Vol. 24, No. 2, pp. 172-179 (2020)

Open Access https://doi.org/10.7585/kjps.2020.24.2.172

Online ISSN 2287-2051 Print ISSN 1226-6183 Check for updates

ORIGINAL ARTICLES

천궁 중 mandipropamid와 metalaxyl-M의 잔류특성 연구

정동규ㆍ정원민ㆍ구영민ㆍ길영숙ㆍ신승미ㆍ김상곤ㆍ김도형¹ㆍ김영진²ㆍ권영상²ㆍ김진효³ㆍ이희동⁴ㆍ이동열* 재단법인 경남한방항노화연구원, '신젠타코리아(주), '안전성평가연구소 경남분소, 3경상대학교 농업생명과학연구원(IALS) 농화학과, 4국립농업과학원 농자재평가과

Study on Residual Characteristics of Mandipropamid and Metalaxyl-M in Cnidium officinale Makino

Dong Kyu Jeong, Won Min Jeong, Young Min Goo, Young Sook Kil, Seung Mi Sin, Sang Gon Kim, Do Hyoung Kim¹, Yeong Jin Kim², Young Sang Kwon², Jin Hyo Kim³, Hee Dong Lee⁴, Dong Yeol Lee*

Anti-Aging Research Group, Gyeongnam Oriental Anti-Aging Institute, Sancheong 52215, Korea ¹Syngenta Korea Ltd, Jincheon 27855, Korea

²Environmental Chemistry Research Group, Korea Institute of Toxicology, Jinju 52834, Korea ³Department of Agricultural Chemistry, Institute of Agriculture and Life Science (IALS), Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

⁴Agromaterial Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju 55365, Korea

(Received on April 29, 2020. Revised on June 8, 2020. Accepted on June 10, 2020)

Abstract This study was conducted to investigate residual characteristics and to evaluate safety of mandipropamid and metalaxyl-M in minor crop used as herbal medicine Cnidium officinale Makino. The pesticides were sprayed three times with a dose of 200 L/10 a at 2,000 fold dilutions with different treatment dates before harvest. Harvested Cnidium officinale Makino were dried following custom processing. Pesticide treatment samples closest to the harvest date were analyzed for residues in fresh samples to calculate processing factors. The method limit of detection (MLOD) was 0.004 mg/kg for two pesticides in dried or fresh samples. Average recovery rates were 89.7-95.9% and 96.6-111.1% for mandipropamid and metalaxyl-M. Mandipropamid were detected in the range of 1.462-2.427 mg/kg and 0.515-0.542 mg/kg as dried and fresh sample, respectively. metalaxyl-M residues were shown range of 0.020-0.443 mg/kg and 0.097-0.141 mg/kg as dried and fresh sample, respectively. Residual concentration of mandipropamid and metalaxyl-M in the crop was increased as spraying more closer to harvest day. Also, The dried sample showed higher residual amount than the fresh sample in the same treatment. The processing factors of mandipropamid and metalaxyl-M were 4.36 and 3.52, respectively. The %ADIs of the two pesticides in the crop were less than 0.8%.

Key words Cnidium officinale Makino, Mandipropamid, Metalaxyl-M, Pesticide residue

<< ORCID Dong Yeol Lee http://orcid.org/0000-0003-1192-1932

서 론

천궁(Cnidium officinale Makino)은 산형과에 속하는 다 년생 초본 약용식물로서 여름철에도 서늘하며 토양에 적절 한 습기가 유지되는 기후조건이 적절한 재배 조건이다 (Kwon et al., 1997). 한국, 중국, 일본 등 동아시아 지역에 분포하고 있으며, 우리나라에서는 경북 봉화와 영양, 강원도 정선과 태백, 충북 제천 등 중북부 산간 고랭지에서 주로 재 배되고 있다(Park et al., 2002). 농림축산식품부 조사에 따 르면 2018년 기준 천궁 재배면적은 116 ha이며, 생산량은 1,014 톤으로, 약용작물 전체 재배면적 11,715 ha 중 1% 정 도를 점유하고 있다. 천궁은 뿌리를 건조하여 주로 한약재 로 이용되는데 근경에는 정유를 1~2% 함유하고 있고(Lee et al., 2002) cnidilide, ligustilide, neocnidilide, cnidiumlactone, buthyl-phtahlide sedanoic acid 등이 주요 유효성분이 라고 알려져있다(Kobayashi et al., 1984). 한방에서는 보혈, 강장, 진정, 통경약, 두통약, 근육이완 등의 작용이 있어 다 양하게 이용되는 매우 중요한 약용작물이다(Lee et al., 1990). 천궁의 추출물에서는 다양한 항균효과를 나타낸다는 보고가 있으며(Jung and Lee., 2007), 최근에는 차, 음료 및 면역기 능 개선을 위한 건강기능식품의 주요 원료로 사용되어진다.

이와 같이 다양하게 이용되는 천궁의 재배는 3월에 파종 하여 같은 해 10월 하순에서 11월 상순에 수확하는 것이 일 반적이다(GBARES, 2012). 천궁은 재배 기간이 긴 작물로 서 병해충 발생의 우려가 크지만, 대부분의 소면적 재배작 물들과 같이 경제성이 떨어진다는 이유로 농약 제조 회사에 서는 등록을 기피하고 있어 천궁 재배 중 발생하는 병해충 방제를 위해 사용가능한 농약의 수는 매우 제한적이다. 이 러한 약용작물과 같은 소면적 작물을 재배하는 농가에서는 적용 가능한 농약이 부족한 탓에 병해충을 방제하는데 어려 움을 겪고 있다(Ji, 2010). 등록된 농약 부족으로 인한 문제 로는 병해충 방제를 하지 못하여 생기는 작물 품질의 저하, 생산량의 축소 등이 있으며, 이는 농가 소득을 감소시키는 원인이 된다. 또한 일부 농가에서는 비슷한 방제 효과를 가 진 농약을 오남용하여 농산물 안전성 조사에서 미등록 농약 이 검출되거나 농약이 허용기준 이상으로 잔류하게 되는 경 우가 발생하여 안전성 확보의 필요성이 대두되었다. 이러한 농약의 안전관리 강화 방안 요구 증대로 인해 2019년 1월 1 일부터 농약허용물질목록관리제도(Postive List System, PLS) 가 시행되었다.

우리나라에서는 PLS제도의 안정적인 정착과 농업현장에서 사용가능한 농약등록 확대를 위해 농촌진흥청에서 소면적 재배작물에 대한 농약 직권등록시험을 시행하고 있다. 소면적 재배작물의 농약품목등록을 위한 잔류농약 연구는 엽경채류, 과채류 등의 농산물 위주로 수행되어 왔고, 최근에는 약용작물과 같은 특수 작목에 대한 시험이 확대되고 있다.

또한 약용작물 중 잔류농약 연구가 지속적으로 보고되고 있지만 다른 작물에 비하여 많은 연구가 진행되고 있지는 않다. Ahn et al. (2013)은 국내에서 유통되는 약용작물을 대상으로 잔류실태를 조사하여 잔류허용기준 초과, 잔류허용기준 미설정, 미등록 농약의 사용으로 인한 부적합 약용작물의 유통 실태를 보고하였다. 또한 시장 및 인터넷에서 유통되는 한약재 등을 대상으로 한방차 원료의 잔류농약 조사 연구를 통해 산수유, 천궁에서 다수의 농약이 다량 검출되었고, 특히 천궁에서 검출된 농약은 대부분 기준 미설정 농약이라는 보고도 있다(Kim et al., 2012). 이처럼 약용작물 중 잔류농약으로 인한 부적합 농산물 발생 사례가 보고되고 있어 약용작물 중 농약의 등록 확대와, 잔류 특성에 대한 연구를 활발히 진행하여 안전성을 확보해야 할 것이다.

본 연구에서는 천궁 중 노균병 방제를 위한 살균제 2종에 대한 잔류연구를 진행하였다. 시험농약인 mandipropamid는 Syngenta사에서 개발된 madelamide계 살균제로 고추 등 농산물과 인삼 등 약용작물의 노균병과 역병 예방 및 치료효과가 우수하여 널리 사용하고 있으며(KCPA, 2018), 병원균의 침입과 생장을 저해하여 포자의 형성과 발아를 억제하는 것이 작용기작이다(Tomlin, 2009). Metalaxyl-M은 acylalamine계 살균제로 Ciba-Geigy사에 의해 1979년에 최초로 등록되어 현재까지 사용되고 있는 침투이행성 살균제로 농약이 작물에 흡수이행되어 약효 및 예방의 효과를 나타낸다(Tomlin, 2009). 우리나라에서는 배추, 청경채 등 농산물에서 노균병 방제를 위해, 인삼과 삽주 등의 약용작물에서는 역병의 방제에 사용되고 있다(KCPA, 2018).

따라서 본 연구는 소면적 재배작물인 천궁 중 살균제 mandipropamid 및 metalaxyl-M의 잔류 특성을 구명하고 안 전성을 평가하여 농약등록 확대에 기여하기 위해 수행되었다.

재료 및 방법

시험농약 및 시약

대상 농약인 mandipropamid과 metalaxyl-M의 표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany)에서 구입하였고, 두 시험농약의 구조 및 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. 시험의 전처리 과정에 사용한 QuEChERS kit (4g magnesium sulfate anhydrous, 1g sodium chloride, 1g sodium citrate tribasic dihydrate 그리고 0.5g sodium citrate dibasic sesquihydrate)는 Phenomenex (U.S.A.)에서 구매하여 사용하였다. 시험의 기기분석에 사용된 acetonitrile, water는 Merck (Darmstadt, Germany)의 HPLC grade등급을 사용하였으며, LC의 이동상에 사용한 formic acid와 ammonium formate는 각각 Merck (Darmstadt, Germany)와 Sigma-Aldrich (St. Louis, U.S.A.)의 제품을 이용하였다.

살포용 농약으로는 mandipropamid 22.59% 액상수화제

Pesticide	Chemical structure	Molecular weight	Vapor pressure (mPa)	K _{ow}	Solubility
Mandipropamid		411.9	< 9.4 × 10 ⁻⁴ mPa (25°C)	logP = 3.2	In water 4.2 mg/L
Metalaxyl-M		279.3	3.3 mPa (25°C)	logP = 1.71	In water 26 g/L

Table 1. Structure and physico-chemical properties of mandipropamid and metalaxyl-M

Table 2. Spray day before harvest of mandipropamid and metalaxyl-M onto Cnidium officinale Makino

Pesticide	Spray times	Spray day before harvest
Mandinranamid	3	60 - 50 - 40
Mandipropamid	3	50 - 40 - 30
M-t-l1 M	3	40 - 30 - 21
Metalaxyl-M	3	30 - 21 - 14

(상표명 : 래버스, 신젠타코리아)와 matalaxyl-M 12% 수화 제(상표명 : 리도밀골드, 농협케미컬)를 사용하였다.

포장 설정 및 약제 처리

시험작물은 천궁(품종명 : 일천궁)을 사용하였으며, 시험 포장은 해발 530 m에 위치한 경남 거창군 북상면 소정리 소재 노지재배 포장에서 수행되었다. 각각의 처리구는 10 m^2 (1.0 m W. × 10.0 m L.), 무처리구는 20 m^2 (1.0 m W. × 20.0 m L.)로 설정하였으며, 작물은 재식밀도는 $35 \text{ cm} \times 35 \text{ cm}$ 이었다. 처리구는 약제 처리일별로 3반복 배치하였으며 각각의 처리구 사이에는 1 m의 완충구를 설치하여 교차오염을 방지하였다.

두 시험농약의 약제처리는 수확 전 처리일을 다르게 설정하여 수행하였으며(Table 2), 각각의 시험농약을 추천 희석배수로 2,000배 희석하여 10 m^2 당 $2 \text{ L를 충전식 전동분무기(모델명 : HP-2010, 한일에스피, 대한민국)를 이용하여 <math>80 \text{ psi}$ 압력으로 농약 희석액을 충분히 살포하였다.

시료 수확 및 가공

시험에 사용한 천궁시료는 수확하여 지상부를 제거하고, 흐르는 물에 흙과 이물질을 제거한 후 원반기를 이용하여 절편 두께가 5 mm 정도로 세절하였다(GBARES, 2012). 생천궁 시료는 세절 후 드라이아이스를 이용하여 마쇄하였으며, 건조천궁시료는 열풍건조기에서 50°C에서 48시간 건조한 뒤 마쇄하여 -20°C 냉동고에 보관하였다. 시료의 수분함량 측정을 위하여 세절한 생천궁 시료 100 g을 10반복하여

정확히 칭량하고 위와 같은 조건으로 열풍건조한 후 시료의 무게를 칭량하여 평균 수분함량을 측정하였다.

가공계수 산출

가공계수는 농산물 원료 중 농약의 잔류량과 가공한 후 농약의 잔류량의 비를 나타내는 계수로(Kim et al., 2020), 천궁 가공품의 가공계수 산출은 아래의 식을 이용하였다.

가공계수 (Processing factor) =
$$\frac{$$
가공품 중 농약 잔류량(mg/kg)}{ 워료 중 농약 잔류량(mg/kg)}

표준검량선 작성 및 분석법상 검출한계

시험농약의 표준품을 정확히 칭량하고 acetonitrile로 용해하여 1,000 mg/L의 stock solution을 조제하였으며, 이를 acetonitrile로 희석하여 pure standard를 제조하여 Multiple Reaction Monitoring (MRM) 조건을 확립하는데 사용하였다. 시험농약의 정량 분석을 위해 matrix-matched standard를 제조하였으며, matrix matched standard는 무처리 시료를 동일한 잔류분석과정을 거쳐 제조한 추출물을 이용하여 제조하였다. 제조한 matrix matched standard를 차례로 희석하여 분석한 크로마토그램의 피크 면적을 기준으로 표준검량선을 작성하였다.

분석법상 검출한계(Method Limit of Detection, MLOD) 는 시료를 대상으로 분석법상의 전체조작을 수행한 경우에 분석대상 물질의 유무가 정확히 판단될 수 있는 최저 검출한계 농도를 말하는 것으로, 최소검출량, 시료량, 분석과정 중의 추출용매량, 추출용매 분취량 및 기기 주입량 등으로

산출하며 아래의 식과 같이 산출하였다

MLOD (mg/kg) =

최소검출량(ng) × 추출용매량(mL) × 최종희석 용매량(mL) 시료량(g) × 추출용매 분취량(mL) × 기기주입량(μL)

잔류농약 분석

본 시험에서 건조와 생천궁 시료의 분석은 LC-MS/MS로 분석하였으며 추출 및 전처리 방법은 QuEChERS 방법에 준하여 실시하였다. 천궁과 같은 건조 시료는 추출효율을 높이기 위하여(Kim et al., 2007), 건조천궁 시료는 5 g을 20 mL의 증류수로 1시간동안 습윤화한 후 10 mL의 acetonitrile로 10분간 진탕추출하였다. 생천궁시료는 10 g을 20 mL의 acetonitrile로 10분간 추출하여 각각의 추출물에 4 g magnesium sulfate anhydrous, 1 g sodium chloride, 1 g sodium citrate tribasic dihydrate 그리고 0.5 g sodium citrate dibasic sesquihydrate를 첨가하여 2분간 진탕하였다. 진탕 추출한 시료는 4°C, 3,500 rpm에서 10분간 원심분리 하였으며 상등액 0.5 mL에 acetonitrile 0.5 mL를 가한 뒤 vortex하여 혼합한 후 0.2 μm syringe filter (PTFE)로 여과 하여 Table 3과 같은 조건으로 LC-MS/MS 분석하였다. 분 석 시료 중 농약의 잔류량이 calibration curve의 범위를 벗어 난 경우, 무처리 추출물 시료를 이용하여 시료 중 잔류농약 을 희석하여 분석에 사용하였다.

회수율 시험

확립한 분석법의 검증을 위하여 회수율 시험을 진행하였으며, 회수율 시험은 PLS 기준농도인 0.01 mg/kg의 10배, 50배 농도인 0.1과 0.5 mg/kg이 되도록 무처리 천궁시료에 mandipropamid, metalaxyl-M의 표준물질을 처리 후 상기와 동일한 전처리 과정을 통하여 회수율과 상대표준편차를 산출하였다.

안전성 평가

천궁 중 mandipropamid와 metalaxyl-M의 안전성 평가는 농산물 중 잔류농약의 위해도 평가를 위해 사용하는 일일섭취하용량(Acceptable Daily Intake, ADI)대비 일일섭취추정량(Estimated Daily Intake, EDI)인 %ADI로 평가하였다(Ryu et al., 2018; Park et al., 2015). 일일섭취추정량은 한국인 평균체중대비 평균잔류농도와 생약의 일일 복용량(Maximum Daily Dose, MDD) 비로 산출하였다. 천궁의 일일복용량은 생약의 일일 복용량 중 최대량을 기준으로 안전성 평가에 사용하였다(NIFDS, 2018)

%ADI = 일일섭취추정량(mg/kg·bw/day) 일일섭취허용량(mg/kg·bw/day) × 100

Table 3. LC-MS/MS conditions for the residual analysis of mandipropamid and metalaxyl-M

	•	1 1	•			
<lc conditions=""></lc>						
Instrument	Agilent 1200 ser	ries, Agilent Technologies,	USA			
Column	Agilent Poroshe	Agilent Poroshell 120 EC-C18, 2.1 mm I.D. × 100 mm L. (2.7 um particle size)				
Flow rate	0.3 mL/min					
	A: 5 mM ammo	onium formate 0.1% formic	acid in distilled	water		
Mobile phase	B: 0.1% formic	acid in methanol				
	A:B=(40:60, v/v	v)				
Injection volume	2 μL (mandipro	pamid), 1 μL (metalaxyl-M)			
<mass conditions=""></mass>						
Instrument	Instrument Agilent 6420 triple quad, Agilent Technologies, USA					
Gas Temperature	300°C	Gas flow		11 L/min		
Nebulizer	15 psi	Capillary		4000 V		
Scan type	MRM mode	Ion source		ESI(+)		
<mrm conditions=""></mrm>						
Pesticide	Precursor ion (m/z)	Ionization	CE ^{a)}	Product ion (m/z)		
M!::1	412.1	DA + 113†	11	328.0		
Mandipropamid	412.1	$[M+H]^+$	5	356.0		
Matalanal M	200.2	FN 4 + 1 13+	10	220.1		
Metalaxyl-M	280.2	$[M+H]^+$	15	192.2		

a) Collision energy

	1 1	•	
Pesticide	Condition	Linear equation	\mathbf{r}^2
Mandinganam	Dried	y = 483920x - 498.75	0.9999
Mandipropamid	Fresh	y = 549702x + 421.78	0.9999
Metalogyal M	Dried	y = 260080x + 273.7	0.9999
Metalaxyl-M	Fresh	y = 334543x - 491.44	0.9998

Table 4. Linear equation of the mandipropamid and metalaxyl-M in *Cnidium officinale* Makino

Table 5. Recovery of test pesticides in *Cnidium officinale* Makino

Pesticide	Condition	Fortification	Recovery rate (%)				
resticide		(mg/kg)	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Mean	RSD ^{a)}
	Dried	0.1	94.8	92.6	93.3	93.6	1.25
Mondingonomid		0.5	95.9	94.3	95.9	95.4	0.96
Mandipropamid	Fresh	0.1	95.1	92.7	90.3	92.7	2.60
		0.5	89.7	90.6	91.3	90.5	0.91
	Dried	0.1	102.8	99.9	96.6	99.8	3.12
Matalauri M	Diled	0.5	102.4	99.5	98.4	100.1	2.08
Metalaxyl-M	Fresh	0.1	111.1	108.7	102.2	107.3	4.29
		0.5	108.4	98.4	103.1	103.3	4.83

a) Relative Standard deviation

결과 및 고찰

분석법 검증

시험농약의 matrix-matched standard를 기기 분석하여 얻은 크로마토그램상의 면적을 기준으로 작성된 검량선의 직선성은 0.999 이상으로 모두 양호하였으며, 검량선의 직선식과 상관계수는 Table 4에 나타내었다.

시험농약의 분석법상 검출한계는 모두 0.004 mg/kg으로 나타났으며 회수율 시험결과 mandipropamid는 89.7-95.9%, metalaxyl-M은 96.6-111.1%고 상대표준편차는 5% 이내로 산출되었다(Table 5). 이는 농촌진흥청에서 권고하는 시험방법의 회수율 적정범위인 70-120% 및 상대표준편차 20% 이내의 범위를 만족하였기에 본 시험에서 농약의 잔류량을 산출하는데 적합한 방법이라 판단되었다(RDA, 2015).

수확 전 약제 처리 일에 따른 잔류 특성

수확 전 처리일을 달리하여 처리한 천궁 중 시험농약의 잔류량은 Table 6에 나타내었다. Mandipropamid의 경우 60일전 3회 처리에서 평균 잔류량이 1.703 mg/kg으로 가장 낮은 잔류량을 나타내었으며, 14일전 3회 처리구에서 잔류량이 평균 2.298 mg/kg으로 가장 높게 나타났다. Metalaxyl-M의 경우에도 60일전 3회 처리에서 평균 0.022 mg/kg의 가장 낮은 잔류량을 나타내었고, 14일전 3회 처리구에서 잔류량이 평균 0.434 mg/kg으로 다른 처리구와 비교하여 가장 높게 검출되었다. 두 시험농약에서 모두 수확일에 최종 약제 처리일이 가까운 처리구일수록 잔류량이 높게 나타나는 것

을 알 수 있었다. 이러한 살포시기와 수확일의 간격이 짧을 수록 잔류량이 높게 나타나는 것으로 보아 최종 약제 처리 후 경과일수가 잔류량에 영향을 미치는 것으로 보인다. Han et al. (2004)은 포도 중 살균제 tebuconazole이 최종 약제 처리 후 경과일수가 길어짐에 따라 잔류량이 낮게 나타난다 고 보고하였고, 오이와 참외 중 살균제 isopyrazam의 잔류 연구에서 살포 횟수가 많고 최종살포 후 경과일수가 적을수 록 잔류양이 많은 연구 결과가 보고된 바 있다(Han et al., 2013). 또한 천궁과 같이 한약재로 이용되는 작물인 당귀 중 carbendazim의 잔류량이 수확 예정일에 가까울수록 높아지 는 사례 또한 보고되었다(Jeong et al., 2017). Noh et al. (2012)은 인삼 중 azoxystrobin과 difenoconazole의 잔류특 성 연구를 통해 살포 횟수와 수확 전 약제 처리일이 잔류에 영향을 미친다고 보고하였다. 이러한 연구들을 통해 본 연 구에서 나타난 천궁 중 살균제 mandipropamid와 metalaxyl-M 의 잔류특성이 비슷한 양상을 나타내어 농약의 살포 횟수와 살포 시기가 작물 중 농약의 잔류량을 결정하는 중요한 요 소라 판단되었다.

건조천궁과 생천궁의 잔류량을 비교하였을 때 14일전 3회 처리에서 mandipropamid의 잔류량은 건조천궁에서 평균 2.298 mg/kg, 생천궁에서 0.527 mg/kg으로 산출되었다. metalaxyl-M은 건조천궁에서 평균 0.434 mg/kg, 생천궁에서 0.123 mg/kg으로 나타났다. 생천궁과 건조천궁의 잔류량을 가공계수를 산출하는 공식에 대입한 결과 mandipropamid의 가공계수는 4.36이고, metalaxyl-M은 3.52이었다. 이러한 결과는 천궁 가공을 통해 산출된 67.5% 수분이 증

Table 6. Residual concentrations of mandipropamid and metalaxyl-M in Cnidium officinale Makino

Pesticide	Spray day before harvest —	Residue (mg/kg)					
resticide		Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Mean	SD ^{a)}	
	60-50-40	1.680	1.462	1.968	1.703	0.207	
	50-40-30	1.584	1.627	1.685	1.632	0.041	
Mandipropamid	40-30-21	2.294	2.068	2.086	2.149	0.103	
	30-21-14	2.426	2.042	2.427	2.298	0.181	
	30-21-14 (Fresh)	0.515	0.542	0.523	0.527	0.011	
	60-50-40	0.020	0.022	0.024	0.022	0.002	
	50-40-30	0.043	0.040	0.050	0.044	0.004	
Metalaxyl-M	40-30-21	0.057	0.062	0.057	0.059	0.002	
	30-21-14	0.443	0.440	0.418	0.434	0.011	
	30-21-14 (Fresh)	0.097	0.131	0.141	0.123	0.019	

a) Standard deviation

Table 7. Ratio of EDI and ADI of mandipropamid and metalaxyl-M in Cnidium officinale Makino

Pesticide	Spray day Average concentration		Food daily	ADI ^{a)}	EDI ^{b)}	- %ADI	
	before harvest	(mg/kg)	Intake (g)	(mg/kg	(mg/kg·bw/day)		
	60-50-40	1.703	10	0.05	283.8×10 ⁻⁶	0.5677	
	50-40-30	1.632	10	0.05	272.0×10 ⁻⁶	0.5440	
Mandipropamid	40-30-21	2.149	10	0.05	358.2×10 ⁻⁶	0.7163	
	30-21-14	2.298	10	0.05	383.0×10 ⁻⁶	0.7660	
	30-21-14 (Fresh)	0.527	10	0.05	87.8×10 ⁻⁶	0.1757	
	60-50-40	0.022	10	0.08	3.7×10 ⁻⁶	0.0046	
	50-40-30	0.044	10	0.08	7.3×10 ⁻⁶	0.0092	
Metalaxyl-M	40-30-21	0.059	10	0.08	9.8×10^{-6}	0.0123	
	30-21-14	0.434	10	0.08	72.3×10 ⁻⁶	0.0904	
	30-21-14 (Fresh)	0.123	10	0.08	20.5×10 ⁻⁶	0.0256	

a) Acceptable Daily Intake

발되어 나타난 무게 감소가 원인이라 판단되었다. Lee et al. (2010)은 한약재 진피에서 농약 잔류량의 변화는 시료의 수 분함량과 밀접한 관련이 있다고 보고하였으며 본 연구의 결과와 유사하다고 판단되었다. 이는 농약이 잔류된 작물을 건조할 경우 잔류량이 보다 높은 상태로 시장에 유통될 수 있다는 것을 의미하기 때문에 가공계수 등의 다른 보완인자 등을 통하여 잔류허용기준을 초과하지 않는 안전한 농산물이 유통될 수 있도록 제도적인 보완이 필요하다고 생각된다.

안전성 평가

천궁에 대한 mandipropamid와 matalaxyl-M의 안전성을 평가하기 위해 일일섭취허용량과 일일섭취추정량를 이용하여 %ADI를 산출하였다(Table 7). %ADI는 mandipropamid의 경우 0.1757-0.7660%이었고 metalaxyl-M은 0.0046-0.0904%로 천궁 중 두 시험농약의 %ADI는 매우 낮은 수준으로 확인되었으며 모든 처리구에서 %ADI가 0.8%미만으

로 나타났다. FAO/WHO에서는 %ADI가 10% 미만인 경우 잔류농약의 위험성을 걱정할 필요가 없다고 인식하고 있고 (Lee, 2019), 본 연구에서는 생약의 일일 복용량 중 최대량을 기준으로 안전성을 평가하였기 때문에 두 시험농약의 천궁에 대한 잔류수준은 안전한 것으로 판단되었다. 이러한결과는 한약재로 주로 이용되는 천궁은 다른 식품에 비하여 섭취량이 매우 낮아 식이섭취율이 낮게 나타난 것으로 판단되었다. Jeong et al. (2017)은 당귀 중 carbendazim과 metconazole의 위해성 평가 연구에서 나타난 %ADI가 상당히 낮은 수준으로 나타난 것이 필수 섭취식품이 아닌 작물의 일일섭취량이 주로 섭취되는 식품에 비해 상대적으로 낮기 때문이라고 보고한 것과 유사한 결과를 나타내었다.

또한 최종 약제처리일이 수확일과 가까울수록 %ADI가 높아지는 것으로 나타났으며, 생시료와 비교하여 건조시료에서 보다 높게 나타났음을 확인하였다. 이러한 결과로 보아 약제처리일과 수확일 사이의 간격과 건조와 같은 가공과

b) Estimated Daily Intake

정이 안전성에 미치는 영향이 있다고 판단되며, 한약재의 경우에는 일반적인 농산물과 달리 건조와 같은 가공과정을 거치게 되고 직접적인 섭취보다는 탕제나 환 등의 형태로 가공되어 섭취되기 때문에(Choi et al., 2011), 별도의 가공계수와 이행정도를 고려하여 안전성을 판단할 필요가 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 2018년도 농촌진흥청 소면적작물 농약직권등록사업(과제번호 : PJ013642102018)의 연구개발비 지원에의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Literature Cited

- Ahn JW, Jeon YH, Hwang JI, Kim JM, Seok DR, et al., 2013. Monitoring of pesticide residues and risk assessment for medicinal plants, *J. Fd Hyg. Safety.* 28(1):13-18.
- Choi YH, Park SK, Kim OH, Seong HJ, Han SH, et al., 2011. Pesticide Residues Monitoring of Medicinal Herbs in Seoul, *Korean J. Pestic. Sci.* 15(4):335-349.
- GBARES (GyeongsangBuk-do Agricultural Research & Extension Service) 2012. Easy to understand *Cnidium officinale* Makino cultivation, p.34, pp.102-103.
- Han SS, Lo SC, Ma SY, 2004. Effect of some variation factors on dissipation of tebuconazole in grape, *Korean J. Environ. Agric.* 23(3):142-147.
- Han YH, Lee CY, Park KD, Park KW, Lee KS, 2013. Residues of New Fungicide, Isopyrazam on Cucumber and Oriental Melon, *Korean J. Pestic. Sci.* 17(1):13-19.
- Jeong HR, Noh HH, Lee JY, Park HK, Jin MJ, et al., 2017.
 Residual Characteristics and Safety Assessments of Bifenthrin, Carbendazim and Metconazole in *Angelica gigas* Nakai, *Korean J. Pestic. Sci.* 21(1):97-105.
- Ji KY, 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.
- Jung DS, Lee NH, 2007. Antimicrobial Activity of the Aerial Part (Leaf and Stem) Extracts of *Cnidium officinale* Makino, a Korean Medicinal Herb. *Kor J. Microbiol. Biotechnol.* 31(1):30-35.
- KCPA (Korea Crop Protection Association) 2018. Agrochemicals Use Guide Book, p.88, pp.92-93.
- Kim JA, Seo JA, Lee HS, Im MH, 2020. Residual characteristics and processing factors of azoxystrobin during eggplant and lettuce processing. *J. Appl Biol Chem.* 63(1):51-60.
- Kim NY, Kim YS, Kim MG, Jung HR, Kim YS, et al., 2012.

- Survey of Multi Residual Pesticides in Materials of Korean Traditional Herbal Tea. *Korean J. Pestic. Sci.* 16(1):28-34.
- Kim BS, Park SG, Kim MS, Cho TH, Han CH, et al., 2007. A study of current status on pesticide residues in commercial dried agricultural products, *Korean J. Food Sci. Technol.* 39(2):114-121.
- Kobayashi M, Fujita M, Mitsuhashi H, 1984. Components of *Cnidium officinale* Makino: occurrence of pregnenolone, coniferyl ferulate, and hydroxyphthalides. *Chem. Pharm. Bull.* 32(9):3770-3773.
- Kwon TY, Jung KC, Park NK, Park SD, Choi BS, 1997. Weed Control in the Field of *Cnidium officinale* Makino. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 5(4):255-259.
- Lee JH, Shin KS, Jeon YH, Kim HY, Hwang JI, et al., 2010. Suggestion for Establishment of Temporary MRLs and Safe use Guideline of the Organophosphorus Insecticides in Jinpi, *Korean J. Environ. Agric.* 29(1):66-71.
- Lee JH, Choi HS, Chung MS, Lee MS, 2002. Volatile Flavor Components and Free Radical Scavenging Activity of *Cnidium officinale. Kor J. Food Sci Technol.* 34(2):330-338.
- Lee MG, Kang GR, Kim TS, Yang YS, Kim SG, et al., 2019. Monitoring and Risk Assessment of Pesticide Residues in Dried Pepper and Pepper Powder in Gwangju. *Korean J. Pestic. Sci.* 23(1):40-50.
- Lee SY, Kim MJ, Yim DS, Chi HJ, Kim HS, 1990. Phthalide contentn of *Cnidium* Rhizome. *Korean J. Pharmacogn*. 21(1):69-73.
- NIFDS (National Institute of Food and Drug Safety Evaluation) 2018. Guide book for decision of standardless residual pesticides in medicinal herb, p. 7, 11.
- Noh HH, Lee JY, Park SH, Lee KH, Oh JH, et al., 2012. Residual characteristics of azoxystrobin and difenoconazole in ginseng, *Korean J. Pestic. Sci.* 16(2):131-136.
- Park CH, Yu HS, Park HW, Seong NS, Park CG, et al., 2002. Disease Resistance and High Yielding *Ligusticum chuanxiong* Hort. Variety "Sinto". *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 10(5):415-418.
- Park DW, Kim AG, Kim TS, Yang YS, Kim GG, et al., 2015. Monitoring and Safety Assessment of Pesticide Residues on Agricultural Products Sold via Online Websites. *Korean J. Pestic. Sci.* 19(1):22-31.
- Rural Development Administration (RDA) 2015. Pesticide Act, Instruction and Directory, pp.419-424.
- Ryu KS, Park PH, Kim KY, Lim BG, Kang MS, et al., 2018. Monitoring and Risk Assessment of Pesticide Residues on Agricultural Products for Raw Juice in Gyeonggi-Do, Korea. *J. Food Hyg. Saf.* 33(5):339-346.
- Tomlin CDS, 2009. The Pesticide Manual, fifteenth edition, British Crop Production Council, UK, pp. 649-650, 678-681.

천궁 중 mandipropamid와 metalaxyl-M의 잔류특성 연구

.....

정동규·정원민·구영민·길영숙·신승미·김상곤·김도형¹·김영진²·권영상²·김진효³·이희동⁴·이동열* 재단법인 경남한방항노화연구원, ¹신젠타코리아(주), ²안전성평가연구소 경남분소, ³경상대학교 농업생명과학연구원(IALS) 농화학과, ⁴국립농업과학원 농자재평가과

요 약 본 연구는 한약재로 사용되는 소면적 재배작물인 천궁(Cnidium officinale Makino) 중 살균제 mandipropamid 와 metalaxyl-M의 잔류특성을 구명하고, 안전성을 평가하여 농약의 등록확대를 위한 자료로 활용하고자 수행되었다. 시험농약인 mandipropamid와 metalaxyl-M는 수확 전 약제 처리일을 다르게 설정하여 2,000배 희석액을 200 L/10 a 의 약량으로 3회 엽면살포하고 예정된 수확일에 채취하였다. 채취한 시료는 농가의 관행적인 방법에 따라 가공과정을 거쳐 건조천궁으로 조제하였다. 가공계수 산출을 위해 수확일에 가장 인접한 처리구의 생시료 중 잔류농약을 분석하였다. 건조천궁과 생천궁에서 mandipropamid와 metalaxyl-M의 분석법상 검출한계는 모두 0.004 mg/kg이었으며 회수율은 각각 89.7-95.9%, 96.6-111.1%이었다. Mandipropamid의 잔류량은 건조시료에서 1.462-2.427 mg/kg, 생시료에서 0.515-0.542 mg/kg로 나타났으며, metalaxyl-M의 잔류량은 건조시료에서 0.020-0.443 mg/kg, 생시료에서 0.097-0.141 mg/kg로 나타났다. 두 시험농약의 잔류량은 수확일에 인접하여 살포할수록 높아지는 경향을 나타내었으며, 동일한 처리구에서 생시료보다 건조시료에서 높은 잔류량을 나타내었다. 가공 전 잔류량과 가공 후 잔류량을 이용하여 산출한 mandipropamid와 metalaxyl-M의 가공계수는 각각 4.36와 3.52로 나타났다. 천궁 중 두 시험농약의일일섭취허용량 대비 일일섭취추정량은 0.8% 미만이었다.

......

색인어 천궁, Mandipropamid, Metalaxyl-M, 잔류농약