

Kinetic models에 의한 딸기 중 농약의 생물학적 반감기 비교와 생산단계잔류허용기준 설정

박동식 · 성기용¹ · 최규일¹ · 허장현*

강원대학교 농업생명과학대학 생물환경학부, ¹국립농산물품질관리원 안전성 분석과

요약 : 본 연구는 생산단계의 딸기에 4가지 살균제(tolclofos-m, folpet, procymidone, triflumizole)를 수확 10일 전 안전사용 기준량으로 처리한 후 잔류량을 파악하였고, 이것을 근거로 6 가지 kinetic models(first order, zero order, second order, power function model, elovich model, parabolic model)에 따른 반감기를 비교하였다. 최적의 모델로 판명된 first order kinetic model로부터 구한 반감기를 이용하여 생산단계잔류허용기준(field tolerance)을 설정, 제시하였다. 잔류분석법의 적합성 판단을 위한 회수율 실험에서는 85.1~105.0% 범위를 보였으며, 4 가지 약제 모두 약제 처리 5일 후 평균 73% 이상 소실되었다. 잔류량과 시간과의 상관관계는 first order kinetic model에서 가장 높은 결정계수값을 보였으며, 이를 이용하여 산출한 반감기로 생산단계 잔류허용기준(안)을 설정하였다. 이와 같은 결과는 최적의 kinetic model로 반감기를 산출해야 한다는 이론적 근거를 제시하는 것이며, 수확 후 또는 유통 중의 잔류허용기준뿐만 아니라 생산단계에서도 허용기준을 마련하여 부적합 품목을 사전에 차단할 수 있는 기준설정의 예로서 안전 농산물 공급과 농가소득에 크게 기여할 수 있는 기초자료가 될 것이라 사료된다. (2005년 6월 28일 접수, 2005년 9월 20일 수리)

색인어 : 농약 잔류, 생물학적 반감기, 생산단계잔류허용기준, kinetic model.

서 론

농약 사용으로 인한 유익성 및 위해성의 끊임없는 논란과 1990년대 초부터 소비자들의 소득증가로 인한 안전한 농산물 공급 요구의 확대는 농업환경의 변화를 불가피하게 만들고 있으며, 이에 따라 정부는 농산물에 대한 농약의 안전사용 기준과 농약잔류허용기준을 설정·운영하고 있다. 더욱이 유통과정의 농산물에 대한 철저한 관리로 소비자들의 안전 농산물 공급에 기여하고 있으며, 1999년부터 시행된 농수산물품질관리법 법률 제5667호에 의거 생산단계 농작물에 대해서도 잔류허용기준에 따라 부적합품목을 유통되기 전에 차단하고 있다(보건사회부, 1988; 농림부, 2002).

농작물 재배 시 살포된 농약은 환경내에서 다양한 요인과 경로를 통해 대사 또는 분해되거나 토양이나 작물에 잔류 하게 되므로(Kuwatsuka, 1972; Rao and Murty, 1980; Kim et al., 1997) 농작물 생산단계에 따른 농약의 경시적인 변화 측정은 출하시점에서의 안전성 판단에 필수적이라 하겠다. 신규농약 등록 시

농약의 안전성 평가에 중요한 지표가 되는 토양 중 농약의 잔류량 및 반감기 표기를 필수적으로 요구하고 있으며, 살포 후 최고치의 1/2 기간을 반감기로 정의 하고 있다(농촌진흥청, 2002). 그러나 작물의 경우는 생장에 따른 비대회석으로 인하여 잔류량이 반감되는 시간의 산출과 적절한 용어가 국제적으로 아직 공인 되어있지 않다. 우리나라의 경우 국내·외에서 관행적으로 사용하고 있는 first order kinetic model을 이용하여 산출한 농작물 중 농약의 반감기를 '생물학적 반감기(biological half-life)'라는 용어로 사용하고 있으며(김 등, 2002; 고 등, 2003; 김 등, 2003; 이 등, 2003), 외국의 경우도 first order kinetic model 이나 pseudo-first order kinetic model을 이용하여 반감기 산출을 하고 있다(Metwally et al., 1997; Real et al., 1999; Athanasopoulos and Pappas, 2000). 그러나 하나의 모델에 일괄적으로 적용하여 반감기를 산출하는 것 보다는 여러 kinetic models을 도입한 후, 농약의 잔류량과 시간과의 변화 즉, 잔류량 변화와 시간과의 관계를 도식화 하여 상관관계의 형태를 파악하고 높은 결정계수(r^2) 값을 갖는 최적의 model에 따라 생물학적 반감기를 산출 하는 것이 바람직할 것이다.

본 연구는 딸기 재배과정 중 농약의 안전사용기준

*연락저자

과 유통 딸기의 농약잔류허용기준(maximum residue limit; MRL)이 설정되어있는 살균제 4종에 대해 재배 단계에서 살포된 농약의 잔류량 변화를 구하고, 이를 6 가지 kinetic model에 대입한 후 반감기를 산출하였으며, 최적의 model에 의한 반감기를 근거로 생산단계 잔류허용기준(field tolerance)을 제시하였다.

재료 및 방법

공시농약

본 실험에서 사용한 농약은 rhyzocetonia 균 방제효과에 뛰어난 비침투성 유기인계 살균제인 tolclofos-methyl[이하 tolclofos-m, 토로스 수화제(50%, 리조렉스[®])], ergosterol 생합성 저해능력이 우수한 침투이행성 imidazole계 살균제인 triflumizole[리프졸 수화제(30%, 트리후민[®])], 과실류 및 과채류의 탄저병, 노균병, 잣빛곰팡이병 방제에 사용되고 있으며, 미국 EPA에서 발암성 B2그룹으로 분류하고 있어 우리나라에서도 출하량이 동결 조치된 바 있는 phthalimide계 보호살균제 folpet[홀펫 수화제(50%, 홀펫[®])과 dicarboxide계 침투성 살균제인 procymidone[프로파 수화제(50%, 스미렉스[®])] 등 4종을 선정하였다. 공시농약 모두 시중 농약상에서 구입하여 사용하였으며, 각 약제에 대한 희석배수, 안전사용 기준 및 농약잔류허용 기준은 표 1과 같다(농약공업협회, 2001).

시험포장 및 농약처리

시험포장은 강원도 춘천시 동내면 고은리 소재 일 반농가의 비닐하우스를 임차(2001년 4월 30일~5월 10일)하여 반복구당 가로 3 m, 세로 6 m의 구획으로 총 포장 면적은 가로 6.0 m × 세로 45 m이었으며, 1 m의 완충대를 두어 교차오염 영향을 배제하였다. 시험기간 중 비닐하우스 내 평균 온도는 $20.4 \pm 4.3^\circ\text{C}$ 이었고 평균습도는 $81.3 \pm 11.6\%$ 이었다. 딸기(*Trifolium fragiferum*; CV. Suhong) 재배는 일반농가 관행재배법에 준하였으며, 농약 살포는 수확 10일전 1회 일괄적

으로 안전사용기준의 기준량으로 약액이 충분히 묻도록 살포하였다.

딸기 중 tolclofos-m, triflumizole, folpet 및 procymidone의 분석

딸기는 농약 살포 2시간 경과 후를 0일차로 하고 그 후 1, 2, 3, 5, 7 및 10일차에 발육상태가 균일한 시료를 각 처리구당 2 kg 이상씩 채취하여 세절한 후 식품공전에 따라 가식부위만을 취한 후 골고루 혼합하였다. 혼합된 시료는 -40°C 이하의 냉동고에 보관하며 분석하였다. 딸기 중 4가지 살균제에 대한 잔류량 분석은 농약잔류분석법연구반(1995) 및 유 등(1994)의 분석법에 준하여 acetone과 dichloromethane으로 추출한 후 solid phase extraction(FL, $1\text{g } 6\text{cc}^{-1}$)으로 정제하여 gas chromatography/electron capture detector(Agilent 6890, USA)로 정량하였다. 기기분석 조건은 상기 문헌의 조건과 동일하였으며, 분석법의 효율성을 검증하기 위하여 무처리 딸기시료에 tolclofos-m과 triflumizole은 0.05, 0.25 mg kg^{-1} 수준, folpet과 procymidone은 0.5, 2.5 mg kg^{-1} 수준으로 처리한 후 상기 분석법과 동일한 과정을 거쳐 분석한 결과, 회수율은 두 처리 농도와 4종의 약제에서 85.1~105.0% 범위를 보여 적합한 분석법이라 판단하였다. 이 분석조건에서의 최소검출량 및 검출한계는 각각 0.2 ng과 0.05 mg kg^{-1} 이었다.

Kinetic model에 따른 반감기 비교

생산단계 딸기 중 처리농약의 잔류량과 시간과의 관계식 및 반감기($t_{1/2}$)를 산출하기 위한 각 kinetic models의 식은 양 등(1995)이 사용한 것을 변형하여 사용하였다. Kinetic model은 특정 시간 후에 남아있는 농약의 농도뿐만 아니라 일정시간 후에 남게 될 농도를 규정할 수 있으므로 이를 통한 반감기 산출은 특정 농약의 농도를 농약잔류허용기준이하로 될 때까지의 체류기간(residence time)도 구할 수 있다. 살포된 농약은 일정 시간(time)이 지남에 따라 여러 가지 환

Table 1. Registration status of fungicides used

Pesticides	Standard dilution rate	Safe use standard		MRL ^{c)} (mg kg^{-1})
		PHI ^{a)}	MNA ^{b)}	
Tolclofos-m	1,000	15	3	0.2
Triflumizole	4,000	2	5	2.0
Folpet	500	2	3	5.0
Procymidone	1,000	2	5	10.0

^{a)}pre-harvest interval(day), ^{b)}maximum number of application, ^{c)}maximum residue limits

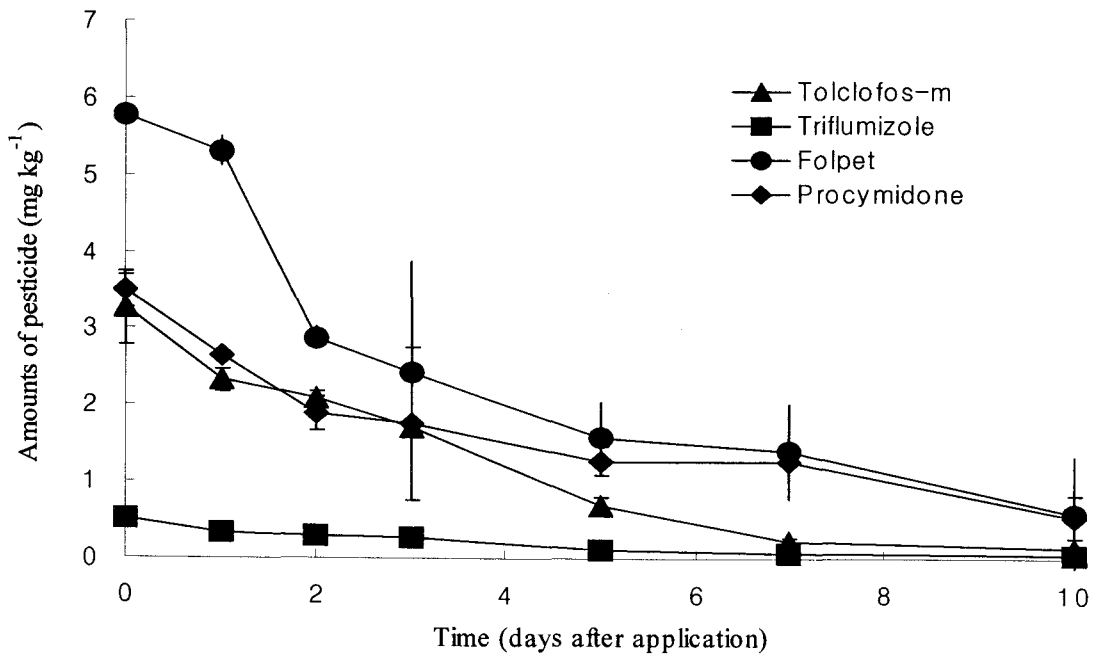


Fig. 1. Dissipation curve of tolclofos-m, triflumizole, folpet and procymidone in strawberry under cultivated period.

경적 요인 및 농약의 물리화학적 특성에 따라 소실되는 경향이 상이하며, 이러한 소실율은 지수값으로 계산되는 반응의 차수(order of reaction)로 표현할 수 있다. 소실률이 시간(t)의 경과에 따라 농도(concentration, C)에 의존 $\{d(C)/dt = -k(C)\}$ 할 경우(first order kinetic model, FO), 농도와 상관관계가 없을 $\{-d(C)/dt = k\}$ 경우(zero order kinetic model, ZO), 그리고 농도의 제곱승에 의존할 $\{-d(C)/dt = k(C)^2\}$ 경우(second order kinetic model, SO)로 나눌 수 있으며, 이 세 가지 모델식은 농약이나 환경 오염원등의 이동 및 동태를 구하는데 주로 활용되고 있다(Sparks, 1986, 2003). 본 연구에 사용된 다른 3개의 model(power function model, PF; elovich model, EM; parabolic model, PM)들은 시간과 종속변수 사이의 곡선 맞춤을 위해 사용하는 경험식으로(Hamaker, 1972; Robinson, 1985) 사용하고 있으며, 이러한 6 가지 모델들로부터 시간과 기준량 처리 후 농약 잔류량과의 상관관계는 결정계수(coefficient of determination : r^2)값과 model의 표준오차(standard error : SE)값을 근거로 통계학적 유의성을 평가하였다.

결과 및 고찰

딸기 중 tolclofos-m, triflumizole, folpet 및 procymidone의 잔류량

생산단계 딸기 중 4가지 약제의 잔류량 변화는 처리량이 가장 적은 triflumizole(0.52 mg kg^{-1})의 경우 그래프 상에서 다른 약제들과 다른 잔류 변화를 보여주는 듯 하지만, 약제 처리 5일 후 4 가지 약제 모두 평균 73% 이상 소실되었으며, 약제 처리 10일 이후에는 15% 미만으로 잔존하였다. 생산단계 작물 중 농약의 분해는 작물에 처리된 농약의 농도와 작물생육 정도뿐만 아니라 다양한 환경요인에 의존하는 것으로 알려져 있다(Valverde-Garcia *et al.*, 1993; Walsh *et al.*, 1993).

Kinetic model에 따른 반감기 비교

딸기 중 농약 잔류량과 시간과의 상관관계를 알아보기 위해 도입한 6 가지 kinetic model들의 결정계수, 표준오차, 반응비 상수 및 반감기 등을 나타내고 있는 표 2에서 보는바와 같이 triflumizole의 경우는 FO에서 높은 결정계수와 ZO에서 낮은 표준오차를 보였고, 다른 3 가지 약제들은 FO model에서 가장 높은 결정계수값과 가장 낮은 표준오차 값으로 약제의 잔류유형이 처리농도의 1차승과 비례하여 이 model이 시간과 잔류유형을 가장 적합하게 설명하는 것으로 판단하였다. 그러나 서로 다른 model일 경우 표준오차 계산은 종속변수의 측정치와 예측치의 절대값 크기가 다르기 때문에 표준오차의 크기를 절대적으로 반영시키기는 어렵다고 사료된다. Power function,

Table 2. Statistical parameters for estimation of models and half-lives of pesticides in the strawberry

Pesticides	Models(ID)	Intercept	k^a	r^2	Standard error	Half-life ($t_{1/2}$, days)	$\Delta t_{1/2}^b$ (%)
Tolclofos-m	FO	1.3021	0.3464	0.97	0.23	2	-
	ZO	2.7465	0.3134	0.89	0.43	5.2	160
	SO	0.7934	0.745	0.89	1.04	0.4	-80
	PF	1.0856	0.6418	0.86	0.23	2.9	45
	EM	2.2879	0.8464	0.93	0.28	6.9	245
	PM	3.0586	0.8823	0.96	0.25	3.4	70
Triflumizole	FO	0.7659	0.2470	0.95	0.21	2.8	-
	ZO	0.4071	0.0436	0.84	0.07	6	114.3
	SO	0.2410	1.9843	0.94	1.97	1	64.3
	PF	0.5828	0.9590	0.88	0.33	2.1	25
	EM	2.5047	6.6472	0.93	0.04	1	-1.8
	PM	3.1810	6.1821	0.97	0.03	0.002	-2.798
Folpet	FO	1.6913	0.2227	0.96	0.18	3.1	-
	ZO	4.8511	0.5003	0.80	0.97	5.8	2.7
	SO	0.0273	0.1439	0.88	0.21	1.2	-1.9
	PF	2.7028	1.3895	0.93	0.23	1.6	-1.5
	EM	1.9690	1.0819	0.94	0.46	14.5	11.4
	PM	3.1966	0.5106	0.91	0.64	32	28.9
Procymidone	FO	1.1298	0.1645	0.94	0.16	4.2	-
	ZO	2.8488	0.2518	0.84	0.42	6.9	2.7
	SO	0.1948	0.1363	0.85	0.22	2.1	-2.1
	PF	1.7622	1.4251	0.83	0.25	1.6	-2.6
	EM	3.0956	1.1621	0.95	0.18	4.5	0.3
	PM	3.7167	1.0726	0.97	0.18	2.6	-1.6

^{a)}rate constant or regression coefficient, ^{b)}changes(%) in half-lives of compounds based on those estimated from FO model(positive or negative values indicate the % of increment or decrement, respectively)

elovich와 parabolic model들에서 0.83~0.97범위의 다소 높은 결정계수와 낮은 표준오차(0.04~0.64)로 잔류유형을 유의성 있게 설명하고 있으나, 초기시간($t=0$)의 변형에 문제가 있으므로 곡선맞춤 이외의 목적에는 권장하지 않는 model들이기 때문에 이 식들로부터 반감기를 산출 하는 것은 제한이 있다고 판단되었다. 따라서 4 가지 약제 모두 FO model을 이용하여 반감기를 산출한 후 생산단계잔류허용기준(field tolerance)을 설정하였다.

생산단계잔류허용기준(field tolerance) 설정

생산단계잔류허용기준은 생산단계 농산물에 대한 안전성을 평가하는 기준이며, 부적합 판정 농산물의 출하 가능일자를 산정하는데 필요한 기준으로 활용되는 것이다. 이러한 농산물의 안전성 판정은 조사 시점의 잔류량이 식품위생법의 농약잔류허용기준(MRL) 이내일 경우와 기준을 초과하더라도 생산단계허용기준 이내일 경우에는 출하시점에 식품 위생법의 MRL

을 초과할 가능성이 전혀 없으므로 적합으로 판정하며, 생산단계허용기준을 초과하는 경우에는 잔류농약이 일정한 추세로 감소한다 하더라도 출하시점에 식품위생법의 MRL을 초과할 가능성이 있으므로 부적합으로 판정 하고 있다. 이와 같이 생산단계 농산물에 대한 출하여부의 판단에 필요한 이론적 근거인 생산단계잔류허용기준 또한 잔류량과 시간과의 관계를 가장 유의성 있게 보여주는 kinetic model에 따라 산정해야 함은 당연하다 하겠다. 따라서 결정계수값이 높고 표준오차값이 적은 FO 모델을 근거로 회귀계수를 산출하여 표준오차를 구한 후 회귀계수 최소값의 신뢰구간을 대입하여 최종 회귀계수값을 구하였다. 이를 근거로 출하일(0일)에 식품위생법의 MRL에 대입하여 표 3에서 보는바와 같이 생산단계잔류허용기준(안)을 설정하였다(성, 2004). 이것은 국내외적으로 처음 시도되는 기준으로서 안전한 농산물 공급은 물론 출하연기, 용도전환 또는 폐기처분등을 사전에 차단하여 농가소득 증대를 유도할 수 있을 것이라 사료된다.

Table 3. Field tolerance of pesticides in strawberry under cultivated period

Pesticides	Field tolerance at time (mg kg ⁻¹)										
	Time (days)										
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Tolclofos-m	3.27	2.47	1.87	1.41	1.07	0.81	0.61	0.46	0.35	0.27	0.20
Triflumizole	12.72	10.57	8.79	7.30	6.07	5.043	4.19	3.48	2.89	2.41	2.00
Folpet	27.59	23.26	9.61	16.53	13.93	11.75	9.90	8.35	7.04	5.93	5.00
Procymidone	32.41	28.82	25.62	22.78	20.25	18.00	16.00	14.23	12.65	11.25	10.00

인용문헌

- Athanasopoulos, P. E. and C. Pappas (2000) Effects of fruit acidity and storage conditions on the rate of degradation of azinphos methyl on apples and lemons. *Food Chem.* 69:69~72.
- Hamaker, J. W. (1972) Decomposition : Quantitative Aspects. pp.253~340, In *Organic Chemicals in the Soil Environment* (ed. Goring and Hamaker), Marcel Dekker, New York, U.S.A.
- Kim, J. B., B. H. Song, J. C. Jeon, G. J. Im and Y. B. Im (1997) Effect of sprayable formulations on pesticide adhesion and persistence in several crops. *The Korean J. Pestic. Sci.* 1:35~40.
- Kuwatsuka, S. (1972) Degradation of several herbicides in soils under different conditions. *Environ. Toxicol. Pestic.* 15:385~389.
- Metwally, M. E.-S., M. S. Osman and R. Al-Rushaid (1997) A high-performance liquid chromatographic method for the determination of cypermethrin in vegetables and its application to kinetic studies after greenhouse treatment. *Food Chem.* 59:283~290.
- Rao, D. M. and A. Z. Murty (1980) Persistence of endosulfan in soils. *J. Agri. Food Chem.* 28:1099~1113.
- Real, A. A., A. Valverde-Garcia and F. Camacho-Ferre (1999) Behavior of methamidophos residues in peppers, cucumbers, and cherry tomatoes grown in a greenhouse: Evaluation by decline curves. *J. Agric. Food Chem.* 47: 3355~3358.
- Robinson, J. A. (1985) Determining Microbial Kinetics Parameters Using Nonlinear Analysis : Advantages and Limitations in Microbial Ecology. *Adv. Microb. Ecol.* 8:61~114
- Sparks, D. L. (1986) *Soil physical chemistry*. CRC Press, Boca Raton, Florida (USA)
- Sparks, D. L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, Elsevier Science (USA)
- Valverde-Garcia, A., E. Gonzalez-Pradas, A. Aguilera-Del Real, D. M. Urena-Amate and F. Camacho-Ferre (1993) Determination and degradation study of chlorothalonil in cucumbers, peppers and cherry tomatoes. *Anal. Chim. Acta.* 276:15~23.
- Walash, M. I., F. Belal, M. E. Metwally and M. Hefnay (1993) Spectrophotometric determination of maneb and zineb and their decomposition products in some vegetables and its application to kinetic studies after greenhouse treatment. *Food Chem.* 47:411~416.
- 고광용, 이용재, 원동준, 박혜진, 이규승 (2003) 들깨잎의 재배 및 저장기간 중 Procymidone 및 Bifenthrin의 잔류량 변화. *한국환경농학회지.* 22:47~52.
- 김영숙, 박주황, 박종우, 이영득, 이규승, 김장익 (2002) 상추의 생산단계별 Chlorpyrifos 및 Procymidone의 잔류허용기준 설정. *한국환경농학회지.* 21:149~155.
- 김영숙, 박주황, 박종우, 이영득, 이규승, 김장익 (2003) Chlorpyrifos 및 Procymidone의 사과 생산단계별 잔류특성. *한국환경농학회지.* 22:130~136.
- 성기용 (2004) 과채류 중 농약의 잔류특성 및 생물학적 반감기 연구. 강원대학교 대학원 박사학위논문.
- 농림부 (2002) 농산물품질관리법 (법률 제6816호)
- 농약공업협회 (2001) 농약사용지침서.
- 農藥殘留分析法研究班 (1995): 最新 農藥の 殘留分析法. 中央法規出版. pp.635~636, pp.653~655.
- 농촌진흥청 (2002) 농약등록 시험담당자 교육교재
- 보건사회부 (1988) 보건사회부 고시 제 88-60 (1988.9.13) 농산물 잔류농약기준.
- 유홍일, 이해근, 전성환 (1991) 농약잔류분석방법. *동화기술.* pp127~128.
- 이용재, 고관용, 원동준, 길근환, 이규승 (2003) 복숭아

의 재배 및 저장기간 중 Procymidone, Chlorpyrifos 및 Cypermethrin의 잔류량 변화. 한국환경농학회지. 22:220~226.

양재의, 박동식, 한대성 (1995) 포장조건에서 Kinetic

models로부터 산출한 Benfuresate 및 Oxolinic Acids의 토양 중 반감기 비교평가. 한국환경농학회지. 14:302~311.

Field tolerance of pesticides in the strawberry and comparison of biological half-lives estimated from kinetic models

Dong-Sik Park, Ki-Young Seong¹, Kyu-il Choi¹ and Jang-Hyun Hur* (*Division of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea, ¹Division of Safety Analysis, Research & Experiment Institute, National Agricultural Products Quality Management Service, Seoul 150-804, Korea*)

Abstract : This study was conducted to determine the amounts of pesticide residues after treatment of criterion dose with 4 pesticides (tolclofos-m, folpet, procymidone, and triflumizole) under cultivated period and to compare the biological half-life of pesticides with 6 kinetic models (first, zero and second order kinetics, power function, elovich and parabolic model) and to establish proposed field tolerance using biological half-lives. Recovery of 4 pesticides from strawberry was ranged from 85.1 to 105.5%. For all of 4 pesticides, dissipation rate was over 73% at 5 days after application. Among 6 kinetic models, first order kinetic model (FO) was best fit to describe the relationship between residual pattern of pesticides and time. Therefore, half-lives were calculated by FO for establishing the field tolerance. These results showed that half-life should be calculated by comparative best fit kinetic model and field tolerance can help to prevent unacceptable agricultural products from marketing. It is good for both consumers and farmers having safe agricultural products and financial benefits, respectively.

Key words : biological half-life, field tolerance, kinetic model, pesticide residues

*Corresponding author (Fax:+82-33-241-6640, E-mail : jhhur@kangwon.ac.kr)