± 0.7	9.6 ± 0.5	2.9 ± 0.2

^{a)} OM, organic matter; ^{b)} EC, electrical conductivity

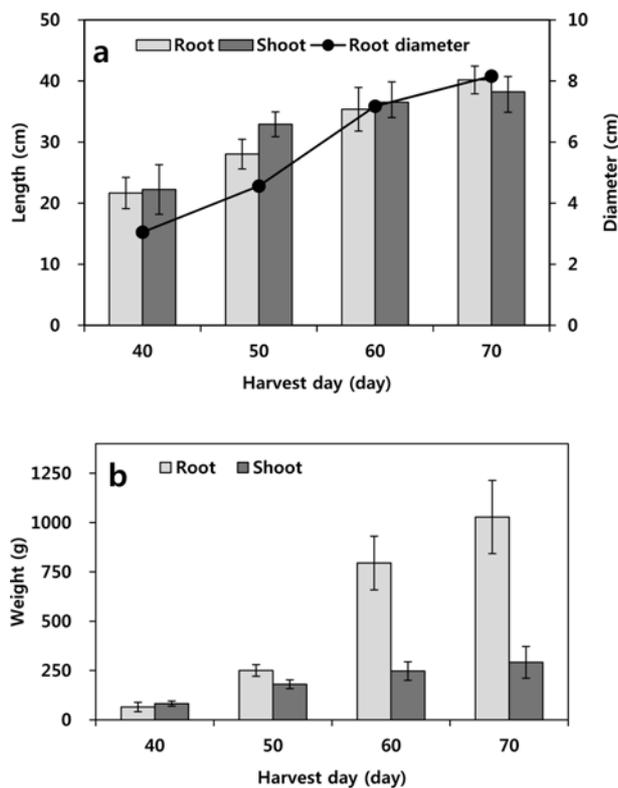


Fig. 1. Changes in length (a) and weight (b) of each part of radish plant during experimental periods.

및 무 부위별 시료에 대한 DIN의 회수율시험 결과는 Table 2와 같이 85.5-109.0%, 변이계수(coefficient of variation, CV)는 1.7-8.6% 수준으로 잔류농약분석 기준인 70~120% 회수율을 만족하고 변이계수 10% 이내를 만족하였다. LC-MS/MS로 분석된 각 시료별 chromatogram에 간섭 peaks는 존재하지 않았다.

토양 중 잔류 특성

무를 재배한 토양은 유기물이 2.6% 포함된 사질양토로 뿌리에 산소가 잘 공급될 수 있으며 pH 5.6의 약 산성으로 무를 재배하기에 적합한 토양이었다(Table 3). 무 파종 전 토양에 DIN을 2 및 10 mg/kg의 농도로 처리된 토양 중 DIN의 초기 잔류량은 저농도 처리구와 고농도 처리구에서 각각 2.01 및 9.35 mg/kg으로 나타나 약제가 잘 혼화처리 되었음을 확인 할 수 있었다. Fig. 2와 같이, 무를 재배한 토양 중 DIN의 잔류량은 시간이 경과함에 따라 계속해서 감소하여 최종 수확일에 토양 중 DIN은 저농도 처리구에서 검출한계 미만으로 검출되었다. 고농도 처리구의 경우 0.07 mg/kg으로 검출되어 두 처리구에서 DIN은 99.2-100% 감소하였다. 이 결과를 바탕으로 토양에서 재배기간 중 DIN의 잔류감소 회귀식을 구하였다. 저농도 처리구에서 DIN의 회귀식은 $y=3.6911e^{-0.112x}$ 로 결정 계수(R^2)값이 0.8848이었으며, 고농도 처리구의 감소 회귀식은 $y=12.464e^{-0.078x}$ 로 결정 계수(R^2)값이 0.9537로 나타났다. 따라서 토양 중 DIN의 분해 반감기는 6.2-8.9일로 토양 중 초기 농도와 관계없이 빠른 분해 및 소실 양상을 보였다.

무 재배 토양에서 DIN은 약제 살포 후 21일까지는 서서히 분해되는 경향을 보이다가 그 잔류량이 96.2-85.6% 감소하여 30일부터 최종 수확일 까지 매우 느리게 분해되는 경향을 보였다. 이는 무의 생육상에 따라 지상부의 엽수 증가가 일어나는 시기로 토양으로부터 양분 및 수분의 흡수가 왕성한 시기이며, 물에 대한 용해도가 높고 log P 값이 상대적으로 낮은 dinotefuran의 물리화학적 성질이 크게 기인하여 토양 용액과 함께 무로 흡수이행되어 나타난 것으로 판단된다. 따라서 이러한 분해 양상을 감안하면 약제 살포 후 21일까지 토양 중 DIN의 분해 반감기는 더 길어진다고 할

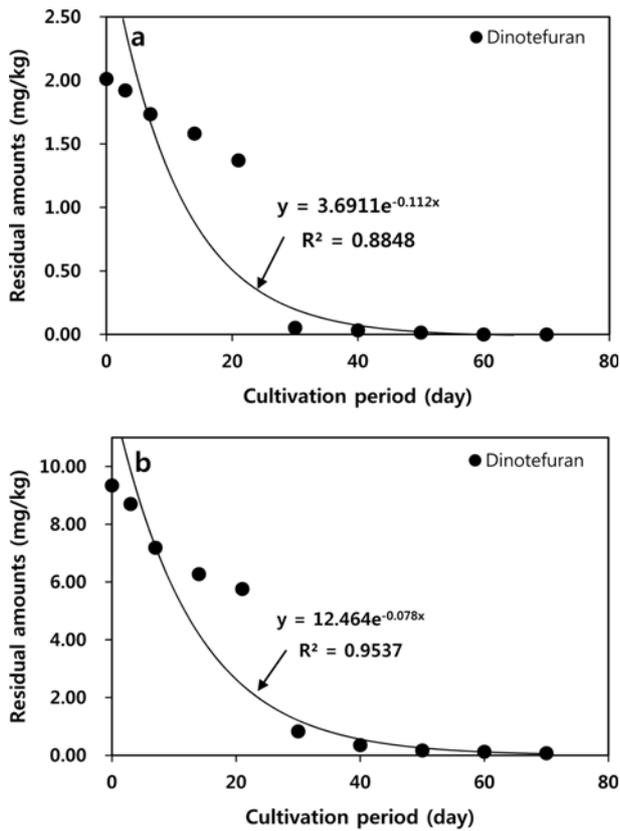


Fig. 2. Time-dependent residual patterns of DIN in soils treated with concentration of (a) 2 and (b) 10 mg/kg DIN over the cultivation period.

수 있다. 반면, 무를 재배하지 않은 대조구 토양 중 DIN의 분해율은 84.0-90.3%로 무 재배 토양에 비해 상대적으로 느린 분해 경향을 보여주었다. 또한 살포 후 21일에서 30일 동안 DIN의 감소율은 14.4-32.9%로 무 재배 토양 보다 낮게 나타났다. 이러한 결과는 DIN이 잔류되어 있는 토양에서 작물을 재배할 경우 토양 중 DIN의 소실양상에 상당한 영향을 미칠 수 있는 요인 중 하나로 생각된다.

상향 흡수이행

토양에 잔류된 DIN의 무로 상향 흡수이행된 양을 조사하기 위해 무를 부위별로 분석한 결과는 Table 4과 같다. 약제 살포 40일 후 수확한 무 중 DIN의 잔류량은 저농도 처리구의 경우 무 뿌리와 무 잎에 대해 각각 0.034 및 0.076 mg/kg, 고농도 처리구에서 0.111 및 0.371 mg/kg이었다. 재배기간 동안 DIN은 토양 중 초기 잔류 농도의 4.9-16.7%가 무 전체로 흡수되었으며 토양 중 초기 잔류량이 높을수록 흡수된 농약의 양도 증가하는 것으로 나타나 토양 잔류농약의 작물 흡수이행량을 예측하는데 유용한 자료가 될 수 있다. 하지만 재배 기간이 경과함에 따라 흡수된 무 중 DIN의 잔류량이 계속해서 감소하는 경향을 보이는데, 이러한 결과는 Hwang 등(2016)의 연구에서 무로 흡수된 endosulfan 농도가 무의 성장과 함께 약 70% 이상 감소하였다는 결과와 비슷하게 다른 작물에 비해 비대성장률이 높은 무 중 잔류농약의 희석효과가 크게 나타난 것이라고 할 수 있다. 따라서 수확 일자별 무의 증체율을 고려하여 무 부위별 흡수된 농약을 절대량으로 환산하였을 때, 실제로 무 뿌리로 흡수된 DIN의 양은 40일경 2.21-10.57 µg에서 70일경 7.20-69.90 µg까지 증가하는 것으로 나타났다.

무로 흡수된 DIN의 부위별 잔류분포는 Fig. 3와 같이, 저농도 처리구에서 무 뿌리에 21.2-45.4%, 잎에 54.9-78.8% 분포하여 뿌리보다 잎에 상대적으로 더 많이 분포하는 경향을 보였으며, 고농도 처리구의 무에서는 40일에서 50일 까지 수확 초기 무 뿌리 보다 잎에 더 많이 분포하지만 시간이 경과함에 따라 60일 경과 후부터 무 뿌리 중 분포가 초기에 비해 4.1배 증가하였다. Woo 등(2000)은 잎에서 증산 작용에 의해 수분을 잃어 잎의 수분 포텐셜이 낮아지게 되고, 상대적으로 수분 포텐셜이 높은 줄기 및 뿌리의 통도조직을 통해 수분을 잡아 당겨 작물체내 수분 이동이 일어난다고 설명한 바 있다. 따라서 이러한 결과는 무 뿌리의 성장보다 잎의 성장이 먼저 일어나고 파종 후 50일경까지 엽수

Table 4. Residual amounts of DIN in each compartment of radish cultivated in soil treated with DIN

Pesticide	Treatment level (mg/kg)	Sampling date (day)	Residual amount ^{a)} (mg/kg) ± SD ^{b)}		
			Compartment of radish		
			Root	Leaf	Whole
Dinotefuran	2	40	0.034 ± 0.001	0.076 ± 0.008	0.057 ± 0.002
		50	0.011 ± 0.000	0.041 ± 0.004	0.028 ± 0.008
		60	0.011 ± 0.001	0.047 ± 0.005	0.020 ± 0.002
		70	0.007 ± 0.000	0.030 ± 0.001	0.012 ± 0.001
	10	40	0.111 ± 0.005	0.371 ± 0.031	0.256 ± 0.012
		50	0.089 ± 0.004	0.232 ± 0.013	0.173 ± 0.005
		60	0.075 ± 0.005	0.194 ± 0.010	0.106 ± 0.013
		70	0.068 ± 0.007	0.058 ± 0.006	0.066 ± 0.007

^{a)} Mean of triplication; ^{b)} SD, Standard deviation

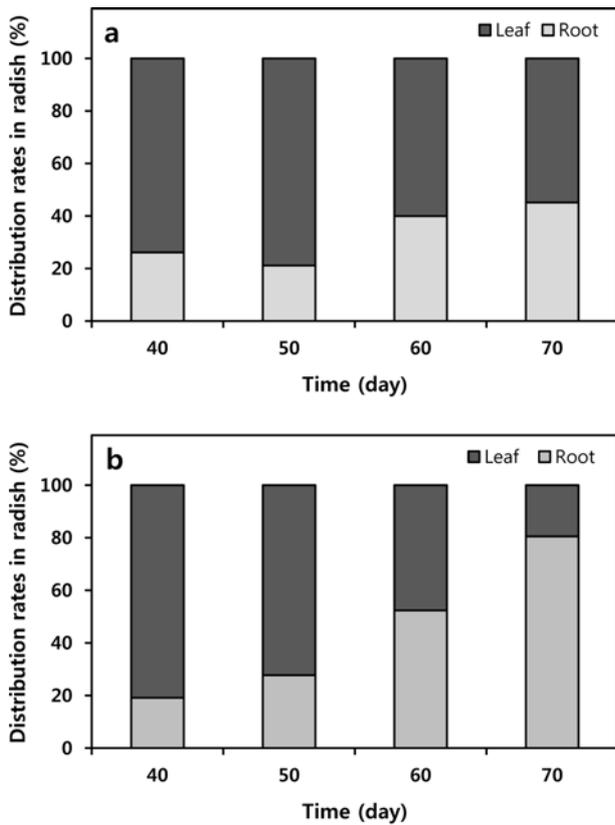


Fig. 3. Distribution patterns of dinotefuran (DIN) in radish grown in soils treated with 2 (a) and 10 (b) mg/kg.

증가 최성기에 접어드는 무의 생육상과 물에 대한 용해도가 높고 낮은 log P 값으로 인해 극성이 높은 특성을 가진 DIN의 물리화학적 특성으로 인해 잎으로의 증산작용 및 성장에 필요한 양분의 상향 이동성이 증가하여 이와 함께 흡수된 DIN이 잎에 대부분 잔류하게 된 것으로 보여진다. 또한 파종 후 50일경부터는 근부 비대 최성기에 달하여 토양으로부터 무 뿌리로 수분의 흡수가 활발해지고, 재배 기간 중 기온 상승으로 인해 잎에서 수분손실이 일어나 상대적으로 무 뿌리 중 흡수되어 잔류하는 DIN의 양은 증가하지만 무 잎 중 DIN이 소실되어 부위별 분포양상이 다르게 나타난 것으로 판단된다.

하향 흡수이행

약액이 무 재배 토양 및 뿌리로 흘러 들지 않도록 하여 경엽 살포한 후 채취한 해당 토양 중 DIN의 잔류량은 정량 한계 미만으로 나타나 무 뿌리를 통한 약제의 흡수는 일어나지 않았음을 확인하고, 경엽 살포 후 침투된 농약의 하향 흡수이행을 살펴본 결과는 Fig. 4와 같다. 최종 약제 처리 후 수확한 무 잎 중 DIN의 초기 잔류량은 기준량, 2배량 및 5배량 처리구에 대해 0.397, 0.788 및 0.155 mg/kg였으며, 뿌리에는 0.026, 0.064 및 0.155 mg/kg로 처리 농도가 높을

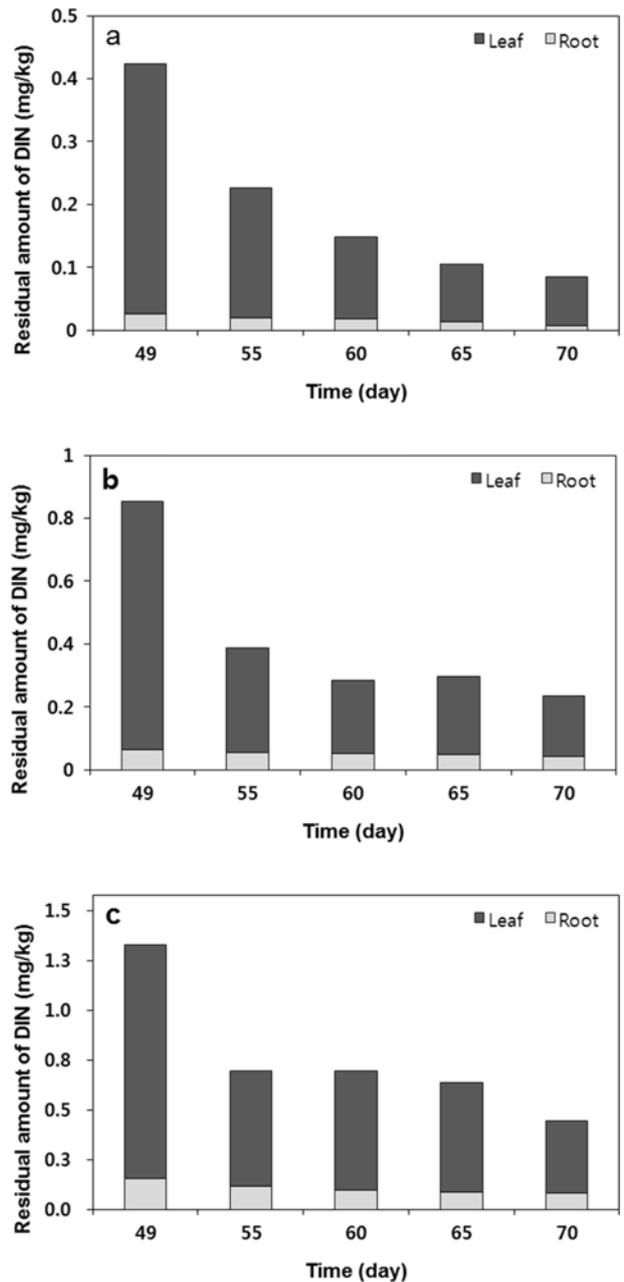


Fig. 4. Residual amounts of dinotefuran (DIN) in radish sprayed on leaves with concentration of recommended (a), 2 times (b) and 5 times (c).

수록 높게 나타났다. 이때, 최종 약제 살포 4시간 후 수확한 무 뿌리 중 DIN의 잔류량은 1차 살포한 농약이 잎으로부터 흡수되어 뿌리로 이행된 결과로서 판단되며 경엽 살포된 농약의 하향 흡수이행성을 확인 할 수 있었다. 시간이 경과함에 따라 무 잎과 뿌리 중 DIN의 잔류량은 꾸준히 감소하여 최종 수확일에 뿌리와 잎 중 잔류량은 0.007-0.083 mg/kg 및 0.078-0.360 mg/kg으로 초기 잔류량의 26.9-65.6%, 19.6-30.7%가 잔류하는 것으로 나타났다. 하지만 실질적으로 시간의 경과에 따라 흡수된 잔류량의 변화를 보기 위해 부위

별 시료의 무게에 대한 보정을 하였을 때, 무 잎 중 DIN의 절대량은 감소하는 반면 뿌리에 대해 점차 증가하는 것으로 나타나 시험기간 동안 DIN이 잎에서 뿌리로 계속해서 하향 이행을 보여주었다.

잎으로부터 흡수이행된 DIN는 49일차에 수확한 무 잎에 86.4-92.8%, 최종 수확한 무 잎에 57.1-64.8%까지 분포하여 경엽 살포된 DIN의 무 잎 중 잔류량은 처리 농도가 높을수록 높게 나타났지만 흡수이행된 DIN의 무 잎 중 분포는 처리 농도와 관계없이 비슷한 수준으로 나타났으며, 흡수된 DIN 대부분이 무 잎에 분포하였다. 무 뿌리 중 DIN의 분포는 7.1-13.6%에서 시간이 경과함에 따라 35.2-42.9%까지 증가하였다. 이러한 잔류 및 분포양상을 통해 최종약제 살포 후 무 잎 중 DIN의 잔류량을 초기 잔류량으로 하여 최종 수확일에 수확한 무 뿌리 중 잔류량과 비교하여 하향 흡수이행율을 산출하였다. 그 결과 약제 살포 후부터 최종 수확일 동안 DIN은 기준량 처리구에서 1.7%, 2배량 및 5배량 처리구에서 5.1 및 7.1%가 잎에서 뿌리로 하향이행되어 경엽 살포된 DIN의 무 부위별 분포 양상의 변화는 무 잎 중 DIN의 분해 및 소실과 잎에서부터 뿌리로의 하향이행에 의한 것으로 판단된다.

현재 DIN의 잔류허용기준은 무 뿌리에 대해 0.05 mg/kg로 설정되어 있으며, 무 잎에 대해 설정되어 있지 않다(MFDS 2016). 본 실험 결과에 따라 DIN이 2 mg/kg 이하로 잔류하는 토양에서 무를 재배하거나, 수확 30일 전 기준량으로 2회 경엽 살포하여 무를 재배할 경우, 이 때 수확한 무 뿌리 중 DIN의 잔류량은 MRL 이하로 나타나 안전하다고 할 수 있다. 하지만 무 뿌리에 비해 상대적으로 증체율이 낮은 잎 중 DIN의 잔류량은 상향 및 하향 흡수이행 시험 모두 무 뿌리 중 잔류농도 보다 3-10배 높게 검출되었고, 시간이 경과함에 따라 무 뿌리 중 분포가 증가하기는 하지만 상향 및 하향이행 시험 모두에서 무 잎 중 분포율이 더 높게 나타나 무청에 대한 안전성 평가 시 부적합 판정을 받을 가능성이 크다. 그리고 무청은 일반적으로 건조가공 후 섭취된다는 점을 고려하였을 때 이를 섭취하는 사람에 대해 안전성 문제를 초래할 수 있다. 따라서 이러한 무청의 섭취에 있어서 DIN에 대한 안전성 확보를 위해 농약 라벨에 주의 문구를 추가하거나 MRL 설정을 위한 작물 잔류성 시험이 진행되어야 할 필요가 있다고 생각된다.

또한 경엽 살포된 농약은 부착된 작물의 표면을 통해 흡수이행되어 가식부에서는 잔류농약으로 검출되기 때문에 이 잔류량을 근거로 농약의 안전사용기준과 MRL이 설정되고 있다. 본 연구 결과에 따르면 농약이 잔류하는 토양에 작물을 재배하였을 때 토양으로부터 작물의 가식부로 잔류농약이 상향 흡수이행 되기 때문에 농작물에 살포되는 농약뿐만 아니라 이미 토양에 잔류된 농약에 대한 흡수이행성도 함께 고려되어 안전성이 평가되어야 할 것이다. 따라서 경작지

토양에 대한 농약의 작물 재배 제한 기준이 제정된다면 토양에 잔류된 농약의 흡수이행으로 인한 작물 중 잔류성 문제를 미리 방지 할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 농촌진흥청의 2015-2017년도 작물재배환경 중 유해물질의 안전관리기준 설정 연구(과제번호: PJ011435)의 연구비 지원으로 수행된 결과의 일부이며 이에 깊은 감사드립니다.

Literature Cited

- Ahn, J. W., Y. H. Jeon, J. I. Hwang, H. Y. Kim, J. H. Kim, D. H. Jeong and J. E. Kim (2012) Monitoring of pesticide residue and risk assessment for fruit vegetables and root vegetables of environment-friendly certificated and general agricultural products. *Kor. J. Environ. Agric.* 31(2):164-169.
- Charles R. (2004) Modelling pesticides residues; École polytechnique fédérale de Lausanne: Lausanne, Switzerland, pp. 26-27.
- Collins, C., M. Fryer and A. Grosso (2006) Plant uptake of nonionic organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 40(1):45-52.
- Fantke, P. and R. Juraske (2013) Variability of pesticide dissipation half-lives in plants. *Environ. Sci. Technol.* 47(8): 3548-3562.
- Hwang, J. I., S. O. Jeon, S. H. Lee, S. E. Lee, J. H. Hur, K. R. Kim and J. E. Kim (2014) Distribution patterns of organophosphorous insecticide chlorpyrifos absorbed from soil into cucumber. *Kor. J. Pesti. Sci.* 18(3):148-155.
- Hwang, J. I., S. E. Lee and J. E. Kim (2015) Plant uptake and distribution of endosulfan and its sulfate metabolite persisted in soil. *PLoS ONE* 10(11):e0141728.
- Hwang, J. I., S. Y. Kwak, S. H. Lee, M. S. Kang, J. S. Ryu, J. G. Kang, H. H. Jung, S. H. Hong and J. E. Kim (2016) Establishment of safe management guideline based on uptake patterns of pesticide residue from soil by radish. *Korean J Environ Agric.* 35(4):278-285.
- Jung, Y. H., J. E. Kim, J. H. Kim, Y. D. Lee, C. H. Im and J. Y. Huh (2004) New pesticides. Sigma Press Inc., Korea. pp.5, 339-342.
- Juraske, R., F. Castells, A. Vijay, P. Muñoz and A. Antón (2009) Uptake and persistence of pesticides in plants: Measurements and model estimates for imidacloprid after foliar and soil application. *J. Hazard. Mater.* 165:683-689.
- Kang, J. G., J. I. Hwang., S. H. Lee., J. S. Oh., S. Y. Kwak., J. H. Park and J. E. Kim (2016) Residual patterns of fungicides fludioxonil and metconazole in different parts of wheat. *Kor. J. Pesti. Sci.* 20(4):341-348.
- KCPA (Korea Crop Protection Association) (2016) Agroche-

- micals use guide book. pp. 430-435.
- KHIDI (Korea health industry development institute) (2014) Distribution of daily intake per person per food. <https://www.khidi.or.kr/kps/dhraStat/intro?menuId=MENU01650&year=>. Accessed 2014.
- Kim, H. Y., Y. H. Jeon, J. I. Hwang, J. H. Kim, J. W. Ahn, D. H. Jeong and J. E. Kim (2011) Monitoring of pesticide residue and risk assessment for cereals and leafy vegetables of certificated and general agricultural products. *Kor. J. Environ. Agric.* 30(4):440-445.
- Kim, J. Y., H. N. Kim., S. Mano haran., S. J. Heo., H. N. Jeong., J. E. Kim., K. R. Kim and J. H. Hur (2014) Translocation of tolclafos-methyl from ginseng cultivated soil to ginseng (*Panax ginseng* C. A. Meyer) and residue analysis of various pesticides in ginseng and soil. *Kor. J. Pesti. Sci.* 18(3):130-140.
- KOSIS (Korea statistical information system) (2016) Vegetables production (Root vegetables). http://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=101&tblId=DT_1ET0029&conn_path=I2. Accessed 22 December 2016.
- Lee, E. H., J. I. Hwang and J. E. Kim (2015) Patterns of uptake and removal by processing types of triazole fungicides in onion. *Kor. J. Pesti. Sci.* 19(3):248-254.
- Lehotay, S. J. (2007) Determination of pesticide residues in food by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study. *J. AOAC. Int.* 90(2):485-520.
- Marín, A., J. Oliva, C. Garcia, S. N. Navarro and A. Baraba (2003) Dissipation rates of cyprodinil and fludioxonil in lettuce and table Grape in the field and under cold storage conditions. *J. Agric. Food Chem.* 51:4708-4711.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety) (2012) Korean food standards codex pesticide analytical manual 3th ed., pp. 8-10.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety) (2016) Pesticide MRLs in Food: Ministry of Food and Drug Safety, Korea, pp. 140-141.
- RDA (Rural Development Administration) (2000) Analytical method for soil and plant. pp. 103-130.
- Woo, Y. H., Y. I. Nam, I. H. Cho and Y. S. Kwon (2000) Moisture measuring and control in soil and plant. *Kor. J. Hort. Sci. & Technol.* 18(3):414-419.

● ●

살충제 Dinotefuran의 무에 대한 흡수이행 및 잔류 양상

곽세연 · 황정인 · 이상협 · 강민수 · 류준상 · 강자균 · 홍성현 · 유오종¹ · 김장억*

경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부, ¹농촌진흥청 연구정책국

요 약 무 뿌리와 잎을 통한 농약의 흡수이행 및 잔류 분포양상을 평가하기 위해 토양과 잎에 dinotefuran (DIN)을 각각 살포하여 무 부위별 잔류량을 조사하였다. 무 부위별 시료 및 토양 중 DIN 잔류량 분석법은 회수율 85.5-104.9%로 잔류 농약분석 기준을 만족하였다. 토양 중 DIN의 초기 잔류량이 2.01 및 9.35 mg/kg으로 처리된 토양에서 DIN의 분해 반감기는 6.2-8.9일로 빠른 분해양상을 보였다. DIN이 처리된 토양에 과중한 무를 40일부터 70일 까지 10일 간격으로 수확하여 분석한 결과 무 뿌리를 통해 토양으로부터 무 한 개체로 흡수된 DIN의 잔류량은 저농도 처리구의 경우 0.020-0.057 mg/kg, 고농도 처리구에서 0.066-0.256 mg/kg으로 4.9-16.7%가 상향흡수이행 되었다. 또한 흡수된 DIN은 수확 초기에 무 잎에 상대적으로 더 많이 분포하였으나 시간이 경과함에 따라 무 뿌리 중 분포가 증가하는 경향을 보였다. 반면에 DIN을 안전사용기준에 준하여 기준량, 2배량 및 5배량으로 경엽 살포 한 결과 무 잎 중 DIN의 초기 잔류량은 각 처리 수준에 대해 0.397, 0.788 및 1.172 mg/kg로 시험기간 동안 DIN은 잎에서 뿌리로 1.7-7.1% 하향 흡수이행되었다.

색인어 Dinotefuran, 무, 상향 흡수이행, 잔류량, 하향 흡수이행

● ●