

상추 재배토양 중 살균제 Procymidone의 작물전이량

황규원 · 황은정 · 김민기 · 문준관*

한경대학교 식물생명환경과학과

Translocation of Residual Procymidone from Soil to Lettuce

Kyu-Won Hwang, Eun Jeong Hwang, Min Ki Kim and Joon-Kwan Moon*

Department of Plant Life and Environmental Sciences, Hankyong National University, Anseong, Korea

(Received on July 5, 2017. Revised on September 11, 2017. Accepted on September 12, 2017)

Abstract This study was conducted to investigate the residual loss of procymidone in soil and the amount of transfer to lettuce which is one of the pesticides with high detection frequency in the safety survey. The field trial on lettuce was carried out in two different green houses located at Gwangju (Field 1) and Yongin (Field 2). Soil and lettuce samples were collected at different days after soil treatment of procymidone as two different concentrations, respectively. Recoveries from soil and lettuce were 87.7-118.1% and standard deviations were ranged from 0.3 to 2.74%. The initial residue amounts on soil were 4.89 and 8.53 mg/kg and decreased to 1.87 and 2.76 mg/kg at 43 DAT (day after treatment) in field 1 and 1.46 and 2.39 mg/kg and decreased to 0.45 and 0.67 mg/kg at 36 DAT in field 2, respectively. The half-life of procymidone was about 38.5 days in field 1 for both treated concentration, and 20.4 and 23.4 days for the low and high concentration of procymidone treated soils in field 2, respectively. Residue levels of procymidone in lettuce were 11.94-35.20 and 8.81-70.40% of initial concentration in field 1 and field 2 soil, respectively.

Key words Fungicide, Lettuce, Procymidone, Translocation

서론

Procymidone {N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarbox amide}는 dicarboxamide계 침투성 살균제로서, 예방 및 치료효과를 모두 보이며 뿌리로부터 잎이나 꽃으로 전이되는 것으로 알려져 있다(Tomlin, 2015).

국내에서는 딸기, 고추, 오이, 토마토, 포도 등의 잭빛곰팡이병 방제 및 수박, 복숭아 등의 덩굴마름병, 잭빛 무늬병에 등록되어 사용되고 있지만(KCPA, 2016), 유통농산물 안전성 조사시 가장 높은 빈도로 검출되는 성분으로 알려져 있다(Kim et al., 2011a; Ahn et al., 2012). 2010년부터 2012년까지 가락동 농수산물 도매시장에 반입된 들깨잎 4,063건과 상추 2,248건의 시료 잔류농약 분석결과, 들깨잎은 812개 시료에서 농약이 검출되었고 그중 40건이 잔류허용기준을 초과한 부적합농산물이었다. 한편 상추의 경우는 108건

의 시료에서 잔류농약이 검출되었고 그중 10건이 부적합농산물이었다. 들깨잎 중 주요 검출 농약은 azoxystrobin 198회, diethofencarb 179회, tebufenpyrad 118회로 전체 검출건수의 47.5%를 차지하였다. 상추에서는 endosulfan 19회, procymidone 17회, dimethomorph 13회로 전체 검출건수의 41.5%를 차지하였다(Park et al., 2015a).

또한, 2014년 3월부터 8월까지 온라인 쇼핑몰과 친환경농산물 온라인 쇼핑몰등 온라인 판매처 20곳에서 판매되는 친환경농산물 124건에 대한 잔류농약 실태조사 결과, 가장 빈도가 높게 검출된 농약은 azoxystrobin, dimethomorph, procymidone 순이었고, procymidone은 취나물, 부추, azoxystrobin은 취나물, 깻잎, dimethomorph는 열무, 깻순에서 검출되었다(Park et al., 2015b).

2009년 1,776건, 2010년 1,592건, 2011년 1,489건, 2012년 1,733건 총 6,590건의 전국 GAP인증 농산물 농약잔류량 조사 결과, 검출율 5% 이상의 주요검출 농약은 carbendazim, procymidone, endosulfan, chlorpyrifos, cypermethrin, EPN이었고, 잔류허용기준을 초과하여 부적합판정을 받은 성분

*Corresponding author

E-mail: jkmoon@hknu.ac.kr

은 carbendazim, pencycuron edofenphos, pyridaben이었고, 미등록농약 검출로 부적합 판정을 받은 농약성분은 endosulfan이 23회로 가장 많고, procymidone 16회, chlorpyrifos 8회 등, 그 외 40종 성분들이 127회의 부적합 농산물로 판정되었다(Kim et al., 2013).

2011년 서울 북부지역 유통 농산물 2,914건을 대상으로 284종 농약 잔류실태 조사결과, 431건에서 농약이 검출되어 14.8%의 검출율을 보였고, 농약 검출빈도가 높은 농산물은 들깨잎(40.0%), 참나물(35.5%), 비름나물(30%), 시금치(27.7%) 순이었다. 검출된 농약성분은 59종이었고 검출빈도가 높은 농약은 procymidone, 잔류허용기준을 초과한 농약은 tolclofomethyl, endosulfan, dimethomorph, diniconazole, fludioxonil 등 21종이었다(Han et al., 2012)

2010년 서울 강북지역 유통 농산물 3,081건중 내분비 장애추정농약 33종의 오염상태조사 결과 12종의 농약이 600회 검출되었고 22회 부적합 농산물로 판명되었다. 검출빈도가 가장 높은 농약은 procymidone이었고, 부적합빈도는 endosulfan이 가장 높았다. 검출빈도 대비 부적합율이 높은 성분은 diazinon 이었다(Kim et al., 2011b)

한편, 토양 중 잔류농약 오염실태 조사 결과, 2000년 시설 재배지 토양 170점 중에서는 57종의 농약이 검출되었고 그 중 토양 살충제인 endosulfan과 살균제 procymidone이 검출빈도 각각 65.3, 50%를 보였고, 2004년 시설재배지 토양 150점 중에서는 19종의 농약이 검출되었고, 살충제인 endosulfan과 살균제 procymidone이 검출빈도 각각 21.3, 9.3%로 감소하였다. 그 외 과수원 토양, 밭토양 검사결과에서도 procymidone은 높은 검출빈도를 보였다(Park et al., 2013).

안전한 농산물 생산하고 공급하기 위한 많은 노력 덕분에 매년 발표되는 국내 생산 농산물의 부적합율은 점진적으로 감소하고 있지만(Kim et al., 2014; MFDS 2012), 여전히 국내 유통 친환경 유기농산물 중 잔류 농약 검출에 관한 문제가 보고 되고 있다(Kim et al., 2011a; Ahn et al., 2012). 농산물의 부적합은 해당 농산물에 등록이 되어 있지 않은 농약이 검출되거나 살포된 농약이 해당 작물이 잔류허용기준치를 초과할 경우 발생되며, 이러한 의도치 않은 부적합 농산물이 발생하는 요인 중 하나는 토양에 잔류된 농약이 후작물로 흡수 이행되어 후작물의 잔류량에 영향을 미치는 경우이다(Hwang et al., 2014; Paterson and Mackay, 1994).

토양에 처리된 농약은 지표면에서 강우로 인한 유출로 하천을 비롯한 수생태계에 유입될 수 있고, 토양 유기물이나 점토광물 등에 흡착되거나 또는 흡착된 성분이 다시 물에 탈착되기도 하며, 일부의 농약은 토양 중에서 직접 용탈이 되기도 한다. 한편 토양 중 잔류하는 농약은 토양 미생물 등에 의하여 분해되거나, 재배되는 작물에 의해 흡수되거나, 기타 비생물학적 요인에 의해 분해되어 진다. 또한 토양 잔류농약은 여러경로를 거쳐 대사되거나 또는 토양중의 유기

물 분획에 잔류하게되며, 일부는 무기화하여 대기중으로 방출되기도 한다(Lee, 2010)

작물에 살포된 후 토양에 낙하하거나 토양에 직접흡착 처리되어 잔류하는 농약이 작물의 뿌리를 통해 흡수되어 줄기, 잎, 및 과실등으로 이행될 수 있고, 흡수 이행정도는 작물의 특성과 농약의 이화학적 성질 및 재배 토양의 특성에 따라 상이하기 때문에 지상부로의 이행성이 높은 작물인 경우, 오염토양에서의 식물 생육 및 이용시 안전성이 확보되기 어렵다고 볼 수 있어, 농약에 대한 작물 흡수 이행 정도와 토양 중 동태를 구명하는 연구는 농산물의 안전성을 확보하는 점에서 매우 중요한 일이라 할 수 있다(Hwang et al., 2014, Lim et al., 2016).

따라서, 본 연구에서는 살균제 procymidone의 상추로의 흡수이행 정도를 평가하기 위하여 약제가 살포된 토양에서 상추를 재배하고 수확 시 상추 중 잔류량을 분석하였고, 안전농산물을 생산하기 위한 기준을 제안하고자 하였다.

재료 및 방법

시약, 재료 및 기구

Procymidone 표준품(순도 99.9%)은 Dr. Ehrenstorfer GmbH사(Germany)에서 구입하였고, acetone, acetonitrile, dichloromethane, hexane 은 HPLC급을 J.T. Baker에서 구입하였다. Sodium chloride, 무수 sodium sulfate는 GR급을 Samchun Chemical에서 구입하여 사용하였다. 추출 후 정제는 SPE cartridge (Florisil, 1 g, Phenomenex)를 이용하여 실시하였다.

채취한 상추 시료는 Mixer (NFM-8860, NYC, Korea)를 이용하여 마쇄하였고, 감압농축기(EYELA, Japan)와 질소증발기(Hurricane-Lite, Cheongmin Tech, Korea)는 시료 추출액 농축시 사용하였다. 살포용 농약 procymidone 50% 수화제(스미렉스, 50% WP)는 시중 농약상에서 구입하였다.

공시 작물 및 농약 처리

공시 농작물인 상추는 '청치마'(동오) 품종으로, 경기도 광주시 및 용인시에 위치한 농장에서 시설재배 하였고, 파종 전 토양개량제 60 kg, 제2종 복합비료(12-7-[9]+2+0.2) 10 kg를 처리, 로타리 작업을 실시하여 토양을 균질화 하고 procymidone 50% 수화제(스미렉스, (주)동방아그로)를 약제 처리농도에 따른 흡수이행을 확인하고자, 시험포장 1 (광주, soil 1)의 경우, 7.2 g (0.36 g a.i./m², Treatment 1), 14.4 g (0.72 g a.i./m², Treatment 2)을 취하고 물로 희석하여 2.5 m × 4 m의 토양 표면에 고르게 살포하였고, 시험포장 2 (용인, soil 2)의 경우 각각 1.2 g (0.12 g a.i./m², Treatment 1), 2.4 g (0.24 g a.i./m², Treatment 2)을 취하고 물로 희석하여 2.2 × 2.4 m의 토양 표면에 고르게 처리하였다. 약제 처리 후

Table 1. Characteristics of soils used

Sample	Texture	Particle distribution (%)			pH	EC ^{a)} (dS/m)	OM ^{b)} (g/kg)	P ₂ O ₅ (mg/kg)	Exchangeable cations (cmol/kg)		
		Sand	Silt	Clay					Ca	K	Mg
Soil 1	Sandy loam	76.1	18.9	5.0	5.1	6.80	13	1333	9.5	2.7	0.95
Soil 2	loam	42.0	45.5	12.5	5.8	10.39	19	1107	18.9	4.3	1.75

^{a)} Electro-Conductivity, ^{b)} Organic Matter

상추를 20 × 20 cm의 밀도로 파종하였다. 시험에 사용된 토양의 성질은 농업진흥청 토양화학분석법에 따라 분석하였으며 Table 1과 같다(RDA, 2010).

시료 채취

토양시료는 시료채취용 오거를 사용하여 표면 10 cm 깊이까지, 농약살포 3시간 후를 0일로 하여 포장1의 경우 0, 7, 14, 25, 35, 39, 43 일차에 채취하였으며, 포장2의 경우 0, 7, 14, 22, 28 일차에 채취하였다. 채취한 토양은 즉시 음건하여 2 mm체로 거른 후 분석에 사용하였다. 상추 시료는 개체의 지상부를 포장1의 경우 파종 후 35, 37, 39, 41, 43 일차에 채취하였고, 포장2의 경우 22, 25, 28, 32, 36일차에 채취하였다. 상추는 반복구별로 12개체, 1 kg 이상 채취 후 흐르는 물로 외부에 부착된 농약을 세척하고 뿌리를 제거한 지상부 무게를 측정 후 드라이아이스를 첨가하여 믹서기를 사용해 균질하게 분쇄하였다. 토양 및 작물 시료는 분석 직전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다.

HPLC 기기 분석 조건

토양과 상추 시료 중 procymidone의 분석은 Variable Wavelength Detector (VWD)가 장착된 Agilent 1100 series HPLC (Agilent, USA)를 사용하였고 분석조건은 Table 2와 같다.

Procymidone 표준검량선 작성

Procymidone standard (99.9%) 100.10 mg을 acetonitrile 100 mL에 용해하여 1,000 mg/L의 표준용액을 제조하였다. 이 표준용액을 acetonitrile로 희석하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mg/L의 작업표준용액을 제조한 후 각각 10 µL를 HPLC-VWD에 주입하여 나타난 크로마토그램상의 피크면적을 기준으로 표준검량선을 작성하였다.

토양 중 Procymidone의 잔류분석

토양 20 g을 취하여 증류수 30 mL를 가하고 1시간 정치한 후 100 mL의 acetone을 첨가하여 진탕기를 이용하여 200 rpm으로 30분간 추출하였다. 추출물을 Büchner funnel로 흡인여과하고 30 mL acetone으로 잔사 및 용기를 씻어 내려 앞의 여액과 합하였다. 여액을 500 mL 분액여두에 옮

Table 2. HPLC operation condition for the analysis of procymidone in soil and lettuce

Instrument :	Agilent 1100 series
Detector :	Variable Wavelength Detector (VWD)
Column :	EVO C18 (4.6 × 250 mm, 5 µm particle size)
Mobile Phase:	A (water), B (acetonitrile) = A/B = 45/55
Flow rate :	1.1 mL/min
Wavelength:	220 nm
Injection volume :	10 µL
Retention time :	7.5 min

기고 20 mL 포화식염수와 80 mL 증류수를 차례로 가한 후 dichloromethane 70 mL로 2회 분배 추출하였다. Dichloromethane 추출액을 20 g의 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 탈수하고 40°C 수욕상에서 감압농축, 건조한 후 acetone/*n*-hexane (20/80, v/v) 2 mL에 재용해하여 정제과정에 사용하였다. *n*-hexane (5/95, v/v) 5 mL와 acetone/*n*-hexane (20/80, v/v) 5 mL로 차례로 활성화 시킨 SPE-florisil (1 g)에 재용해된 분석시료를 적하하고, 8 mL dichloromethane/*n*-hexane (20/80, v/v)으로 용출시켜 그 용출액을 질소건고 하였다. 건조 후 잔사를 acetonitrile 4 mL로 재용해하여 각각 10.0 µL씩 HPLC-VWD에 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak area를 표준검량선과 비교하여 잔류량을 산출하였다.

상추 중 Procymidone의 잔류분석

마쇄된 상추시료 10 g을 취하여 100 mL의 acetone을 첨가하고 진탕기를 이용하여 200 rpm으로 30분간 추출하였다. 추출물을 Büchner funnel로 흡인여과하고 30 mL acetone으로 잔사 및 용기를 씻어 내려 앞의 여액과 합하였다. 여액을 500 mL 분액여두에 옮기고 20 mL 포화식염수와 80 mL 증류수를 차례로 가한 후 dichloromethane 70 mL로 2회 분배 추출하였다. Dichloromethane 추출액을 20 g의 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 탈수하고 40°C 수욕상에서 감압농축, 건조한 후 acetone/*n*-hexane (20/80, v/v) 2 mL에 재용해하여 정제과정에 사용하였다. *n*-hexane (5/95, v/v) 5 mL와 acetone/*n*-hexane (20/80, v/v) 5 mL로 차례로 활성화 시킨 SPE-florisil (1 g)에 재용해된 분석시료를 적하하고, 8 mL dichloromethane/*n*-hexane (20/80, v/v)으로 용출시켜 그 용

출액을 질소건고 하였다. 건고 후 잔사를 acetonitrile 2 mL로 재용해하여 각각 10.0 µL씩 HPLC-VWD에 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak area를 표준검량선과 비교하여 잔류량을 산출하였다.

토양 및 상추 중 Procymidone의 회수율 시험

Procymidone 표준용액 10.0 mg/L을 무처리 토양시료 20 g에 각각 0.4 및 2.0 mL, 무처리 상추 10 g에 각각 0.2, 1.0 mL 첨가하여 각각의 잔류량이 0.2 및 1.0 mg/kg이 되게 처리한 후 위의 잔류분석 방법으로 추출, 정제한 후 HPLC-VWD로 분석하였다.

반감기 산출

경과일별 토양 중 procymidone 잔류량의 평균치로 경과일수에 따른 잔류량을 감소식 $C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$ (Ct: 잔류량, C₀: 초기농도, k: 감소상수, t: 시간)으로 회귀식을 계산하고 k 값을 이용하여 토양 중 반감기(t_{1/2})를 0.693/k 식으로 산출하였다.

결과 및 고찰

재배시설내 온도, 습도 및 상추의 중량변화

상추 재배 기간 동안 포장1 시설내의 일평균기온은 11.6~27.7°C였고, 일평균습도는 46.0~85.4%, 포장 2 시설내의 일평균기온은 15.9~27.6°C였고, 일평균습도는 55.5~84.2% 범위였다.

시료 채취시 상추개체의 평균 무게는 포장1 저농도 처리

구에서는 35일차 17.4 g에서 43일차 73.4 g으로 증가하였고, 고농도 처리구에서는 10.2 g에서 45.0 g으로 증가하였다. 포장2 저농도 처리구에서는 22일차 3.6 g에서 36일차에 65.8 g으로 증가하였고, 고농도 처리구에서는 2.9 g에서 41.3 g으로 증가하였다(Table 3).

토양 및 상추 중 procymidone 잔류 분석법

Procymidone의 표준검량선은 1.0 ng에서 100 ng까지 상관계수가 0.9999로 직선성을 보였다.

최소 검출량(Limit of Detection, LOD)은 분석 크로마토그램상에서 신호대 잡음비의 3배 이상을 나타내는 농약의 양을 말하며 baseline으로부터 피크를 인정할 수 있는 최소의 양이다. 검출한계(Limit of Quantitation, LOQ)는 최소 검출량 또는 최소검출농도, 시료량 및 분석조각 중의 회석배율 등을 감안하여 식 (1)과 (2)에 의해 산출된 수치로서 본 연구에 사용한 분석방법으로 정량할 수 있는 한계를 의미하며 0.05 mg/kg 이하를 추천하고 있다. 본 연구에 사용한 분석법의 검출한계는 0.02 mg/kg으로서 잔류분석법 기준에 적합하였고(RDA and KCPA, 2012), MRL 이하까지 검출 가능하였다.

$$LOQ \text{ (ppm), 토양} = \frac{[\text{최소검출량}(1.0 \text{ ng}) \times \text{HPLC 주입전 시료용액량}(4 \text{ mL}) \times \text{회석배수}(1)]}{[\text{HPLC 주입량}(10 \text{ }\mu\text{L}) \times \text{시료량}(20 \text{ g})]} \quad (1)$$

$$LOQ \text{ (ppm), 상추} = \frac{[\text{최소검출량}(1.0 \text{ ng}) \times \text{HPLC 주입전 시료용액량}(2 \text{ mL}) \times \text{회석배수}(1)]}{[\text{HPLC 주입량}(10 \text{ }\mu\text{L}) \times \text{시료량}(10 \text{ g})]} \quad (2)$$

Table 3. Weight changes of lettuce during cultivation (g)

Field 1	35 DAT	37 DAT	39 DAT	41 DAT	43 DAT
Treatment 1	17.4 ± 7.7	37.0 ± 12.0	43.8 ± 9.9	44.8 ± 29.8	73.4 ± 43.9
Treatment 2	10.2 ± 2.8	26.0 ± 7.8	24.2 ± 11.5	43.7 ± 14.7	45.0 ± 23.1
Field 2	22 DAT	25 DAT	28 DAT	32 DAT	36 DAT
Treatment 1	3.6 ± 2.5	6.7 ± 2.5	16.1 ± 7.3	41.5 ± 17.2	65.8 ± 24.3
Treatment 2	2.9 ± 1.8	5.6 ± 2.3	29.8 ± 12.0	29.6 ± 19.2	41.3 ± 17.3

Table 4. Recoveries and limits of quantitation of procymidone

Sample	Fortification level (mg/kg)	Recovery (%)				LOQ (mg/kg)
		Re.1	Re.2	Re.3	Mean ^{a)} ± C.V ^{b)}	
Soil 1	0.2	104.6	104.0	104.3	104.3 ± 0.3	0.02
	1.0	98.6	95.8	97.2	97.2 ± 1.4	
Soil 2	0.2	116.9	117.5	118.1	117.5 ± 0.5	0.02
	1.0	96.8	95.1	95.8	95.9 ± 0.9	
Lettuce	0.2	87.7	91.9	87.7	89.1 ± 2.7	0.02
	1.0	94.9	97.4	92.9	95.1 ± 2.4	

^{a)}Average of triplicate

^{b)}Coefficient of variation, standard deviation/mean × 100

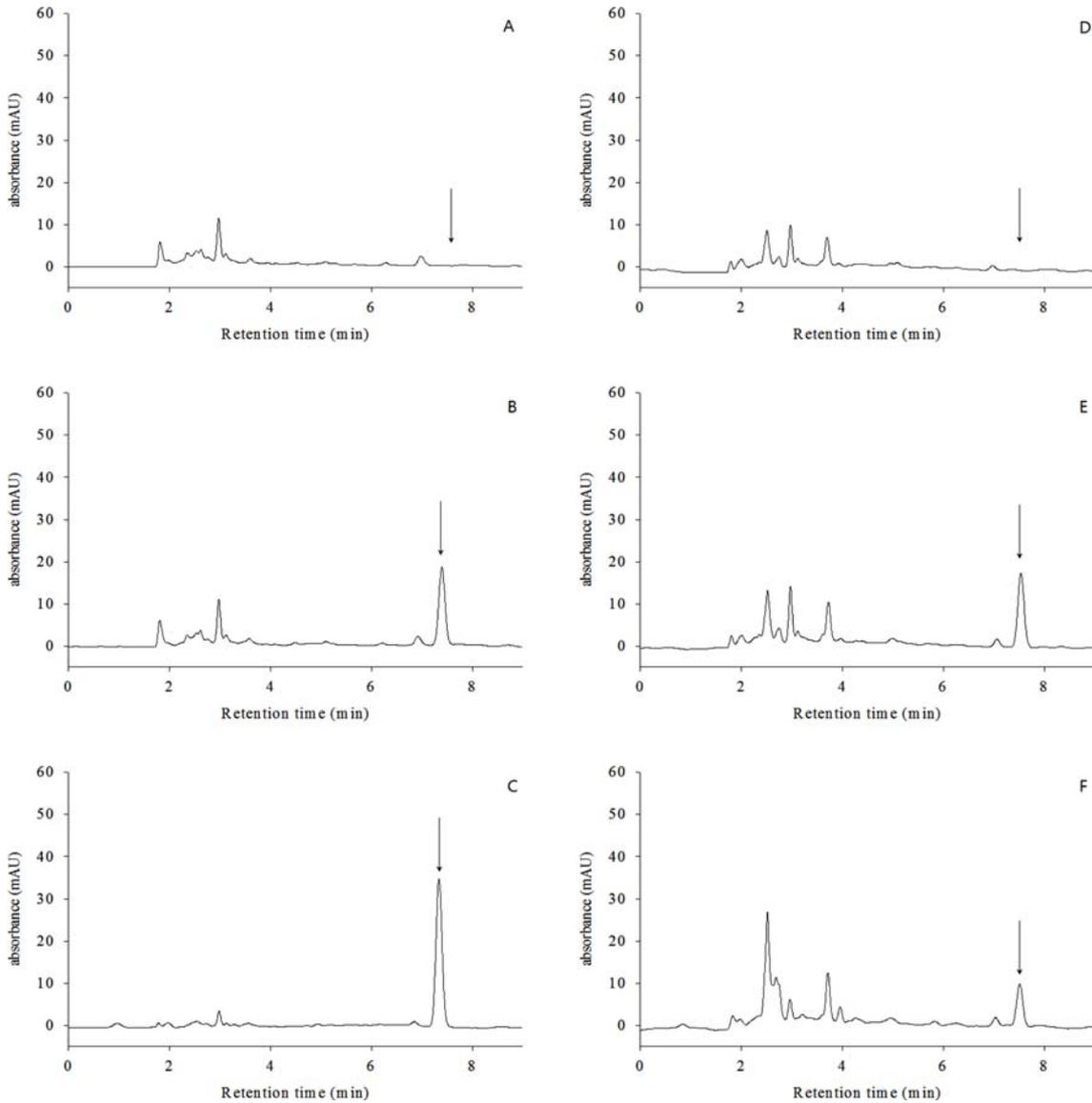


Fig. 1. HPLC chromatogram of soil 1 and lettuce sample (A; soil control, B; fortified soil at 1.0 mg/kg, C; soil sample of 43 day after application, D; lettuce control, B; fortified lettuce at 1.0 mg/kg, C; lettuce sample of 43 day after application).

시료 용액의 분석 크로마토그램에서 procymidone의 머무름 시간은 7.5분 이었고, 중첩되는 방해물질은 없었다(Fig. 1). 회수율 시험결과 0.2 및 1.0 mg/kg 두 수준에서 토양 1은 각각 104.3 ± 0.3 , $97.2 \pm 1.4\%$, 토양 2는 117.5 ± 0.5 , $95.9 \pm 0.9\%$, 상추는 89.1 ± 2.7 , $95.1 \pm 2.4\%$ 이었다(Table 4), 이 결과 농약의 등록시험 기준과 방법에서 권고하는 70~120%, 변이계수 20% 이내의 수준을 만족하였다(RDA and KCPA, 2012).

토양 중 잔류량 변화

재배 토양중 procymidone은 포장1 저농도 처리구 초기 잔류농도는 4.89 mg/kg이었으며 43일 후에는 1.87 mg/kg로 감소 되었다. 고농도 처리구 초기 잔류량은 8.53 mg/kg이었

으며 43일 후에는 2.76 mg/kg로 감소하였다. 재배 기간 중 procymidone은 1차 지수 함수적으로 잔류량이 감소하였다 (Fig. 2)(Ko et al, 2004; Lee et al., 2008; Park et al., 2005; Park et al., 2011).

잔류 감소 회귀식은 저농도 처리구는 $C_t = 4.0412e^{-0.018t}$ ($R^2 = 0.8621$), 고농도 처리구는 $C_t = 7.2773e^{-0.018t}$ ($R^2 = 0.7868$) 이었고, 이 식에 따라서 산출된 포장 1 재배 토양 중 반감기는 모두 36.5일 이었다.

포장2 저농도 처리구 초기 잔류농도는 1.46 mg/kg이었으며 36일 후에는 0.45 mg/kg로 감소 되었다. 고농도 처리구 초기 잔류량은 2.39 mg/kg이었으며 36일 후에는 0.67 mg/kg로 감소하였다.

잔류 감소 회귀식은 저농도 처리구는 $C_t = 1.3313e^{-0.034t}$

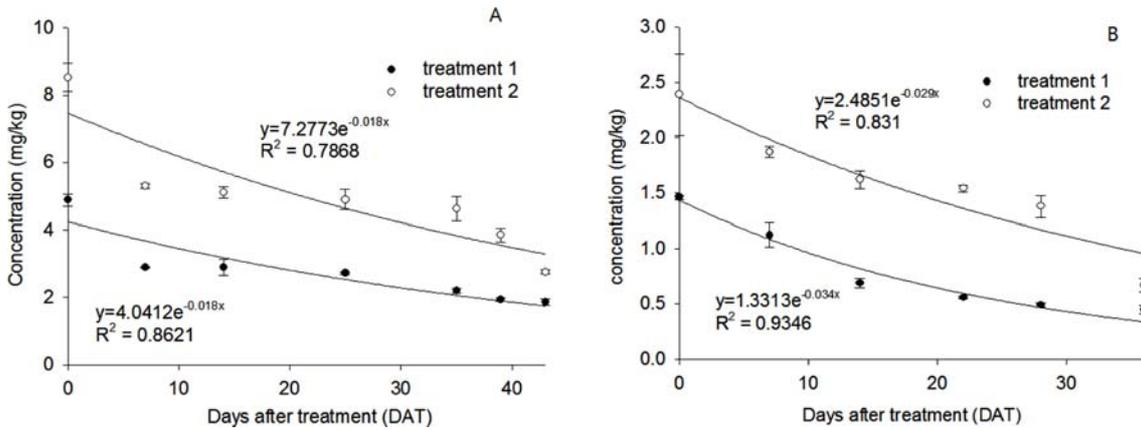


Fig. 2. Dissipation curve of procymidone in soil 1 (A) and 2 (B).

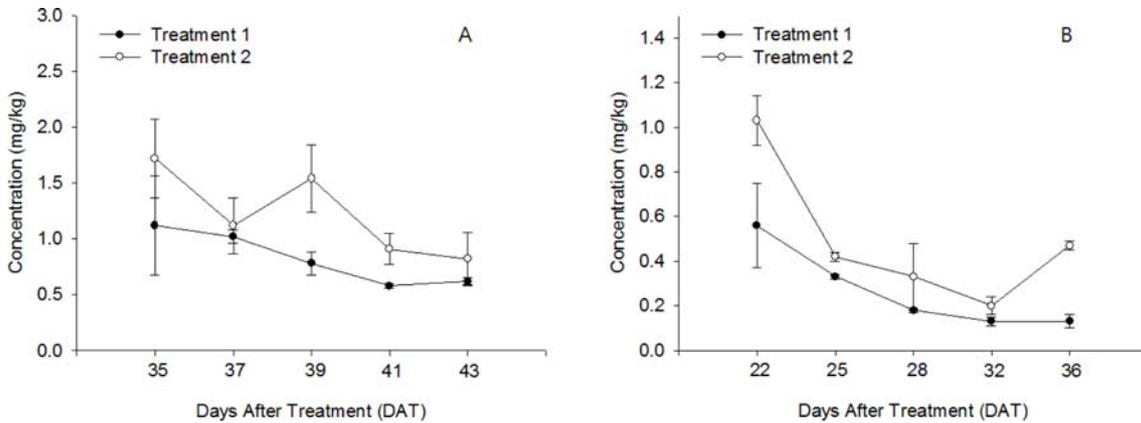


Fig. 3. Concentration of procymidone grown in treated soil 1 (A) and 2 (B).

($R^2=0.9346$), 고농도 처리구는 $C_t=2.4851e^{-0.029t}$ ($R^2=0.8310$) 이었고, 이 식에 따라서 산출된 포장2 재배토양 중 반감기는 각각 20.4, 23.9일이었다.

상추 중 잔류량 변화

포장1 재배상추 중 procymidone의 잔류량은 저농도 처리 후 35일차 수확시 1.12 ± 0.44 mg/kg이었으며 경과일에 따라 감소하여 43일후 수확시 0.62 ± 0.03 mg/kg이었다. 고농도 처리후 35일차 수확 시료중 잔류량은 1.72 ± 0.35 mg/kg이었으며 43일후 수확시 0.82 ± 0.24 mg/kg로 감소하였다.

포장2 재배상추 중 잔류량은 저농도 처리후 22일차 수확시 0.56 ± 0.19 mg/kg이었으며 36일후 수확시 0.13 ± 0.03 mg/kg로 감소 되었다. 고농도 처리후 22일차 수확 시료중 잔류량은 1.03 ± 0.11 mg/kg이었으며 36일후 수확시 0.47 ± 0.02 mg/kg로 감소하였다(Fig. 3). 고농도 처리구의 경우 감소하다가 36일차에 증가하였는데, 이는 시료에 따른 변이로 판단된다.

시험포장 1에서 초기 토양 잔류량 대비 작물잔류량은 평균 20.96%이고, 최고치는 처리구 2의 35일차 35.20%, 최저치는 처리구 1의 41일차에 11.94% 이었다.

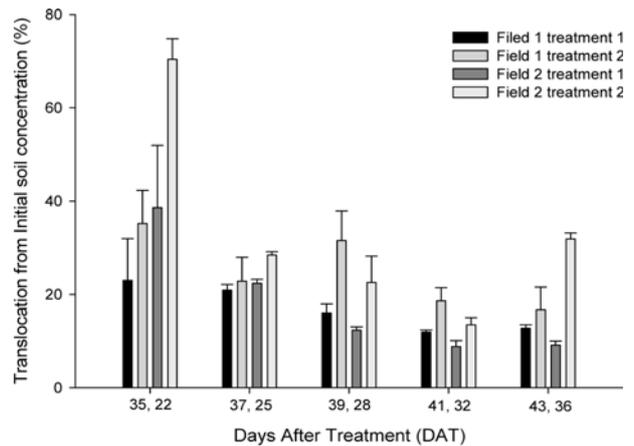


Fig. 4. Translocation of procymidone compared to soil initial concentration.

시험포장 2에서는 초기 토양 잔류량 대비 작물잔류량은 평균 25.80%이고, 최고치는 처리구 2의 22일차 70.40%, 최저치는 32일차에 처리구 1의 8.81% 이었다(Fig. 4).

재배 기간 중 토양에서 상추로 전이되는 procymidone은 농도는 재배 기간이 경과할수록 감소하였다. 생체증가율이 높은 포장2의 경우가 포장1보다 작물중 감소율이 낮을 것으

로 확인되어 이는 상추의 생체량 증가에 따른 희석효과에 의한 것으로 판단된다.

Procymidone이 처리된 토양에서 엽채류(배추, 열무)와 근채류(당근, 무)로의 흡수이행 수준을 연구한 결과에 따르면, 5 mg/kg 처리시 30일차 채취 열무와 배추 중 잔류량은 1.10, 1.556 mg/kg로 처리농도 대비 22, 21%이었고, 10 mg/kg 처리구에서는 각각 1.249, 4.278 mg/kg이 검출되어 13, 42%로 급변 연구와 유사한 경향을 보였다(Park et al., 2004). 토양 처리후 3개월 숙성된 procymidone농도가 0.12 mg/kg인 토양에서 30일 후 배추중 잔류량은 0.013-0.025 mg/kg로 10-20% 수준이었고, 0.64 mg/kg으로 잔류된 토양 중에서는 10-60일 사이 수확 시료에 0.036-0.039 mg/kg 수준으로 5% 이하로 배추에서 검출되었다. 열무로의 흡수이행은 0.64 mg/kg 잔류 토양에서 20일 이후부터 작물체에서 0.011-0.056 mg/kg 수준으로 분포하였다(Park et al., 2004).

Procymidone이 1.0 mg/kg 수준으로 처리된 토양중 재배한 당근과 무중 잔류량은 각각 0.060, 0.041 mg/kg이었으며, 2.0 mg/kg 처리구에서는 각각 2.167, 0.093, 5.0 mg/kg 처리구에서는 5.081, 0.257 mg/kg이 각각 검출되었다(Park et al., 2004).

작물에 흡수 및 전이되는 유기화학물질은 우선 뿌리를 통하여 흡수가 일어나고 뿌리에서 지상부로 전이되는 것으로 알려져 있고, 대상 화학물질의 특성에 따라 흡수 및 전이의 양이 다른 것으로 보고되어 있다(Chu et al., 2006; Low et al., 2009; Whitfield et al., 2007). 당근, 무과 같은 근채류의 경우 지하부에 흡수된 농약의 양이 경과일수에 따라 증가하는 경향을 보이는(Lim et al., 2016, Park et al., 2004) 반면, 상추나 배추와 같은 엽채류의 경우는 지상부로 이행되는 양은 일정하지만 지상부의 생육이 활발하여 잔류량이 감소하는 현상을 나타낼 수 있다. 향후 실험을 통하여 뿌리와 지상부 잔류량 사이의 관계를 구명하여 할 것으로 판단된다.

토양 중 procymidone의 관리농도 제안

상추 중 procymidone의 MRL 5.0 mg/kg으로 설정되어 있어, 수확시 잔류량이 MRL을 초과하지 않는 토양 농도는 다음의 식을 통하여 계산할 수 있다.

$$C_{\text{soil}} \times \text{흡수율}(\%) / 100 = 5.0$$

$$C_{\text{soil}} = 5.0 \times 100 / \text{흡수율}(\%)$$

위 식에 의하면 토양 중 관리농도는 흡수율에 따라 결정되는데, 실험결과 파종시 토양농도 대비 흡수율은 최소 8.81%부터 최대 35.20%로 상추의 생장에 따라 변화가 심하였다. 일정한 크기 이상(평균 중량 40 g)으로 성장한 상추의 평균 흡수율은 13.4%이고 최소 18.64%이었다. 토양 중 procymidone이 26.82 mg/kg 이하로 존재한다면 수확시 상추중 잔류농도가 MRL 이하로 존재할 것으로 예측되어 상

추 재배 토양 중 procymidone의 관리농도는 26.82 mg/kg 이하로 제안할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업 “재배환경 중 잔류농약의 작물흡수이행 및 관리방안 연구(PJ0108762017)”의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 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 certified and general agricultural products. *Kor. J. Environ. Agric.* 31:164-169.
- Chu, W. K., M. H. Wong and J. Zhang (2006) Accumulation, distribution and transformation of DDT and PCBs by *Phragmites australis* and *Oryza sativa* L.: I. Whole plant study. *Environ. Geochem. Health* 28:159-168.
- Han, S. H., S. K. Park, O. H. Kim, Y. H. Choi, H. J. Seong, Y. J. Lee, J. H. Jung, Y. H. Kim, Y. K. Kim, K. Y. Han and Y. Z. Chae (2012) Monitoring of pesticide residues in commercial agricultural products in the northern area of Seoul Korea. *Korean J. Pestic. Sci.* 16:109-120.
- Hwang, J. I., S. O. Jeon, S. H. Lee, S. E. Lee, H. H. Hur, K. R. Kim and J. E. Kim (2014) Distribution patterns of organophosphorous insecticide chlorpyrifos absorbed from soil into cucumber. *Korean J. Pestic. Sci.* 18:148-155.
- KCPA (2016) Using guideline of crop protection agents. Korea Crop Protection Association, Samjung Inc. Seoul, Korea. pp337-340.
- Kim, H. J., Y. H. Jeon, J. I. Hwang, J. H. Kim, J. W. Ahn, D. H. Jeong and J. E. Kim (2011a) Monitoring of pesticide residue and risk assessment for cereals and leafy vegetables of certified and general agricultural products. *Kor. J. Environ. Agric.* 30:440-445.
- Kim, O. H., S. K. Park, Y. H. Choi, H. J. Seong, S. H. Han, Y. J. Lee, J. I. Jang, Y. H. Kim, H. B. Jo, G. Y. Park, I. S. Yu and K. Y. Han (2011b) Survey on the pesticides suspected as an endocrine disrupter in agricultural products distributed in Seoul. *Korean J. Pestic. Sci.* 15:36-47.
- Kim, H. K., D. S. Choi and S. G. Kim (2013) Analysis of recent four years situation for pesticide residues in the GAP certified agricultural products analyzed by national agricultural cooperative federation. *Korean J. Pestic. Sci.* 17:271-282.
- Kim, J. Y., S. M. Lee, H. J. Lee, M. I. Chang, N. S. Kang, N. S. Kim, H. J. Kim, Y. J. Cho, J. Y. Jeong, M. K. Kim, and G. S. Rhee (2014) Monitoring and risk assessment of pesticide residues for circulated agricultural commodities in Korea-2013. *J. Appl. Biol. Chem.* 57:235-242.

- Ko, K. W., K. H. Kim and K. S. Lee (2004) Residue patterns of procymidone and chlorthalonil in grape during the period of cultivation and storage, Korean Journal of Environmental Agriculture. 23(1):47-51.
- Lee, J. H., H. W. Park, Y. S. Keum, C. H. Kwon, Y. D. Lee and J. H. Kim (2008) Dissipation pattern of boscalid in cucumber under greenhouse condition. Korean Journal of Pesticide Science. 12(1):67-73.
- Lee, K. S. (2010) Behavior of pesticides in soil. Korean J. Pestic. Sci. 14:303-317.
- Lim, D. H., D. S. Lim and Y. S. Keum (2016) Translocation of polychlorinated biphenyls in carrot-soil systems. Korean J. Pestic. Sci. 20:203-210.
- Low, J. E. A. M. L. Whitfield, A. Rutter and B. A. Zeeb (2009) Effect of plant age on PCB accumulation by *Curcubita pepo* spp. *pepo*. J. Environ. Qual. 39:245-250.
- Ministry of Food and Drug Safety (2012) Monitoring of pesticide residues in agricultural commodities-212, Ministry of Food and Drug Safety: Korea.
- Park, B. J., B. M. Lee, C. S. Kim, K. H. Park, S. W. Park, H. Kwon, J. H. Kim, G. H. Choi and S. J. Lim (2013) Long-term monitoring of pesticide residues in arable soils in Korea. Korean J. Pestic. Sci. 17:283-292.
- Park, D. S., K. Y. Seong, K. I. Choi and J. H. Hur (2005) Field tolerance of pesticides in the strawberry and comparison of biological half-lives estimated from kinetic models. Korean Journal of Pesticide Science. 9(3):231-236.
- Park, D. W., A. K. Kim, T. S. Kim, Y. S. Y., G. G. Kim, G. S. Chang, D. R. Ha, E. S. Kim and B. S. Cho (2015b) Monitoring and safety assessment of pesticide residues on agricultural products sold via online websites. Korean J. Pestic. Sci. 19:22-31.
- Park, H. J., J. H. Choi, B. J. Park, C. S. Kim, Y. B. Ihm and G. H. Ryu (2004) Uptake of endosulfan and procymidone from arable soil by several vegetables I (green hose study) Korean J. Pestic. Sci. 8:280-287.
- Park, H. Y., H. H. Noh, K. H. Lee, J. Y. Lee, Y. S. Park, K. W. Kang, E. Y. Lee, S. S. Yun, C. W. Jin and K. S. Kyung (2011) Residual characteristic of chlorfenapyr in squash and estimation of its residues before harvest. Korean Journal of Pesticide Science. 15(4):463-470.
- 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 (2015a) Pesticide residues survey and safety evaluation for perilla leaf and lettuce on the Garak-dong agricultural and marine product market. Korean J. Pestic. Sci. 19:151-160.
- Paterson S. and D. Mackay (1994) A model of organic chemical uptake by plants from soil and the atmosphere. Environ. Sci. Technol. 28:2259-2266.
- RDA (2010) Method of Soil Chemical Analysis.
- RDA and KCPA, (2012) 2012 Guideline of test for pesticide registration.
- Tomlin, C. D. S. (2015) Metamifop, In A world compendium The Pesticide Manual 15thED.; Tomlin, C.D.S. Eds; British Crop Protection Council, Alton, Hampshire, UK. pp 930-931.
- Whitfield, A. M. L., B. A. Zeeb, A. Rutter and K. J. Reimer (2007) In situ phytoextraction of polychlorinated biphenyls residues in vegetables, grain and soil from organic and conventional farming in Poland. J. Environ. Sci. health B 47:343-353.

상추 재배토양 중 살균제 Procymidone의 작물전이량

황규원 · 황은정 · 김민기 · 문준관*

한경대학교 식물생명환경과학과

요약 본 연구에서는 안전성조사 결과 검출빈도 상위성분 중 하나인 procymidone을 대상으로 작물재배 토양 중에 잔류된 procymidone의 잔류 소실 및 상추로의 전이량을 파악하고자 하였다. 토양과 상추중 procymidone 잔류분석 방법의 회수율은 87.7-118.1%, 변이계수 0.3-2.7%로 분석법 적용에 적합하였다. 시설재배지 두 곳에 procymidone을 저농도 및 고농도 두 수준(포장 1: 광주, 3, 6 mg/kg, 포장 2: 용인, 1, 2 mg/kg)으로 각각 처리하고 토양의 경우 약제 살포 후 0, 7, 14, 25, 35, 39 및 43일(포장 1), 또는 0, 7, 14, 22, 28 및 36일(포장 2)에 채취하였고 상추 시료의 경우 파종 후 35일부터 37, 39, 41, 43일(포장 1), 22일부터 25, 28, 32, 36일 (포장 2)에 수확하였다. 포장 1 토양 중 procymidone의 초기 농도는 각각 4.89, 8.53 mg/kg이었고 처리 후 43일 경과 시 각각 1.87, 2.76 mg/kg로 감소하였다. 토양 중 반감기는 38.5일로 동일하게 나타났다. 포장 2 토양 중 procymidone의 초기 농도는 각각 1.46, 2.39 mg/kg에서, 처리 후 36일 경과시 각각 0.45, 0.67 mg/kg로 감소하여 반감기는 각각 20.4, 23.9일로 확인되었다. 상추 중 procymidone 잔류량은 포장 1에서 초기 토양 잔류량의 평균 20.96%이었고, 최고 35.20%, 최저 11.94% 이었다. 반면 포장 2에서는 평균 25.80%이고, 범위는 8.81-70.40%이었다.

색인어 살균제, 상추, 전이량, 프로사이미돈