농약과학회지 (Korean J. Pestic. Sci.)
Vol. 25, No. 2, pp. 138-148 (2021)
Open Access https://doi.org/10.7585/kjps.2021.25.2.138
ORIGINAL ARTICLES

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

멀티콥터로 살포한 dimethomorph의 쪽파 중 잔류 및 분포 특성

김창조 · 이래근 · 신희정 · 문병철[1] · 김흥태[2] · 김이선 · 김단비 · 이희동 · 경기성[3] · 노현호*
국립농업과학원 잔류화학평가과, [1]국립농업과학원 독성위해평가과, [2]충북대학교 농업생명환경대학 식물의학과,
[3]충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과

Residue and Distribution Characteristics of Dimethomorph Sprayed with Agricultural Multicopter onto Tree Onion

Chang Jo Kim, RaeKeun Lee, Hee Jeong Shin, Byeong-chul Moon[1], Heung Tae Kim[2], LeeSun Kim, Danbi Kim, Hee-Dong Lee, Kee Sung Kyung[3], Hyun Ho Noh*

Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju 55365, Korea
[1]Toxicity and Risk Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju 55365, Korea
[2]Department of Plant Medicine, College of Agriculture, Life and Environment Sciences, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea
[3]Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environment Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

(Received on May 31, 2021. Revised on June 15, 2021. Accepted on June 16, 2021)

Abstract This study was carried out to survey residue and distribution characteristics of dimethomorph sprayed onto tree onion at different application rate using an agricultural multicopter equipped with different nozzles (XR110015 and DG11002). To investigate time-dependent residue dissipation of dimethomorph, tree onion samples were randomly collected from 0 day to 14 days after final spraying. In order to investigate the residual distribution, tree onion samples were collected at regular distance on the day of the final spraying and the dimethomorph residues were analyzed. Residual analysis of dimethomorph was performed using QuEChERS method and LC-MS/MS. The residue analysis results obtained at each sampling time and position were statistically compared one another with Duncan's multiple range test ($p < 0.05$). As the size of droplet is smaller, the total droplet deposition on target plants tends to increase. Thus, residues of dimethomorph sprayed with XR110015 nozzle tended to be higher than the residues with DG11002 nozzle. Residues of dimethomorph in tree onion has been dissipated and degraded by 95.9-98.2% from 0 day to 14 days after final spraying, pre-harvest day. In addition, the overall residues of dimethomorph in tree onion collected from all experimental plots were not uniform but below its maximum residue level. However, technologies for uniform spraying with unmanned multicopter should be developed to improve the efficacy of the pesticide.

Key words Unmanned aerial spraying, tree onion, dimethomorph, residual characteristics, residual distribution

서 론

전 세계적으로 매년 수많은 병·해충들이 발생함에 따라서 농약은 농작물의 생산량 및 식량 생산을 증가시키는 중요한 요소로 사용되었다(Carvalho, 2017; WHO, 2006). 또한 2050년의 식량 수요량을 만족시키기 위해서는 현재보다 25-70%의 식량을 추가 생산해야 하는 것으로 예측되고 있으며, 이를 위해서 환경 및 인체의 악영향이 있을 수 있지만 농약의 사용은 필수적이라고 판단된다(Hunter et al., 2017; WHO, 2019). 또한 2018년 우리나라 농촌 총인구 대비 65세 이상 인구 비율은 약 45%로 초고령화 사회에 진입하여 농업현장의 노동력은 부족한 실정이며(KOSTAT, 2020), 특히 농약살

*Corresponding author
E-mail: noh1983@korea.kr

포는 과도한 노동력이 필요한 작업으로 기피되는 상황이다(Park et al., 2014). 이러한 문제를 해결하기 위하여 스마트팜과 디지털 농업의 개발 및 보급이 활발하게 진행되고 있으며, 농업·농촌에서도 무인·자율농기계 등에 대한 투자가 확대되어 저투입·고산출의 미래농업을 실현을 위해 노력하고 있다(Suh and Kim, 2016). 특히 농업용 무인항공기를 이용한 농약살포는 투입인력 대비 효율이 높아 4차산업혁명 시대와 맞물려 빠르게 보급되고 있다(Tsouros et al., 2019). 하지만 농업용 무인항공기의 안전 사용을 위한 가이드라인과 살포지침이 없어서 국립농업과학원에서는 "농약살포용 무인항공기 안전사용 매뉴얼"을 발간하여 농가에서 보다 안전하게 농업용 무인항공기를 활용할 수 있도록 하고 있다(NAAS, 2020).

살포한 농약은 적절한 약효를 나타내는 것이 중요하지만(Pimentel and Levitan, 1986) 항공방제의 경우 관행 살포에 비해 높은 고도에서 소량의 고농도 희석액을 살포하고 살포된 액적이 작기 때문에(Wang et al., 2020) 약제 살포시 기상요소, 살포 조건 및 조종사의 성향 등에 의해 잔류량이 달라질 수 있다(Chen et al., 2019; Wang et al., 2018). 특히, 살포액적의 크기를 결정하는 노즐과 살포 압력은(ASABE, 1999; Creech et al., 2015) 잔류뿐만 아니라 약효와 약해에도 영향을 미칠 수 있다고 판단된다(Nuyttens et al., 2007). 따라서 항공 방제시 목적에 맞는 노즐의 선택과 적합한 압력의 설정은 잔류특성 및 분포에 영향을 줄 수 있는 중요한 요인이며(Fritz et al., 2016; Nuyttens et al., 2009), 항공 살포시 노즐과 토출량에 따른 잔류특성 및 분포에 대한 연구가 필요하다고 판단된다.

우리나라에는 2021년 5월 기준 15종의 식용작물과 2종의 수목에 살충제 62개, 살균제 68개, 제초제 29개 및 살균·살충제 7개의 농약이 무인항공기 살포용으로 등록되어 있다. 또한 무인항공기를 이용한 작물 중 농약잔류 특성을 구명하는 연구는 미미한 상황이며, 파와 같은 엽경채류의 경우 보건환경연구원의 안전성 조사 결과 부적합 농약성분이 다수 검출되어 무인항공기를 이용한 파 중 농약 잔류특성 구명이 시급하다고 판단되었다(Han et al., 2012). 따라서 이 연구는 농약살포용 무인 멀티콥터를 이용하여 살포한 dimethomorph의 쪽파 중 잔류 및 분포 특성을 구명하기 위하여 수행되었다.

재료 및 방법

시험작물 및 농약

시험작물은 쪽파(*Allium wakegi* ARAKI)이었으며, 시험농약은 무, 배추, 양파, 쪽파 등 작물에 발생하는 노균병 방제를 위해 무인항공기 농약으로 등록되어 있는 ametocradin+dimethomorph 47(27+20)% 액상수화제이었다. 시험농약의 안전사용기준과 쪽파 중 농약 잔류허용기준은 Table 1에 제시하였으며, 물리·화학적 특성은 Table 2에 제시하였다.

포장시험

포장시험은 충북 청주시 청원군 오창읍 탑리 550번지의 노지에서 수행하였으며, 이 지역은 비행제한공역으로 항공안전법 제 127조 제 2항에 준하여 비행승인신청 후 멀티콥터를 운영하였다(MOLEG, 2020). 포장시험에 사용된 멀티콥터(1,550 mm L. × 1,500 mm W. × 480 mm H.)는 살포폭이 4 m인 쿼드콥터(BAT-HEXA001, (유)동아하이테크, 한국)이었으며, 농업기술실용화재단에서 방제용 멀티콥터로 등록된 기체이었다. 노즐에 따른 쪽파 중 dimethomorph의 경시적 잔류특성 및 잔류분포를 조사하기 위하여 XR110015 노즐과 DG11002 노즐을 이용하여 희석액을 「병해충방제용 무인항공기 안전사용 메뉴얼」에서 권장하는 2 m의 살포고도에서 3 m/s의 비행속도로 살포하였다(NAAS, 2020). 또한 희석배수에 따른 잔류량 차이를 조사하기 위하여 16배(1.6 L/10 a)와 32배(3.2 L/10 a)을 각각의 노즐로 살포하였으며, 자세한 살포조건은 Table 3에 제시하였다. XR110015은 extened range 노즐로 넓은 살포압력 범위에서 균일한 살포패턴을 보이고 volume median diameter (VMD) 기준으로 106-235 μm 크기의 액적을 살포하는 노즐이다. 또한 DG11002는 drift guard 노즐로 희석액이 orifice로 살포되기 전 노즐 내 pre-orifice에서 유량이 조절되어 작은 액적의 분포를 줄여 VMD 기준으로 XR110015 노즐보다 큰 236-340 μm의 액적을 살포할 수 있는 노즐이다(ASABE, 2009; Mueller and Womac, 1997).

Table 1. Pre-harvest intervals (PHI) of the commercial product of dimethomorph and its MRL in tree onion

A.I.[a)]	Formulation	Spraying method	Spraying dose	Pre-harvest interval		MRL[c)] (mg/kg)
				Last application day before harvest	Maximum application time	
20%	SC[b)]	Unmanned aerial application	1.6 L/10 a	14	1	3.0

[a)]Active ingredient
[b)]Suspension concentrate
[c)]Maximum residue limit.

Table 2. Physicochemical properties of dimethomorph

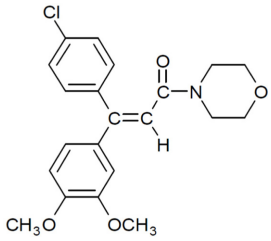
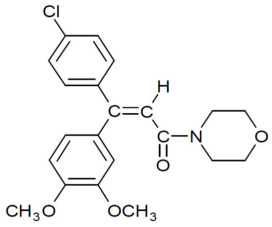
Chemical structure	 (*E*)-Dimethomorph	 (*Z*)-Dimethomorph
log P	2.63 for (*E*)-dimethomorph and 2.73 for (*Z*)-dimethomorph at 25°C	
Vapor pressure	9.7×10^{-4} mPa for (*E*)-dimethomorph and 1.0×10^{-3} mPa for (*Z*)-dimethomorph	
IUPAC name	(*E,Z*)-4-[3-(4-chlorophenyl)-3-3,4-dimethoxyphenyl]acryloyl]morpholine	
Molecular weight	387.9 g/mol	
Solubility	In water 81.1 at pH 4, 49.2 at pH 7, 41.8 at pH 9 (all in mg/L, 20°C). In *n*-hexane 0.11, methanol 39, ethyl acetate 48.3, toluene 49.5, acetone 100, dichloromethane 461 (all for (*E, Z*), in mg/L).	
Stability	Hydrolytically and thermally stable under normal conditions. Stable for more than 5 years in the dark. The (*E*)- and (*Z*)- isomers are inter-converted in sunlight.	

Table 3. Plot information sprayed with multicopter

Plot	Nozzle	VMD[a)] (μm)	Dilution rate	Discharge (mL/10s)
1	DG11002	236-340	16	160
2	DG11002	236-340	32	320
3	XR110015	106-235	16	160
4	XR110015	106-235	32	320

[a)]Volume median diameter

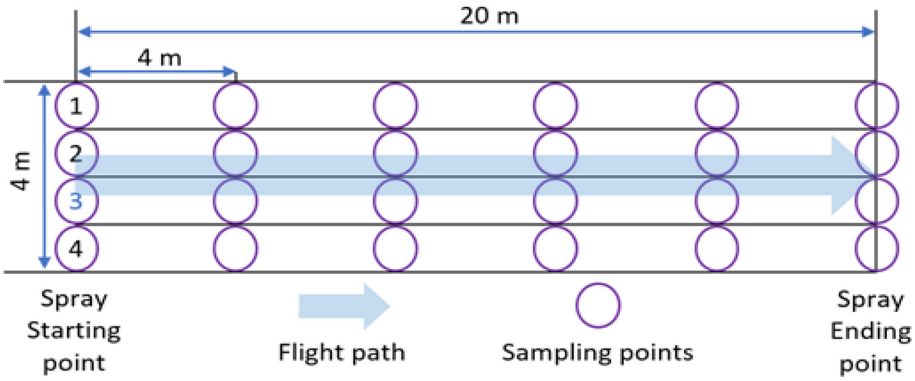


Fig 1. Sampling points for investigation of residual dimethomorph distribution.

시료채취

쪽파 중 dimethomorph의 경시적 잔류량 변화를 조사하기 위하여 최종 약제 살포 후 0, 1, 3, 5, 7, 10 및 14일에 각 처리구에서 무작위로 3반복 채취하였으며, 일자별 개체무게를 측정하여 생육량을 조사하였다. 또한 처리구별 dimethomorph의 잔류분포를 조사하기 위해 Fig. 1에 제시한 바와 같이 최종 약제 살포 당일에 약제 살포 시작 지점(0 m)부터 살포 종료 지점(20 m)까지 4 m 간격으로 채취하였다. 채취한 시료는 뿌리와 노엽을 제거한 후 드라이아이스를 첨가하여 마쇄한 후 분석시까지 –20°C 냉동실에 보관하였다.

시약 및 기구

시험 농약인 dimethomorph 표준품(순도 >99.0%)은 Dr. Ehrenstofer GmbH사(Augsburg, 독일)에서 구입하여 사용하

였다. Acetonitrile은 Merk (Damstadt, 독일)의 PR (pesticide residue)등급을 사용하였으며, formic acid는 Simga-Aldrich (Massachusetts, 미국)의 제품을 사용하였다. QuEChERS EN packet과 dispersive-SPE tube는 Agilent Technoligies (California, 미국)의 제품을 사용하였다. 추출기는 SPEX SamplePrep사(Metuchen, 미국)의 2010 Geno/Grinder® 제품을 사용했고, 원심분리기는 한일과학산업(주)사(Incheon, 한국)의 Combi-514R 제품을 사용하였다.

표준용액 조제

Dimethomorph 표준품 10.10 mg을 10 mL의 acetonitrile에 용해하여 1,000 mg/L의 stock solution으로 조제하였으며, acetonitrile로 희석하여 0.5, 5, 25, 50, 100 mg/L의 working solution을 조제한 후 10, 20, 40, 100, 200 μg/L의 검량선 작성용 표준용액을 조제하였다. 또한 LC-MS/MS 분석 시 발생할 수 있는 matrix effect를 상쇄시키기 위해서 무처리 시료 추출액을 검량선 작성용 표준용액과 50:50 (v/v)로 희석하여 matrix-matched standard로 조제하여 기기 분석하였으며, 그 결과 얻은 chromatogram상의 peak 면적을 이용하여 검량선을 작성한 후 쪽파 중 dimethomorph의 잔류량을 정량하였다.

잔류농약 분석법

쪽파시료 10 g을 50 mL conical centrifuge tube (Falcorn™, USA)에 칭량 후 acetonitrile 10 mL를 첨가하여 1,300 rpm으로 5분간 진탕 추출하였다. 추출한 시료에 EN Extraction packet (4 g magnesium sulfate, 1 g sodium chloride, 1 g trisodium citrate dihydrate, 0.5 g disodium hydrogencitrate sesquihydrate)을 첨가한 후 1,300 rpm에서 1분간 진탕였으며, 이 후에 3,500 rpm에서 5분간 원심 분리하였다. 정제를 위해서 상징액 1 mL를 150 mg magnesium sulfate, 25 mg primary secondary amine (PSA) 및 2.5 mg graphitized carbon black (GCB)이 들어있는 dispersive-SPE tube에 첨가하여 30초간 vortexing한 후 12,000 rpm으로 5분간 원심 분리하였다. 그 후 상징액을 syringe filter (PTFE, 13 mm, 0.22 μm)로 여과하고 acetonitrile을 이용하여 50:50 (v/v)로 matrix matching한 후 Table 4에 제시한 LC-MS/MS 분석조건으로 잔류농약을 분석하였다.

분석법 검증

정량한계(Limit of quantitation, LOQ)는 시료 중 dimethomorph를 정량 할 수 있고 크로마토그램 상 signal 대비 noise가 10 이상인 농도로 설정하였다(Saadati et al., 2013). 또한 분석장비의 재현성을 검증하기 위해 0.01, 0.1, 0.5

Table 4. LC-MS/MS conditions for the residual analysis of dimethomorph in tree onion

<LC condition>				
Instrument	API 3200, Applied Biosystem, AB SCIEX			
Column	Halo C18, 2.1 mm I.D. × 150 mm L. (2.7 μm particle size)			
Flow rate	0.4 mL/min			
Mobile phase	A: 0.1% formic acid in distilled water B: 0.1% formic acid in acetonitrile			
	Time (min)	A (%)	B (%)	
	0.0	55	45	
	6.0	55	45	
Injection volume	5 μL			
<Mass condition>				
Instrument	1200 series, Agilent Technologies			
Ionspray voltage	5500 V	Nebulizer gas	50 psi	
Curtain gas	20 psi	Drying gas	50 psi	
Collision gas	10 psi	Scan type	MRM mode	
Drying gas Temp.	500°C	Ion source	ESI+	
<MRM condition>				
Precursor ion (*m/z*)	Ion transition			
	Quantitation ion (*m/z*)	CE[a)] (eV)	Confirmation ion (*m/z*)	CE (eV)
387.982	301	27	165	39

[a)]Collision energy

mg/kg의 matrix-matched standard를 6회 반복 분석하여 dimethomorph의 peak 면적, 높이 및 머무름 시간의 평균과 상대표준편차(Relative standard deviation, RSD)를 산출하였다. 또한 확립된 잔류농약 분석법을 검증하기 위해 정량한계, 정량한계의 10배 및 50배의 수준에서 쪽파 중 시험농약의 회수율 시험을 수행하여 FAO(2016)에 제시된 기준에 따라 분석법의 유효성을 판단하였다.

생물학적 반감기

First-order kinetic model을 이용하여 식(1)-(3)을 통해 쪽파 중 dimethomorph의 생물학적 반감기를 산출하였다.

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

$$k = \frac{\ln[C_0] - \ln[C_t]}{t} \quad (2)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (3)$$

C_t (mg/kg) : 경과시간(t)에 따른 농약의 잔류량(mg/kg),
C_0 (mg/kg) : 0일차 농약의 잔류량(mg/kg),
$-k$: 감소상수,
t : 경과시간

통계분석

쪽파 중 dimethomorph의 잔류농약 분석결과를 통계분석하기 위해서 SPSS (ver. 26, IBM Corporation, USA) 소프트웨어를 사용하여 일원 분산분석(one-way analysis of variance, ANOVA)을 수행하였고, Duncan의 다중검정(Duncan's multiple range test)을 통해 각각 채취된 시료 중 평균 잔류량 간의 유의적 차이를 검정하였다($p < 0.05$).

결과 및 고찰

분석법 검증

쪽파 중 dimethomorph의 정량한계는 0.01 mg/kg이었다. 재현성 시험 결과 dimethomorph 표준용액의 peak 면적과 높이의 RSD는 모두 5.23% 이하이었으며, 머무름 시간의 RSD는 0.63% 이하로 우수한 재현성을 보였다(Table 5). 또한 쪽파 중 dimethomorph의 회수율은 Table 6에 제시한 바와 같이 88.5-95.8%이었으며, RSD는 1.7% 이하로 유효한 결과를 보여 확립된 기기분석법과 잔류농약 분석법으로 쪽파 중 dimethomorph를 분석하는 방법은 적합하다고 판단되었다.

노즐에 따른 잔류특성

쪽파 중 dimethomorph의 초기 평균 잔류량은 Fig. 2에 제시한 바와 같이 노즐 및 희석배수에 따라 차이를 보이지 않았지만, 그 이후에는 XR110015 노즐로 살포한 처리구의 평균 잔류량이 DG11002 노즐로 살포한 처리구의 평균 잔류량보다 높은 경향을 보였다($p < 0.05$). 이는 작물 중 농약의 잔류량은 노즐에서 살포된 액적의 크기에 의해 달라지게 되며(Fritz et al., 2016), 작은 액적을 살포되었을 때 부착율이

Table 5. Reproducibility test of the LC-MS/MS using a dimethomorph standard

Pesticide	Concentration (mg/kg)	Peak area			Peak height			Retention time (min)		
		Mean	SD[a)]	RSD[b)]	Mean	SD	RSD	Mean	SD	RSD
(*E*)-Dimethomorph	0.01	15,767	339	2.15	1,873	43	2.31	2.64	0.01	0.39
	0.1	148,500	2,168	1.46	16,883	5,546	3.23	2.64	0.01	0.46
	0.5	748,333	7,367	0.98	84,350	1,073	1.27	2.65	0.01	0.31
(*Z*)-Dimethomorph	0.01	27,400	912	3.33	3,113	163	5.23	2.98	0.02	0.63
	0.1	257,833	6,306	2.45	28,383	581	2.05	2.96	0.01	0.39
	0.5	1,220,000	10,954	0.90	132,833	1,835	1.38	2.97	0.01	0.17

[a)] Standard deviation
[b)] Relative standard deviation

Table 6. Recovery of the dimethomorph in tree onion with LC-MS/MS

Pesticide	Fortification (mg/kg)	Recovery (%)				RSD[b)] (%)
		Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Mean ± SD[a)]	
Dimethomorph	0.01	88.5	91.2	91.3	90.3 ± 1.6	1.7
	0.1	93.0	95.8	95.4	94.7 ± 1.5	1.6
	0.5	95.3	93.4	94.2	94.3 ± 1.0	1.0

[a)] Standard deviation
[b)] Relative standard deviation

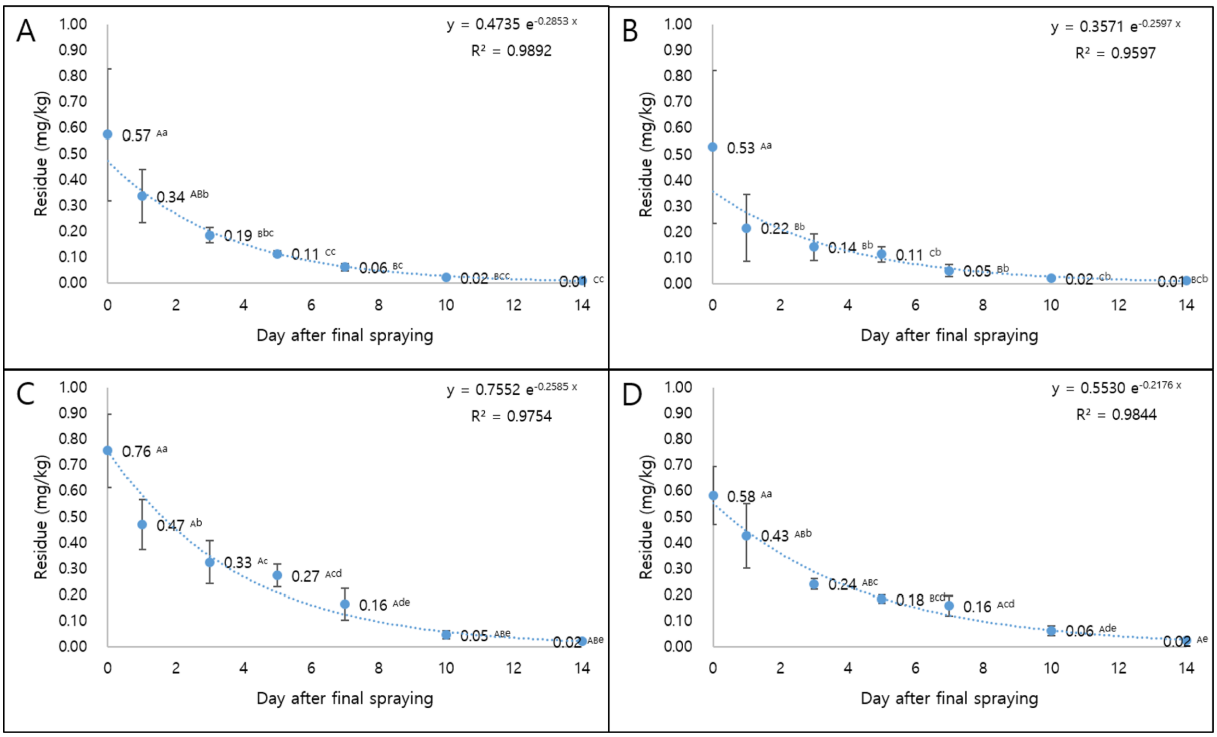


Fig. 2. Residual concentration of dimethomorph in time-dependent manner in tree onion sprayed with multicopter. A; 16 time-diluted solution with DG11002, B; 32 time-diluted solution with DG11002, C; 16 time-diluted solution with XR110015, D; 32 time-diluted solution with XR110015. The same letter in the figure means no significant difference with uppercase letter for residues of plot 1-4 at each day and with lowercase letter for time-dependent residues of each plot. at $p < 0.05$.

증가하여 잔류량이 증가하기 때문에(Kooij et al., 2018) DG11002 노즐보다 더 작은 액적을 살포하는 XR110015 노즐로 살포한 처리구의 잔류량이 높은 경향을 보인 것으로 판단되었다. 이러한 결과는 도꼬마리, 나팔꽃, 어저귀 및 석결명에 chlorpyrifos를 살포했을 때 살포 액적이 커질수록 살포액의 부착성은 감소하였으며, 140 μm 액적을 살포했을 때 각 작물의 잎마다 부착률에 차이가 있었고(Smith et al., 2000), 풍동실험장에서 XR 및 DG 노즐을 이용하여 glyphosate와 2,4-D amine이 혼합된 희석액을 동일한 조건에서 살포했을 때 XR 노즐을 사용했을 경우 monofilament 중 시험농약의 부착율이 DG 노즐을 사용했을 경우보다 높다는 보고와 유사하였다(Alves et al., 2020). 살포액적 크기가 클수록 잔류량은 낮아질 수 있지만 살포효율은 감소할 수 있다. 하지만 살포효율 향상을 위해 작은 액적을 살포하면 비산이 우려되기 때문에(Czaczyk et al., 2012; Ferguson et al., 2014; Fritz et al., 2011) 작물 및 환경 맞춤형 무인항공 살포 지침 개발이 시급하다고 판단되었다.

쪽파 중 농약의 잔류분포

DG 노즐로 16배와 32배 희석액을 살포한 처리구의 쪽파 중 dimethomorph의 지점별 잔류량은 Table 7에 제시한 바와 같이 각각 0.02-1.78와 0.02-1.34 mg/kg이었으며, XR 노즐의 경우 각각 0.01-2.54와 0.01-1.32 mg/kg으로 시료채취 지점별 잔류량 차이는 매우 컸다. 또한 각 지점의 잔류량을 통계 분석한 결과 모든 처리구의 평균 잔류량은 유의적인 차이를 보였다($p < 0.05$). 이는 밀에 멀티콥터로 70% imidacloprid 입상수화제를 살포했을 때 균일하게 살포되지 않았으며(Wang et al., 2019), 고추에 72% cymoxanil+mancozeb 수화제와 20% flonicamid 액상수화제를 살포했을 때도 살포 균일도가 저조하다는 보고와 유사하였다(Xiao et al., 2020). 무인항공살포 농약은 2 m 이상의 고도에서 살포하기 때문에 풍향 및 풍속 등의 환경조건에 의하여 살포특성이 결정되고 고농도의 살포액을 빠르게 살포하여 약간의 기체 흔들림에도 잔류량이 달라질 수 있으며, 장착된 노즐의 간격에 의해서 중앙부분의 교차살포되는 정도가 다르고 노즐 바깥 부분의 살포양은 중앙에 비해 적을 수 있다. 또한 분사 시작과 종료 타이밍, 비행종료 후 기체의 조작 등 조종자의 습관에 따라 특정 지점의 잔류가 과다 또는 과소 평가될 가능성이 있다. 그 밖에도 노즐의 위치, 노즐의 노화 정도, 살포압력 등에 의해서도 분사패턴이 달라지며 그에 따라 잔류량과 잔류분포는 달라질 수 있기 때문에(Wen et al., 2019a; Qing et al., 2017; Wen et al., 2019b; Sehsah and Kleisinger, 2009; Çetin et al., 2019; Azimi et al., 1985; Ahmad et al., 2020; Fritz et al., 2013) 불균일한 잔류

Table 7. Residues of dimethomorph in tree onion at each sampling point

Plot	Line	Residue (mg/kg)					
		Sampling points from starting point of spraying (mean ± SD[e)])					
		0 m	4 m	8 m	12 m	16 m	20 m
1[a)]	1	0.02 ± 0.00[o]	0.07 ± 0.00[n]	0.36 ± 0.01[l]	0.25 ± 0.01[m]	0.10 ± 0.00[n]	0.11 ± 0.00[n]
	2	1.67 ± 0.05[b]	1.78 ± 0.03[a]	0.96 ± 0.03[f]	0.99 ± 0.04[ef]	0.83 ± 0.02[g]	0.71 ± 0.03[h]
	3	1.38 ± 0.01[c]	0.85 ± 0.02[g]	1.02 ± 0.02[e]	0.98 ± 0.04[ef]	1.22 ± 0.06[d]	0.95 ± 0.04[f]
	4	0.44 ± 0.01[k]	0.81 ± 0.02[g]	0.51 ± 0.01[j]	0.71 ± 0.01[h]	0.52 ± 0.01[j]	0.62 ± 0.02[i]
2[b)]	1	0.02 ± 0.00[o]	0.03 ± 0.00[no]	0.10 ± 0.00[lm]	0.04 ± 0.00[n]	0.03 ± 0.00[no]	0.02 ± 0.00[no]
	2	0.53 ± 0.01[h]	0.11 ± 0.00[l]	0.13 ± 0.00[k]	0.04 ± 0.00[no]	0.08 ± 0.00[m]	0.29 ± 0.01[j]
	3	0.77 ± 0.02[e]	0.80 ± 0.01[d]	0.61 ± 0.01[g]	0.80 ± 0.02[d]	0.34 ± 0.00[i]	0.84 ± 0.03[c]
	4	1.03 ± 0.00[b]	0.60 ± 0.02[g]	0.74 ± 0.02[f]	0.62 ± 0.02[g]	0.54 ± 0.01[h]	1.34 ± 0.02[a]
3[c)]	1	0.01 ± 0.00[kf)]	0.16 ± 0.00[j]	0.03 ± 0.00[k]	0.01 ± 0.00[kf)]	0.01 ± 0.00[kf)]	0.01 ± 0.00[kf)]
	2	0.59 ± 0.02[h]	0.81 ± 0.02[g]	0.82 ± 0.02[g]	0.41 ± 0.00[i]	0.37 ± 0.01[i]	0.41 ± 0.02[i]
	3	1.52 ± 0.01[d]	2.05 ± 0.04[b]	0.61 ± 0.02[h]	0.96 ± 0.01[f]	1.66 ± 0.19[c]	1.98 ± 0.09[b]
	4	1.38 ± 0.03[e]	0.98 ± 0.01[f]	0.78 ± 0.03[g]	0.83 ± 0.01[g]	2.54 ± 0.02[a]	1.35 ± 0.04[e]
4[d)]	1	0.01 ± 0.00[lf)]	0.01 ± 0.00[lf)]	0.01 ± 0.00[lf)]	0.01 ± 0.00[lf)]	0.01 ± 0.00[lf)]	0.03 ± 0.00[l]
	2	0.04 ± 0.00[l]	0.17 ± 0.01[k]	0.31 ± 0.00[j]	0.40 ± 0.02[i]	0.56 ± 0.01[g]	0.33 ± 0.01[j]
	3	0.46 ± 0.02[h]	0.80 ± 0.01[e]	1.12 ± 0.05[c]	1.32 ± 0.02[a]	0.98 ± 0.06[d]	0.63 ± 0.00[f]
	4	0.58 ± 0.01[g]	0.60 ± 0.01[fg]	1.20 ± 0.06[b]	0.80 ± 0.03[e]	0.94 ± 0.02[d]	0.37 ± 0.01[i]

[a)]Multicopter sprayed 16 time-diluted solution with DG nozzle. [b)]Multicopter sprayed 32 time-diluted solution with DG nozzle. [c)]Multicopter sprayed 16 time-diluted solution with XR nozzle. [d)]Multicopter sprayed 32 time-diluted solution with XR nozzle. [e)]Standard deviation. [f)]When calculating the average value, the LOQ of 0.01 mg/kg is applied. The same letter in each plot means no significant difference at $p < 0.05$.

분포를 보인 것으로 판단되었다.

경시적 잔류변화 및 생물학적 반감기

XR 노즐을 이용하여 16배와 32배 희석액을 살포한 처리구의 쪽파 중 dimethomorph의 0일차 평균 잔류량은 Fig. 2에 제시한 바와 같이 각각 0.76과 0.58 mg/kg이었으며, 14일차의 평균 잔류량은 모두 0.02 mg/kg이었다. DG 노즐로 16배와 32배 희석액을 살포한 처리구의 0일차 잔류량은 각각 0.57과 0.53 mg/kg이었으며, 14일 차의 평균 잔류량은 모두 0.01 mg/kg으로 모든 처리구의 잔류량은 경시적으로 감소하였다($p < 0.05$). 또한 최종약제 살포 후 14일차의 쪽파 중 dimethomorph의 잔류량은 모든 처리구에서 0일차 대비 95.9-98.2% 감소하였으며, 이는 Fig. 3에 제시한 바와 같이 시험기간 동안 쪽파가 지속적으로 생육하여 잔류농약이 희석된 결과인 것으로 판단되었다. 또한 일자별 쪽파 중 dimethomorph의 잔류량은 모두 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)인 3.0 mg/kg 미만으로 잔류 안전성에는 문제가 없는 것으로 판단되었다.

각 처리구의 일자별 잔류량을 바탕으로 쪽파 중 dimethomorph의 회귀곡선식을 이용하여 산출한 r^2은 0.96-0.99로 first-order kinetic model을 이용하여 감소상수를 산출하였으며(Fantke and Juraske, 2013), 0.22-0.29 범위이었다. 이를 바탕으로 산출한 쪽파 중 dimethomorph의 생물학적 반감기는 3.0-4.0일로 동력분무기를 이용하여 살포한 시설재배 쪽파 중 dimethomorph의 반감기인 7.0-7.5일보다 짧았다(Park et al., 2012). 이는 살포기의 종류에 따라 잔류특성이 달라진 것보다 재배환경적 요인에 기인한 것이라고 판단되었다. 작물 중 잔류농약은 광분해, 강우 등의 환경적인 요인에 의해 농약이 소실되는데(Heshmati et al., 2020), 태양광, 열 및 가수분해에 비교적 안정한 dimethomorph의 특성을 고려하면(Celeiro et al., 2017; MacBean, 2012) 본 실험은 광분해 등의 영향보다 강우의 영향을 많이 받는 노지에서 실험했기 때문에 시설 하우스에서의 쪽파 중 반감기보다 짧은 것으로 판단되었다. 또한 Tang et al. (2021)은 노지와 시설 하우스에 재배 중인 청경채에 80% dimethomorph 입상수화제를 살포한 후 산출한 반감기는 각각 2.5와 6.2일로 강수 등의 영향을 배제한 시설 하우스에서 재배한 청경채의 잔류기간이 더 길었다고 보고하였으며, Kabir et al. (2018)은 지역을 달리하여 시설 하우스에서 근대 중 25% dimethomorph 액상수화제의 작물 잔류성 시험을 수행한 결과 반감기는 각각 5.0일과 5.1일로 차이가 없었다고 보고하였다.

농약의 잔류 특성은 작물 형태에 따라 달라지기도 한다. 관행적인 방법으로 3개의 지역에서 안전사용기준에 준하여 10% dimethomorph 유탁제 살포한 고추 중 반감기는 1.7-3.8일이었으며(Liang et al., 2011), 3개의 지역의 감자 포장에 34% dimethomorph 액상수화제를 살포한 경우 잎과 감

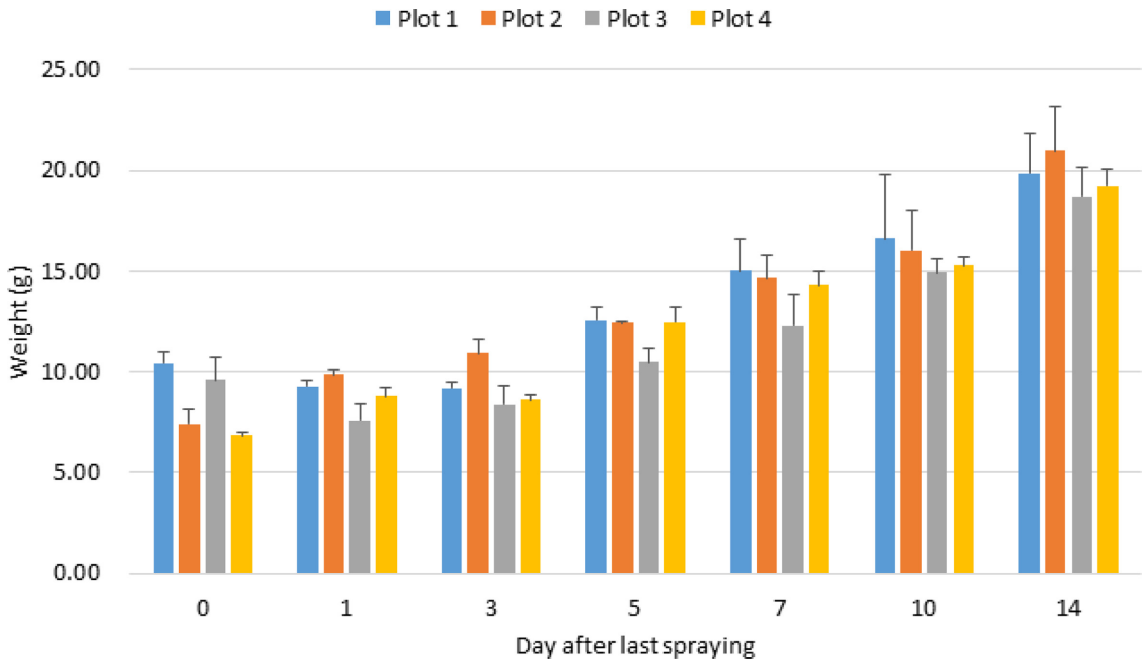


Fig. 3. Sample weights of tree onions collected after final spraying with multicopter.

자의 반감기는 각각 2.7-4.2일 및 1.8-3.7일이었다(Yang et al., 2020). 또한 포도 중 30% dimethomorph 액상수화제의 반감기는 7.3-8.4일이었다는 보고(Wang et al., 2018)와 같이 재배환경, 농약제형 및 살포농도는 다르지만 작물의 형태에 따라 반감기는 모두 달랐다. 특히 다른 작물보다 포도에서 약 2배 긴 반감기를 보였는데 이는 포도는 여러 알맹이가 뭉쳐있는 형태로 비표면적이 크기 때문에 살포된 농약은 알맹이 사이에서 발생하는 장력으로 인해 부착량이 많기 때문인 것으로 판단되었다. 또한 작물 특성에 따라 분류하여 반감기를 조사한 Fantke and Juraske (2013)의 보고에 의하면 95%의 신뢰구간에서 경엽채류와 유실작물의 반감기는 각각 0.9-13일과 1.7-29일로 이 연구의 대상작물인 쪽파(경엽채류) 중 잔류농약의 반감기는 이 범위에 속하였다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호: PJ01505305)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

Author Information and Contributions

Chang Jo Kim, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, http://orcid.org/0000-0002-5872-9262

RaeKeun Lee, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher

Hee Jeong Shin, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher

Byeong-chul Moon, Toxicity and Risk Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher

Heung Tae Kim, Department of Plant Medicine, College of Agriculture, Life and Environment Sciences, Chungbuk National University, Professor

LeeSun Kim, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher

Danbi Kim, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher

Hee-Dong Lee, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher

Kee Sung Kyung, Department of Environmental and

Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environment Science, Chungbuk National University, Professor

Hyun Ho Noh, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, http://orcid.org/0000-0002-7568-8490

Conceptualization, Hyun Ho No and Byeong-chul Moon; consultation, Kee Sung Kyung and Hee-Dong Lee; field trials, Hyun Ho Noh, Chang Jo Kim, Danbi Kim, Byeong-chul Moon, Heung Tae Kim; formal analysis, Hyun Ho Noh, Chang Jo Kim, RaeKeun Lee and Hee Jeong Shin; writing-original draft, Chang Jo Kim; writing-review & editing, Chang Jo Kim and Hyun Ho Noh; resources, Danbi Kim and Leesun Kim and Hyun Ho Noh; project administration, Hyun Ho Noh.

이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

Literature cited

Ahmad F, Qiu B, Dong X, Ma J, Huang X, et al., 2020. Effect of operational parameters of UAV sprayer on spray deposition pattern in target and off-target zones during outer field weed control application. Computers and Electronics in Agriculture, 172, 105350.

Alves GS, Vieira BC, Butts TR, Silva SM, da Cunha JPA, et al., 2020. Drift potential from glyphosate and 2, 4-D application as Influenced by nozzle type, adjuvant, and airspeed. Applied Engineering in Agriculture, 36(5):687-696.

American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE), 1999. ASABE S572 Spray Nozzle Classification by Droplet Spectra. St. Joseph, MI, US.

American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE), 2009. ASABE S572.1 Droplet Size Classification. St. Joseph, MI, US.

Azimi AH, Carpenter TG, Reichard DL, 1985. Nozzle spray distribution for pesticide application. Transactions of the ASAE, 28(5):1410-1414.

Carvalho FP, 2017. Pesticides, environment, and food safety. Food and Energy Security, 6(2):48-60.

Celeiro M, Facorro R, Dagnac T, Vilar VJ, Llompart M, 2017. Photodegradation of multiclass fungicides in the aquatic environment and determination by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Environmental Science and Pollution Research, 24(23):19181-19193.

Çetin N, Sağlam C, Demir B, 2019. Determination of spray angle and flow uniformity of spray nozzles with image processing operations. Journal of Animal and Plant Sciences, 29(6):1603-1615.

Chen Y, Hou C, Tang Y, Zhuang, J, Lin J, et al., 2019. An effectivve spray drift-reducing method for a plant protection unmanned aerial vehicle. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 12(5):14-20.

Creech CF, Henry RS, Fritz BK, Kruger GR, 2015. Influence of herbicide active ingredient, nozzle type, orifice size, spray pressure, and carrier volume rate on spray droplet size characeristics. Weed Technology, 29(2):298-310.

Czaczyk Z, Hewitt A, Kruger G., 2012. Droplet size classification of air induction flat fan nozzles. Journal of Plant Protection Research. 52(4):415-420.

Fantke P, Juraske R, 2013. Variability of pesticide dissipation half-lives in plants. Environmental Science & Technology, 47(8):3548-3562.

Ferguson JC, Hewitt AJ, Eastin JA, Connell RJ, Roten RL, et al., 2014. Developing a comprehensive drift Reduction technology risk assessment scheme. Journal of Plant Protection Research, 54(1):85-89.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2016. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed. Pesticide Residues, FAO, pp.27-32.

Fritz B, Hoffmann W, Bagley W, Hewitt A, 2011. Field scale evaluation of spray drift reduction technologies from ground and aerial application systems. In Pesticide Formulations and Delivery Systems, 31 st Volume: Innovative Green Chemistries for the 21 st Century. ASTM International.

Fritz B, Hoffmann W, Henry R, 2016. The effect of adjuvants at high spray pressures for aerial applications. In Pesticide Formulation and Delivery Systems: 36th Volume, Emerging Trends Building on a Solid Foundation. ASTM International.

Fritz B, Hoffmann W, Wolf R, Bretthauer S, Bagley W, 2013. Wind tunnel and field evaluation of drift from aerial spray applications with multiple spray formulations. In Pesticide Formulation and Delivery Systems: 32 nd Volume, Innovating Legacy Products for New Uses. ASTM International.

Han SH, Park SK, Kim OH, Choi YH, Seoung HJ, et al., 2012. Monitoring of pesticide residues in commercial agricultural products in the northern area of Seoul, Korea. Korean Journal of Agricultural Science, 16(2):109-120.

Heshmati A, Nili-Ahmadabadi A, Rahimi A, Vahidinia A, Taheri M, 2020. Dissipation behavior and risk assessment of fungicide and insecticide residues in grape under open-field, storage and washing conditions. Journal of Cleaner Production, 270:122287.

Hunter MC, Smith RG, Schipanski ME, Atwood LW, Mortensen DA, 2017. Agriculture in 2050: recalibrating

targets for sustainable intensification. Bioscience, 67(4): 386-391.

Kabir MH, Abd El-Aty AM, Rahman MM, Chung HS, Lee HS, et al., 2018. Residual dynamic and risk assessment of dimethomorph in Swiss chard grown at two different sites. Biomedical Chromatography, 32(2):e4053.

Kooij S, Sijs R, Denn MM, Villermaux E, Bonn D, 2018. What determines the drop size in sprays?. Physical Review X, 8(3):031019.

Liang H, Li L, Li W, Wu Y, Zhou Z, et al., 2011. Dissipation and residue of dimethomorph in pepper and soil under field conditions. Ecotoxicology and environmental safety, 74(5):1331-1335.

MacBean C, 2012. The pesticide manual: a world compendium. BCPC. pp.371-372.

Ministry of Government Legislation (MOLEG), 2020. https://www.law.go.kr

Mueller TC, Womac AR, 1997. Effect of formulation and nozzle type on droplet size with isopropylamine and trimesium salts of glyphosate. Weed Technology, 11(4):639-643.

National Institute of Agricultural Sciences (NAAS), 2020. Manual of Unmmaned Aerial Vehicle (UAV) for Spraying pesticide (revised edition).

Nuyttens D, Baetens K, De Schampheleire M, Sonck B, 2007. Effect of nozzle type, size and pressure on spray droplet characteristics. Biosystems engineering, 97(3):333-345.

Nuyttens D, De Schampheleire M, Verboven P, Brusselman E, Dekeyser D, 2009. Droplet size and velocity characteristics of agricultural sprays. Transactions of the ASABE, 52(5):1471-1480.

Park JW, Kim TH, Chae S, Sim JR, Bae BJ, et al., 2012. The residue property of fungicide dimethomorph and pyraclostrobin in green onion under greenhouse condition. The Korean Journal of Pesticide Science, 16(4):328-335.

Park SH, Won OJ, Eom MY, Han SM, Hwang KS, et al., 2014. Application of remote-controlled aerial application to control weeds on the Paddy Field using benzobicyclon mixtures. Korean Journal of Agricultural Science, 41(2): 113-117.

Pimentel D, Levitan L, 1986. Pesticides: amounts applied and amounts reaching pests. Bioscience, 36(2):86-91.

Qing T, Ruirui Z, Liping C, Min X, Tongchuan Y, et al., 2017. Droplets movement and deposition of an eight-rotor agricultural UAV in downwash flow field. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 10(3):47-56.

Saadati N, Abdullah MP, Zakaria Z, Sany SBT, Rezayl M, et al., 2013. Limit of detection and limit of quantification development procedures for organochlorine pesticides analsis in water ansediment matrices. Chemistry Cenral Journal, 7(1):1-10.

Sehsah EME, Kleisinger S, 2009. Study of some parameters affecting spray distribution uniformity pattern. Misr Journal of Agricultural Engineering, 26(1):69-93.

Smith DB, Askew SD, Morris WH, Shaw DR, Boyette M, 2000. Droplet size and leaf morphology effects on pesticide spray deposition. Transactions of the ASAE, 43(2):255-259.

Statistics Korea (KOSTAT), 2020. https://kosis.kr/index/index.do

Suh DS, Kim YJ, 2016. A study on priority of policy for smart farming system using AHP approch, Journal of the Korean Academia-Industrial cooperation Society, 17(11):348-354.

Tang H, Ma L, Huang J, Li Y, Liu Z, et al., 2021. Residue behavior and dietary risk assessment of six pesticides in pak choi using QuEChERS method coupled with UPLC-MS/MS. Ecotoxicology and Environmental Safety, 213:112022.

Tsouros DC, Bibi S, Sarigiannidis PG, 2019. A review on UAV-based applications for precision agriculture. Information, 10(11):349.

Wang G, Han Y, Li X, Andaloro J, Chen P, et al., 2020. Field evaluation of spray drift and environmental impact using an agricultural unmanned aerial vehicle (UAV) sprayer. Science of the Total Environment, 737:139793.

Wang G, Lan Y, Yuan H, Qi H, Chen P, et al., 2019. Comparison of spray deposition control efficacy on wheat aphids and working efficiency in the wheat field of the unmanned aerial vehicle with boom sprayer and two conventional knapsack sprayers. Applied sciences, 9(2):218

Wang S, Zhang Q, Yu Y, Chen Y, Zeng S, et al., 2018. Residues, dissipation kinetics, and dietary intake risk assessment of two fungicides in grape and soil. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 100:72-79.

Wen S, Han J, Ning Z, Lan Y, Yin X, et al., 2019a. Numerical analysis and validation of spray distributions disturbed by quad-rotor drone wake at different flight speeds. Computers and Electronics in Agriculture, 166:105036.

Wen S, Zhang Q, Yin X, Lan Y, Zhang J, et al., 2019b. Design of plant protection UAV variable spray system based on neural networks. Sensors, 19(5):1112.

World Health Organization (WHO), 2006. Pesticides and their application: for the control of vectors and pests of public health importance (No. WHO/CDS/NTD/WHOPES/GCDPP/2006.1). World Health Organization.

World Health Organization (WHO), 2019. Global situation of pesticide management in agriculture and public health: Report of a 2018 WHO–FAO survey. Food & Agriculture Org..

Xiao Q, Du R, Yang L, Han X, Zhao S, et al., 2020. Comparison of droplet deposition control efficacy on phytophthora caspsica and aphids in the processing pepper field of he unmanned aerial vehicle and knapsack sprayer. Agronomy, 10(2):215

Yang L, Zheng Q, Lin S, Wang Y, Zhu Q, et al., 2020. Dissipation and residue of dimethomorph in potato plants produced and dietary intake risk assessment. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1-13.

멀티콥터로 살포한 dimethomorph의 쪽파 중 잔류 및 분포 특성

김창조 · 이래근 · 신희정 · 문병철[1] · 김흥태[2] · 김이선 · 김단비 · 이희동 · 경기성[3] · 노현호*

국립농업과학원 잔류화학평가과, [1]국립농업과학원 독성위해평가과, [2]충북대학교 농업생명환경대학 식물의학과, [3]충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과

요 약 이 연구는 멀티콥터로 살포한 dimethomorph의 노즐과 희석배수에 따른 쪽파 중 잔류특성과 분포 특성을 구명하기 위하여 수행되었다. 쪽파 중 dimethomorph의 경시적 잔류특성을 조사하기 위해 최종 약제 살포 후 0일차부터 14일차까지 7회 시료를 채취하였으며, 잔류 분포를 조사하기 위해 최종 약제 살포 당일 일정한 간격으로 시료를 채취하여 잔류농약을 분석하였다. 잔류농약 분석은 QuEChERS 방법과 LC-MS/MS를 이용하였으며, 분석 결과는 일원분산분석 후 Duncan의 다중검정을 이용하여 유의성을 비교하였다($p < 0.05$). 살포액적의 크기가 작을수록 부착량이 많아지기 때문에 XR110015 노즐로 살포한 처리구가 DG11002 노즐로 살포한 경우보다 잔류량이 높은 경향을 보였으며, 수확 예정일인 14일차의 잔류량은 초기 잔류량의 95.9-98.2%가 소실 및 분해되었다. 또한 노즐과 희석배수에 상관없이 멀티콥터로 살포한 농약은 균일하게 잔류하지 않지만 모두 잔류허용기준 미만으로 잔류 안전성에는 큰 문제가 없는 것으로 판단되었다. 하지만 불균일한 농약 살포는 약효의 저하를 초래할 수 있어 이를 해결하기 위한 살포 시스템 개발이 필요하다고 판단되었다.

색인어 무인항공살포, 쪽파, dimethomorph, 잔류특성, 잔류분포