

마늘 저장 중 부패병 방제를 위하여 처리한 농약의 경시적 농약 잔류량 평가

유오종* · 진용덕¹ · 황세구² · 이응훈³ · 임양빈 · 김진배¹ · 권오경¹ · 경기성⁴ · 김장역^{5*}

농촌진흥청 연구정책국, ¹농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ²충북농업기술원 단양마늘시험장,
³전북대학교 생명공학부, ⁴충북대학교 응용생명환경학부, ⁵경북대학교 응용생물화학전공

(2009년 9월 15일 접수, 2009년 9월 24일 수리)

Safety Assesment of Pesticides Treated on Garlic to Control Black Rot during the Storage

Oh Jong You*, Yong Duk Jin¹, Se Gu Hwang², Yong Hoon Lee³, Yang Bin Ihm, Jin Bae Kim¹, Oh Kyung Kwon¹, Kee Sung Kyung⁴ and Jang Eok Kim^{5*}

Research Policy Bureau, RDA, Suwon 441-707, Korea, ¹Department of Crop Life Safety, NAAS, RDA, Suwon 441-707, Korea, ²Danyang Garlic Experiment Station, Chungbook Agricultural Research and Extension Services, Danyang, 363-883, Korea, ³School of Bio Technology, Chonbuk National University, Iksan 570-752, Korea, ⁴School of Applied Life Science and Environment, Chungbuk National University, 361-763 Cheongju, Korea, ⁵School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Abstract

We tested and selected some agrochemicals reducing the occurrence of major pests and diseases during garlic storage. Tebuconazole, diphenylamine and prochloraz as fungicides and dimethate as a insecticide were sprayed or drenched before harvest. And the harvested garlic was dipped in each of the agrochemicals. The residues of pesticides in garlic bulbs treated were analyzed every month from harvesting time for 6 months. In case of Danyang garlic, which was treated with pesticides before and after harvesting, the residues of diphenylamine, tebuconazole, prochloraz, and dimethoate ranged from 0.008 to 0.28, from 0.03 to 0.32, from 0.02 to 0.12, and from 0.02 to 0.25 mg/kg, respectively. In case of Uiseong garlic, the residues of diphenylamine, tebuconazole, prochloraz and dimethoate ranged from 0.008 to 0.09, from 0.08 to 0.45, from 0.02 to 0.57, and from 0.04 to 0.38 mg/kg, respectively. And, in case of Namdo garlic, the residues of diphenylamine, tebuconazole, prochloraz, and dimethoate ranged from 0.008 to 0.52, from 0.07 to 1.67, from 0.02 to 0.17, and from 0.03 to 0.73 mg/kg, respectively. Some of the garlic samples treated with tebuconazole exceeded its maximum residue limits (MRLs) of 0.1 mg/kg set by Korea Food Drug Administration (KFDA), but dimethoate was detected below its MRL of 1.0 mg/kg. In case of diphenylamine and prochloraz, their MRLs for garlic were not set. Adapting their MRLs, 5.0 mg/kg of diphenylamine for apple and pear and 0.5 mg/kg of prochloraz for strawberry and grape, residue levels of diphenylamine and prochloraz were below than their MRLs, with the exception of samples two times treated with prochloraz in Namdo garlic. These results indicate that dimethoate can be used as an agrochemical to control the postharvest disease in garlic in only MRL aspect.

Key words Garlic, MRL, Diphenylamine, Prochloraz, Tebuconazole, Dimethoate, Spray, Drenching, Dipping

*연락처 : Tel. +82-31-299-2596, Fax. +82-31-299-2607

E-mail: zzan@korea.kr

Tel. +82-53-950-5720, Fax. +82-53-950-7233

E-mail: jekim@knu.ac.kr

서 론

마늘은 수확 후 생체로 저장하는 대표적인 근채류작물로서 저장 조건에 따라 영향을 많이 받는 농산물이다. 특히 중구용 마늘은 상온저장(박 등, 1992; Hwang, 1998; 배 등, 2002)이 불가피하여 수확 직후의 건조 과정이 저장성에 크게 영향을 미치는데, 우리나라의 마늘 수확기는 고온다습한 장마기 직전이어서 수확 후 예건 처리가 어렵다(고, 1983). 마늘의 저장성은 다양한 요인들이 관여를 하고 있으며, 그 중 병원균에 의한 오염과 저장전후 강우량, 저장시기 및 저장시 온습도 등 저장조건 등이 영향을 미치며, 이 중 병원균에 의한 부패는 마늘의 저장성과 이용률을 가장 많이 저하시키는 원인이 되고 있다. 이러한 마늘 부패를 방지하기 위하여 저장 조건, 방사전처리, 건조방법 등 다양한 방법으로 시험들이 수행되어져 왔다(박 등, 1992; Hwang, 1998; Park 등, 2000; 김 등, 2002; 배 등, 2002; 김 등, 2003). 또한 마늘 저장중의 부패를 일으키는 푸른곰팡이병균(*Penicillium hirsutum*)과 마름썩음병균(*Fusarium oxysporum*) 발생을 억제하기 위한 농약 선별 시험결과, diphenylamine과 prochloraz 및 tebuconazole 이 병원균의 발생을 억제하는 효과가 확인되었다(유 등, 2007). 또한 이들 농약으로 단양재래종, 의성재래종 및 남도종에 처리한 후 약제별 방제효과를 조사한 결과, 처리약제별 무처리 대비 부패율이 낮게 조사되었으며, 저장기간 동안 경시적으로 조사한 부패율은 저장 6개월까지는 서서히 부패가 진행되었으나, 저장 7개월부터 즉 수확 이듬해 1월부터는 부패가 급속히 진행되었다.

한편 미국, 유럽연합 등에서는 저장성을 향상시키기 위하여 수확 후에 처리 할 수 있는 농약의 사용을 허용해주고 있으며, 잔류허용기준도 재배기간 중에 살포하는 경우보다 높게 설정해 주고 있다. 하지만 국내에서는 수확 후 농약 사용은 수입농산물 검역과정 등에서 병해충 방제를 위하여 일부 훈증제 혹은 훈연제에 대하여 허용해주고 있으며, 국내 생산 농산물의 저장 중 병해충 방제를 위해서 수확 전후 농약사용은 허용하지 않고 있다.

농약의 사용은 농작물과 농산물에 발생하는 병해충 방제를 위하여 사용되는 농자재로 효과와 함께 안전성평가가 받

드시 이루어 져야 한다. 재배기간 뿐만 아니라 수확 후에 발생하는 병해충으로 인하여 저장성이 떨어지는 농산물에 대하여도 안전성이 확보되는 범위 내에서 농약사용을 허용해주는 것이 경제적으로 유리할 것으로 판단된다. 특히 영양변식을 하는 마늘은 상온으로 보관을 하여야 발아율을 높일 수 있어 수확 후 병해충 발생을 억제하는 수단으로는 예건을 많이 실시하고 있으나, 부패병을 방제하는 데는 한계를 보이고 있다.

부패병을 방제하기 위하여 마늘에 농약을 처리하는 시기는 수확 후 마늘 구근에 침지 혹은 분의 처리하여 파종하는 시기이다. 이 때는 수확한 마늘에 어느 정도 부패가 발생한 후에 건실한 종구를 선별하여 농약을 처리하고 있어 수확 직후 농약을 처리하여 저장하는 마늘보다 부패에 따른 손실률이 클 것으로 생각된다. 물론 수확한 농산물에 농약을 사용한다는 것은 재배기간 중에 사용하는 것보다 잔류되는 농약량이 많다는 것은 이론적으로 당연할 것이다. 농산물 저장방법 중 물리적인 방법이 부적합하여 농약 사용이 필요할 경우에 안전성 평가기준을 재배기간 중에 사용하는 농약의 안전성 기준과 동일한 기준을 적용하여 농약의 사용을 허용하는 것도 검토할 과제로 생각된다.

본 연구에서는 부패병의 원인균인 *P. hirsutum*과 *F. oxysporum*에 억제효과가 있는 diphenylamine, prochloraz 및 tebuconazole 을 마늘에 처리하여 저장기간 중 부패병 방제효과를 조사하면서 처리농약의 잔류량을 분석하여 안전성을 평가하고 처리 조건에 따른 사용시기 및 사용방법을 확립하고자 본 시험을 수행하였다. Dimethoate는 *P. hirsutum*과 *F. oxysporum* 이외의 뿌리응애로 인한 2차적인 부패발생을 방지하기 위하여 처리하였다.

재료 및 방법

침지시간이 농약 잔류에 미치는 영향시험

농약 침지 시험에 사용된 품종은 마늘의 특성을 고려하여 한지형인 단양재래종과 난지형인 남도종을 사용하였다. 시험 농약은 diphenylamine, tebuconazole 및 dimethoate이었으며, 시험농약의 처리내용은 표 1과 같다. 침지시간이 농약 잔류량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 수확한 마늘을 2일

Table 1. Preparation of agrochemical solution for dipping test of garlic storage

Pesticide	A.I. Content (%)	Concentration in diluted solution (mg/L)
Diphenylamine EC	20	4,000
Tebuconazole WP + Dimethoate EC	25+46	1,000+1,840

동안 예건하여 1, 5, 10, 30 및 60분 동안 침지처리한 후 14 일 동안 음건한 후 시료 중 잔류농약을 분석하였다. 분석용 시료는 인편과 껍질을 내피와 외피로 구분하여 분석하였다.

토양 관주량이 농약 잔류에 미치는 영향시험

농약 관주시험은 재배 중인 단양재래종 마늘에 diphenylamine, tebuconazole 및 dimethoate을 관주처리하였으며, 처리내용은 표 2와 같다. 관주시험을 위하여 이른 봄에 20 cm ID × 45 cm H.로 제작한 PVC lysimeter를 마늘 1주에 1개씩 40 cm 정도 깊이로 토양에 박은 다음 수확 14일전에 시험농약의 희석액을 50, 100, 300, 500 및 1000 mL 씩 관주하였다. 관주 14일 후에 수확하여 음건한 다음 인편과 화경 및 껍질 중 잔류농약을 분석하였다.

저장마늘의 부패병 감소를 위하여 수확 후 및 재배 중 처리한 농약의 잔류성 시험

시험포장

마늘 저장중 부패병 방제효과시험을 위하여 사용한 마늘은 한지형인 단양재래종과 의성재래종 그리고 난지형인 남도종이다. 시험에 사용할 농약을 사용하지 않은 농가포장을 선정하였는데 의성재래종은 경북 의성군 의성을 치선리, 단양재래종은 충북 단양군 어상천면 대전리 그리고 난지형은 충남 서산시 부석면 송시리에 소재하였다. 포장시험의 처리구는 면적이 16.5 m²가 되게 하여 난괴법 3반복으로 수행하였

다. 농약사용을 제외한 마늘재배방법은 재식거리를 가로 0.2 m × 세로 0.15 m로 하여 농가의 표준 경종법에 준하여 재배하였다.

농약 처리

마늘의 저장기간 중 부패병 방제시험에서 효과가 우수한 diphenylamine, prochloraz 및 tebuconazole(유, 2007) 수확 전과 수확 후에 처리하였는데 그 내용은 표 3과 같다. 수확 전 처리는 수확 1개월 전에는 포장에서 경엽 및 관주처리를 하였고, 수확 후 처리는 뿌리에 묻어 있는 흙을 제거한 다음 농약 희석액에 지하부 부위만 10분 동안 침지하였다.

마늘 저장

마늘의 저장기간 중 부패을 발생현황과 잔류농약의 경시적 변화를 조사하기 위하여 농약을 처리한 마늘을 실온에서 6개월간 저장하였다. 마늘시료는 저장 전에 40℃의 온실에서 1일간 예건한 후 종구 위 줄기가 5 cm 정도 되게 자른 것을 사용하였다. 농약을 처리한 후 크기가 비슷한 마늘 10뿌리씩 플라 스틱 그물 3개에 나누어 담아 충북 단양군 단양마늘시험장에 있는 통풍이 양호한 창고에서 10개월 동안 저장하였다.

잔류농약 분석

저장마늘의 잔류농약은 표 3과 같이 처리한 직후부터 저장기간 중 월 1회 시료를 채취하여 다음과 같은 방법으로 분석

Table 2. Preparation of agrochemical solution for drenching test of garlic storage

Pesticide	A.I. Content (%)	Concentration in diluted solution (mg/L)
Diphenylamine EC	20	2,000
Tebuconazole WP + Dimethoate EC	25+46	500+920

Table 3. Treatment of pesticides on garlic before or after harvest for the control of rotting disease during storage

Treated time	Pesticide	A.I. Content (%)	Concentration in diluted solution (mg/L)	Treated method
Before harvest	Diphenylamine EC + Dimethoate EC	20+46	1,000+460	Spraying : 2L/3.3m ² Drenching : 5L/3.3m ²
	Tebuconazole WP + Dimethoate EC	25+46	250+460	
	Prochloraz EC + Dimethoate EC	25+46	250+460	
	Dimethoate EC	46	460	
After harvest	Diphenylamine EC + Dimethoate EC	20+46	2,000+920	Dipping : 10 min.
	Tebuconazole WP + Dimethoate EC	25+46	500+920	
	Prochloraz EC + Dimethoate EC	25+46	500+920	
	Dimethoate EC	46	920	
-	Not treated	-	-	-

하였다.

Diphenylamine의 잔류량을 분석하기 위하여 마늘시료 25 g에 100 mL의 acetonitrile/water 혼합액(90/10, v/v)을 가한 후 homogenizer(U tra-turrax T-25, U.A.S.)를 이용하여 10,000 rpm에서 균질화한 후 여과보조재(Hyflo super cell)가 있는 여과지(Whatman No. 2, Japan)를 통과시켜 250 mL 증류플라스크에 흡인 여과하였다. 여액을 35°C에서 감압농축하여 acetonitrile을 일정량 날려 보낸 후 남은 농축액을 100 mL 메스플라스크에 옮긴 후 다시 acetonitrile로 100 mL 눈금에 맞추어 정제시료로 사용하였다. Diatomite(EXTrelut NT, Merck)가 충전된 EXTrelut NT 20 pre-packed column 추출액 100 mL 중 20 mL를 정확히 취하여 가하고 30 분간 방치하여 충분히 침투시킨 후 120 mL의 *n*-hexane으로 용출하여 250 mL 증류플라스크에 받았다. 용출액을 35°C 수용조상에서 감압 농축하여 건고시킨 후 잔류물을 2 mL의 acetonitrile로 재

용해하여 표 4의 조건에서 HPLC로 분석하였다(Saad 등, 2004).

Tebuconazole과 dimethoate의 잔류량을 분석하기 위하여 마늘시료 25 g에 100 mL의 acetone/water 혼합액(70/30, v/v)을 가한 후 homogenizer(Ultra-turrax T-25, UAS)를 이용하여 10,000 rpm에서 균질화한 후 앞의 과정과 동일하게 여과하여 1,000 mL separatory funnel에 옮긴 다음 증류수 500 mL와 포화 NaCl 용액 50 mL 및 dichloromethane 50 mL를 순차적으로 넣은 후 10분간 격렬하게 진탕하였다. 두 층이 분리될 때까지 정치시킨 후 하층부의 dichloromethane 층을 20 g의 anhydrous sodium sulfate 층으로 통과시켜 탈수하였다. 앞의 분배과정을 2회 수행한 후 dichloromethane 추출액을 합하여 35°C 수용조상에서 감압 농축하여 건고시킨 후 잔류물을 5 mL의 *n*-hexane/dichloromethane/acetonitrile(49.65/50/0.35, v/v/v) 혼합액으로 재용해하여 정제시료로 사용하였다. Solid

Table 4. HPLC conditions for the analysis of diphenylamine in garlic

Instrument	HP 1100 Series
Column	Zorbax Eclipse XDB-C ₁₈ , 4.6mm i.d.×25 cm, 5 μm (Agilent, USA)
Detector	Fluorescence Detector (FLD)
Wavelength	282 nm for excitation and 361 nm for emission
Mobile phase	Water/Acetonitrile (40/60, v/v)
Column temp	35°C
Flow rate	1.0 mL/min.
Injection volume	10 μL

Table 5. Gas chromatography conditions for the analysis of tebuconazole, dimethoate and prochloraz-Mn in garlic

Instrument	GC Hewlett Packard 6890N with NPD/ECD
Detector	Nitrogen phosphorus detector (NPD) for tebuconazole and dimethoate Electron capture detector (ECD) for prochloraz
Cloumn	Rtx-OPP2 Capillary 30 m×0.32 mm (film thickness 0.32 μm) for for tebuconazole and dimethoate Rtx-CLPesticide Capillary 30 m×0.32 mm (film thickness 0.25 μm) for prochloraz
Gas flow rate	Carrier (N ₂) : 1 mL/min. Make up (N ₂) : 5.0 mL/min. for NPD and 60 mL/min. for ECD H ₂ 30 mL/min. and air 60 mL/min. for NPD
Temperature	Oven 160°C (1 min.) → 10°C/min. → 280°C (7 min.) for tebuconazole and dimethoate 100°C (1 min.) → 10°C/min. → 280°C (10 min.) for Prochloraz Injector 250°C Detector 300°C
Injection mode	Splitless
Injection volume	1 μL

phase extraction-Florisil cartridge를 vacuum manifold. supelco, USA)에 장착하고 *n*-hexane 5 mL를 흘려주어 활성화시켰다. 충전제 상층부가 노출되기 전에 앞의 재용해액을 카트리지에 가하여 1 mL/min. 속도로 흘려버린 다음 연속하여 5 mL의 *n*-hexane/dichloromethane/acetonitrile(45/50/5, v/v/v) 혼합액을 흘려 버리고 dichloromethane/acetonitrile(50/50, v/v) 혼합액으로 카트리지 내의 농약성분을 용출시켜 증류플라스크에 받았다. 이 추출액을 35°C 수용조상에서 감압 농축하여 건조시킨 후 잔류물을 5 mL의 acetone으로 재용해하여 GC/NPD로 분석하였으며, 분석조건은 표 5와 같다(Karamfilov 등, 1996, Rastrelli 등, 2002).

Prochloraz-Mn의 잔류량을 분석하기 위하여 마늘시료 10 g을 바닥이 평편한 250 mL 둥근플라스크에 넣은 후 100 mL의 acetonitrile/water 혼합액 (80/20, v/v)을 가하여 300°C의 hot plate에서 4시간 동안 환류시켜 추출하였다. 앞의 과정과 동일하게 추출물을 여과하여 1,000 mL separatory funnel에 옮기고 삼각플라스크 내부를 50 mL의 dichloromethane으로 세척하여 여액과 합한 다음 증류수 500 mL와 포화 NaCl 용액 50 mL를 가하여 10분간 격렬하게 진탕하였다. 두 층이 분리될 때까지 정치시킨 후 하층부의 dichloromethane 층을 20 g의 anhydrous sodium sulfate 층으로 통과시켜 탈수 후 바닥이 평편한 250 mL 둥근플라스크에 받았다. 여액을 35°C 수용조상에서 감압 농축하여 건조시켰다. 잔류물이 있는 둥근플라스크에 pyridine hydrochloride 3 g을 가하고 2시간 동안 300°C에서 환류시켜 2,4,6-trichlorophenol 로 유도체화 하였다. 반응물은 0.2N HCl 50 mL를 가하여 용해시킨 후 500 mL separatory funnel에 옮기고 증류수 100 mL와 5N NaOH 11 mL를 순차적으로 가하여 pH 13으로 조정

후 dichloromethane 100 mL로 분배하여 하층부의 dichloromethane층을 버렸다. Funnel에 5N HCl 12 mL를 가하여 pH를 약 2로 조정하고 100 mL dichloromethane으로 분배하여 dichloromethane층을 anhydrous sodium sulfate 층으로 통과시켜 탈수과정을 거친 후 250 mL 둥근플라스크에 모았다. 수집액을 35°C 수용조상에서 감압 농축하여 건조시켰다. 건조물을 2 mL acetone으로 재용해하여 표 5와 같은 조건에서 GC/ECD로 2,4,6-TCP를 분석한 다음 환산계수 1.906을 곱하여 prochloraz를 정량하였다(De Paoli 등, 1997).

회수율 시험

회수율 시험은 앞서의 잔류농약 분석과정과 동일한 방법으로 수행하였으며, 마늘 중 시험농도는 diphenylamine의 경우 0.08, 0.4 및 1 mg/kg, tebuconazole과 dimethoate의 경우는 0.2와 1 mg/kg 그리고 prochloraz의 경우에는 0.1와 1 mg/kg이 되게 처리하여 1시간 정도 방치 한 후 잔류농약을 분석하였다.

결과 및 고찰

분석법의 검출한계 및 회수율

마늘에 시험약제를 처리한 후 채취한 시료중 잔류농약을 분석하기 위한 분석법의 회수율과 검출한계는 표 6에서 보는 바와 같이 최소검출량(LOD)과 검출한계(LOQ)는 diphenylamine의 경우 0.2 ng과 0.008 mg/kg, tebuconazole은 0.1 ng과 0.02 mg/kg, prochloraz는 0.05 ng과 0.02 mg/kg, dimethoate는 0.05 ng과 0.01 mg/kg이었다. 또한 시험농약의 평균 회수율

Table 6. Recoveries and limits of quantification (LOQ) of the pesticides in garlic

Pesticide	Fortification level (mg/kg)	Recovery (%)				LOD ^a (ng)	LOQ ^b (mg/kg)
		Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Mean±SD		
Diphenylamine	0.08	120.7	130.2	116.5	122.5±7.0	0.2	0.008
	0.4	99.7	97.3	101.6	99.5±2.1		
	1	86.3	82.4	83.3	84.0±2.1		
Tebuconazole	0.2	85.6	95.1	85.4	88.7±5.6	0.1	0.02
	1	90.46	84.7	90.7	88.6±3.4		
Prochloraz	0.1	120.5	122.2	110.2	117.6±6.5	0.05	0.02
	1	91.5	95.4	99.3	95.4±3.9		
Dimethoate	0.2	89.0	114.7	88.0	97.2±15.1	0.05	0.01
	1	108.3	107.4	95.6	103.7±7.1		

^aLOD : Limit of detection, ^bLOQ : Limit of quantification

은 diphenylamine과 tebuconazole의 경우 각각 84.0~122.5와 88.6~88.7%이었으며, prochloraz와 dimethoate의 경우는 95.4~117.6%와 97.2~103.7%이었다. 변이계수(CV, %)는 2.08~15.14로써 분석법은 양호한 수준이었다.

침지시간에 따른 잔류량 변화

수확 후 마늘 침지 처리시 적정 침지시간을 정하기 위하여 침지 시간별 인편과 껍질층의 농약 잔류량을 분석한 결과는 표 7과 같다. 침지시간을 1, 5, 10, 30 및 60분으로 하여 14일간 음건 후 인편 중의 잔류농약을 분석한 결과, 잔류량은 단양마늘의 경우 diphenylamine은 0.31~1.93 mg/kg, dimethoate는 0.23~0.32 mg/kg, tebuconazole은 0.28~0.82 mg/kg, diphenylamine과 tebuconazole 처리구에서는 1, 5, 10 및 30분 침지하였을 때에는 잔류량이 비슷하였으나, 60분 침지에서는 잔류량이 높게 검출되었다. 남도마늘의 경우에는 diphenylamine이 0.18~1.03 mg/kg, dimethoate는 0.25~0.71 mg/kg, tebuconazole은 0.35~2.08 mg/kg이 잔류되었다. Diphenylamine 처리시에는 10분 침지부터 잔류량이 높게 검출되었으며, tebuconazole의 경우에는 5분 침지 처리부터 잔류량이 증가하였고, dimethoate는 침지 30분부터 잔류량이 증가하는 경향을 보였다.

마늘 침지시간별 속껍질 중의 잔류분석 결과, 단양마늘의 농약잔류량은 diphenylamine이 6.0~42.1 mg/kg, dimethoate는

2.8~10.5 mg/kg, tebuconazole은 3.9~22.5 mg/kg이었다. 남도마늘에서는 diphenylamine이 205.8~1149.4 mg/kg, dimethoate는 175.6~932.8 mg/kg, tebuconazole은 280.0~1428.2 mg/kg이었다. 침지시간 별 농약잔류 경향은 인편의 잔류량과 비슷하였으며, 남도마늘의 잔류량이 많은 것은 마늘의 형태가 열구이기 때문인 것으로 판단되었다.

마늘 겉껍질 중의 잔류분석 결과, 단양마늘에서 잔류량은 diphenylamine이 113.0~643.3 mg/kg, dimethoate는 335.6~577.9 mg/kg, tebuconazole은 210.2~570.5 mg/kg으로 분석되었다. 남도마늘에서는 diphenylamine이 1,492.6~4,927.7 mg/kg, dimethoate는 1,150.0~4,154.8 mg/kg, tebuconazole은 2,040.7~4,675.9 mg/kg이었다. 침지시간 별 농약잔류 경향은 인편과 속껍질의 잔류량과 비슷하였다.

침지시간 별은 인편 중 잔류량과 작업기간 및 침지 후 예건기간 등을 고려할 때 10분이 적합할 것으로 판단되며, 60분 침지를 했을 경우에 잔류량이 급증한 것은 상대적으로 물에 오랜 동안 노출된 껍질이 약화되어 농약침투가 용이해져서 일어난 결과라고 생각되었다.

마늘을 수확 후에 침지 처리하는 것은 저장 중에 발생할 수 있는 부패병을 방제하기 위하여 보호 차원에서 사용하는 것이다. 병 발생 전에 마늘을 농약에 담근다는 것은 정서적으로 부적합 할 것이다. 하지만 수확 후 저장기간 동안 많은 양의 마늘이 부패로 폐기되는 것 또한 간과 할 수 없는 일이다.

Table 7. Residual characteristics of the pesticides treated on clove of Danyang and Namdo garlics according to dipping times

Analysis part	Time of treatment (min.)	Concentration (mg/kg)					
		Danyang garlic			Namdo garlic		
		Diphenylamine	Dimethoate	Tebuconazole	Diphenylamine	Dimethoate	Tebuconazole
Clove	1	0.42	0.33	0.28	0.18	0.27	0.35
	5	0.46	0.31	0.32	0.30	0.29	1.06
	10	0.31	0.24	0.28	0.64	0.25	1.07
	30	0.43	0.23	0.38	0.72	0.58	1.94
	60	1.93	0.32	0.82	1.03	0.71	2.08
Endodermis	1	9.6	2.8	3.9	205.8	175.6	280.0
	5	6.0	4.0	6.3	459.9	248.9	377.0
	10	12.2	3.7	8.5	726.2	306.2	437.6
	30	20.2	6.4	9.9	864.2	454.3	1015.7
	60	42.1	10.5	22.5	1,149.4	932.8	1,428.2
Exodermis	1	113.0	367.6	236.7	1,492.6	1,150.0	2,040.7
	5	173.4	335.6	210.2	2,415.7	1,594.0	2,670.7
	10	262.4	344.4	280.0	3,012.1	1,945.4	2,323.4
	30	383.6	427.4	358.6	3,002.2	2,965.8	3,722.9
	60	643.3	577.9	570.5	4,927.7	4,154.8	4,675.9

그러므로 수확후 저장성 향상을 위하여 마늘을 농약에 침지한다는 것은 농약의 효과와 안전성 및 정서적인 측면을 고려할 때 충분한 검증이 필요할 것으로 판단되었다. 특히 마늘 형태가 벌어지는 열구형태인 남도마늘의 경, 인편 중의 잔류량이 한지형인 단양마늘보다 높고, 껍질에 존재하는 농약 잔류량 역시 과다하여 식용으로는 부적합 할 것으로 생각되어 지나, 종구용으로는 적합할 것으로 판단되었다.

관주량에 따른 농약잔류량 변화

농약 희석액을 lysimeter에 식재된 마늘에 각 50, 100, 300, 500 및 1000 mL씩 관주한 다음 수확하여 마늘 부위별로 분석한 잔류량은 표 8과 같다. 마늘 인편 중의 잔류량은 diphenylamine의 경우 0.04~0.28 mg/kg이었고, dimethoate는 0.14~0.78 mg/kg, tebuconazole은 0.03~0.20 mg/kg이었으며, 화경 중의 잔류량은 diphenylamine이 0.24~1.52 mg/kg, dimethoate는 0.18~1.53 mg/kg, tebuconazole은 0.07~0.33 mg/kg으로 검출되었다. 또한 속껍질 중의 잔류량은 diphenylamine이 0.15~0.61 mg/kg, dimethoate는 0.91~2.85 mg/kg, tebuconazole은 0.22~0.68 mg/kg으로 검출되었으며, 마늘 잎(겉껍질) 중의 잔류량은 diphenylamine이 22.5~59.4 mg/kg, dimethoate는 3.4~10.0 mg/kg, tebuconazole은 3.7~19.1 mg/kg으로 나타났다. 관주 시험에서 처리농도와 잔류량을 고려할 때 인편, 화경 및 속껍질에서는 dimethoate > tebuconazole > diphenylamine 순으로 흡수이행 정도가 컸으며, 비교적 생육 속도가 빠른 잎에서는 diphenylamine > tebuconazole > dimethoate 순으로 흡수이행 정도가 컸다.

또한 부위별 잔류량은 잎 > 화경 > 속껍질 > 인편 순으로 잔류가 많이 되었다. 또한 관주량에 따른 잔류량은 50, 100, 300 및 500 mL까지는 서서히 증가하다가 1,000 mL 관주 시에는 잔류량이 급증하였다. 마늘에 적정 관주액량은 마늘 체내의 농약잔류량, 처리약량 및 관주처리시 노동력 등을 고려할 때 주당 50 mL가 적당할 것으로 판단된다.

마늘 저장기간 중 농약 잔류량 변화

마늘 저장기간 중 시험농약의 경시적 잔류량 변화는 그림 1, 2 및 3에서 보는 바와 같다. 농약을 처리한 단양 마늘을 저장하는 동안 잔류량 변화는 그림 1과 같이 diphenylamine의 경우 기준량 처리구에서 경엽살포, 관주 및 침지를 한 결과 각각 0.009, 0.008 및 0.023 mg/kg 이하로 검출되었으며, 배량 처리구에서는 0.073, 0.08 및 0.281 mg/kg 이하로 잔류하였다. 특히 경엽 처리구와 관주 기준량 처리구에서는 대부분 검출한계 미만으로 나타났으며, 국내의 MRL 설정은 사과와 배에 5.0 mg/kg 설정되었으나 마늘에는 설정되어 있지 않다. Tebuconazole의 잔류량은 경엽과 관주처리에서 살포 약량과 무관하게 대부분 0.1 mg/kg 이하로 검출되어 잔류허용기준(MRL) 0.1 mg/kg 미만이었으나, 침지 처리구에서는 저장기간 동안 0.12~0.32 mg/kg으로 모두 MRL을 초과하였다. Prochloraz 잔류량은 침지 배량처리구에서 0.1 mg/kg을 초과하는 경우가 일부 있었으나 다른 처리구에서는 모두 0.1 mg/kg 이하로 검출되었으며, 마늘에 대한 MRL은 설정되어 있지 않다. Dimethoate를 처리한 마늘의 잔류량은 모든 처리구에서 저장기간 동안 MRL인 1.0 mg/kg 이하로 검출되어

Table 8. Concentration (mg/kg) of pesticides treated by drenching in different parts of garlic

Analysis part	Pesticide	Amount of pesticide solution drenched (mL)				
		50	100	300	500	1,000
Clove	Diphenylamine	0.04	0.04	0.09	0.09	0.28
	Dimethoate	0.14	0.16	0.22	0.30	0.78
	Tebuconazole	0.03	0.04	0.06	0.08	0.20
Flower bulb	Diphenylamine	0.25	0.24	0.29	0.29	1.52
	Dimethoate	0.18	0.31	0.41	0.37	1.53
	Tebuconazole	0.07	0.10	0.13	0.12	0.33
Endodermis	Diphenylamine	0.15	0.27	0.24	0.29	0.61
	Dimethoate	0.91	0.99	1.27	1.85	2.85
	Tebuconazole	0.22	0.26	0.32	0.44	0.68
Leaf (Exodermis)	Diphenylamine	24.0	22.5	30.1	37.3	59.4
	Dimethoate	3.4	4.1	3.5	4.6	10.0
	Tebuconazole	3.8	3.7	4.5	6.9	19.1

안전하였다.

농약처리방법별 잔류량은 농약 사용량에 따른 차이는 적었으나, 처리방법 중 침지처리의 경우 경엽이나 관주 처리보다 많이 검출되었다.

의성 마늘의 저장기간 중 농약 잔류량 변화는 그림 2와 같이 diphenylamine을 기준량과 배량 경엽처리 하였을 경우 각각 0.052와 0.073 mg/kg 이하로 검출되었고, 관주처리의 경우 기준량과 배량에서 각각 0.084와 0.037 mg/kg 이하로 잔류하였으며, 침지처리의 경우 기준량과 배량에서 각각 0.013과 0.095 mg/kg 이하로 검출되었다. 하지만 모든 처리구에서 저장 1개월째부터 잔류량은 기준량 처리구의 6개월 저장 시료를 제외하고는 대부분 검출한계 전후로 검출되었다. Tebuconazole의 잔류량은 경엽과 관주처리에서 살포 약량과 무관하게 저장 2~3개월 이후부터는 대부분 0.1 mg/kg 이하로 검출되어 잔류허용기준(MRL) 0.1 mg/kg 미만이었으나 침지처리구에서는 2~3개월 이후부터는 대부분 0.45 mg/kg이하로 검출되어 잔류허용기준(MRL) 0.1 mg/kg을 초과하였다. Prochloraz 잔류량은 경엽처리를 하였을 경우 기준량과 배량에서 각각 0.23, 0.48 mg/kg이하로 검출되었으며 저장 2개월 부터는

0.1 mg/kg 이하로 분석되었다. 관주처리를 하였을 경우에는 기준량 처리구에서 0.47 mg/kg 이하였으며 저장 2개월부터는 0.1 mg/kg 이하로 검출되었으나, 저장 3개월까지 0.17~0.57 mg/kg으로 검출되었다. 그리고 침지 처리를 하였을 경우에는 0.1 mg/kg 내외로 검출되어 다른 처리와 다른 경향을 보이고 있다. Dimethoate를 처리한 마늘의 잔류량은 모든 처리구에서 저장기간 동안 MRL인 1.0 mg/kg 이하로 검출되어 안전하였다.

농약처리방법별 잔류량은 tebuconazole의 경우 침지처리에서 기준량과 배량에서 잔류량이 차이를 보였으나 다른 처리구에서는 비슷하였다. 처리방법 중 침지처리의 경우 prochloraz 처리구를 제외하고는 경엽이나 관주 처리보다 많이 검출되었다.

남도 마늘의 저장기간 중 농약 잔류량 변화는 그림 3과 같다. Diphenylamine를 경엽처리 하였을 경우 기준량과 배량에서 각각 0.051, 0.231 mg/kg이하로 검출되었고, 관주처리의 경우 기준량과 배량에서 각각 0.055, 0.015 mg/kg이하로 나타났으나, 경시적 잔류량 변화는 저장 1개월째부터 검출한계 미만으로 검출되었다. 침지처리의 경우 기준량 처리구에서는 0.009~0.26 mg/kg, 배량처리구에서는 0.004~0.516

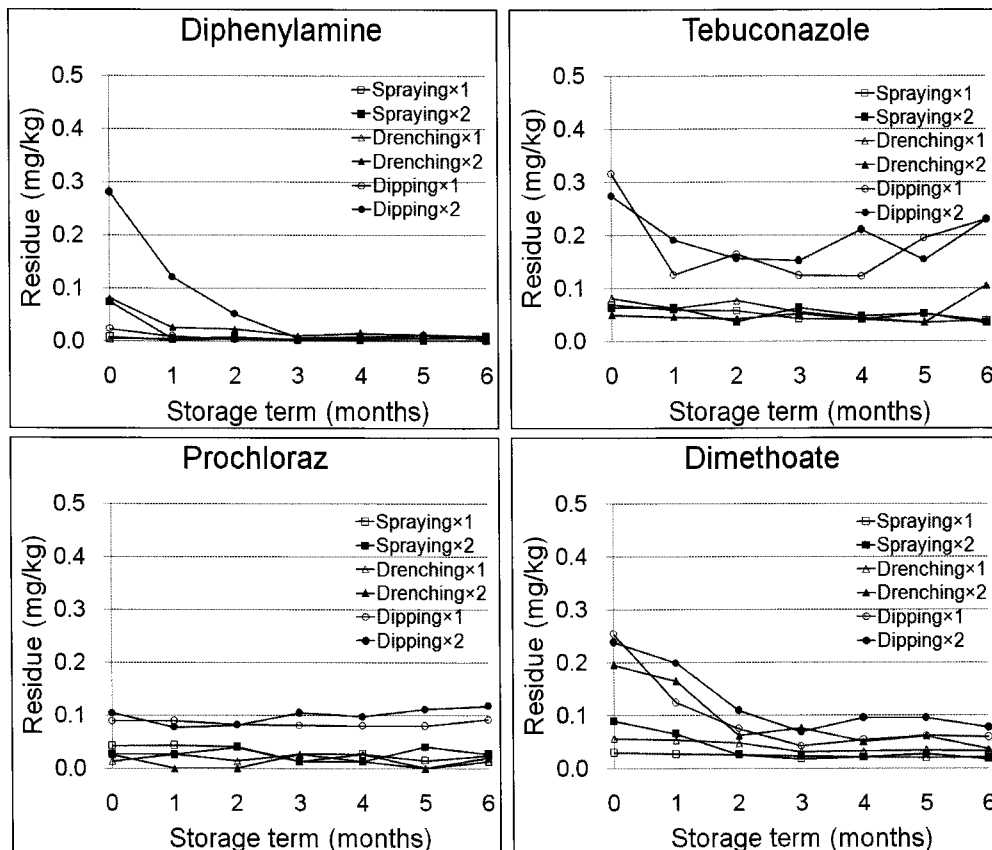


Fig. 1. Changes of pesticide residues during storage after treatment of each pesticide on Danyang garlic.

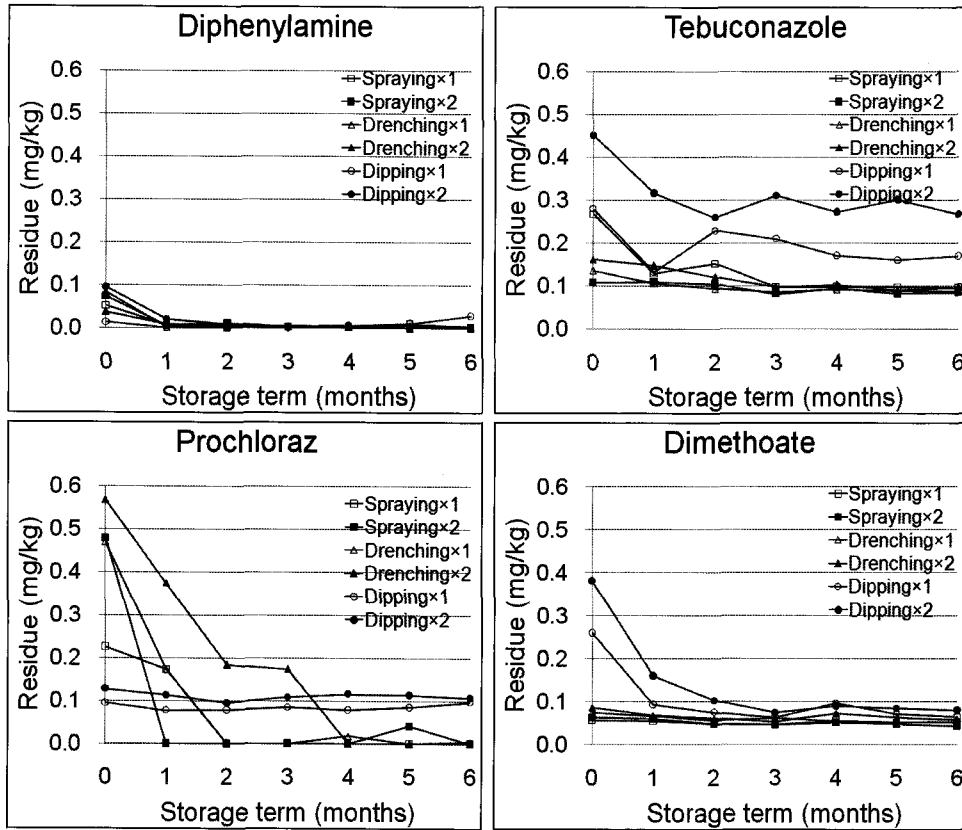


Fig. 2. Changes of pesticide residues during storage after treatment of each pesticide on Uiseong garlic.

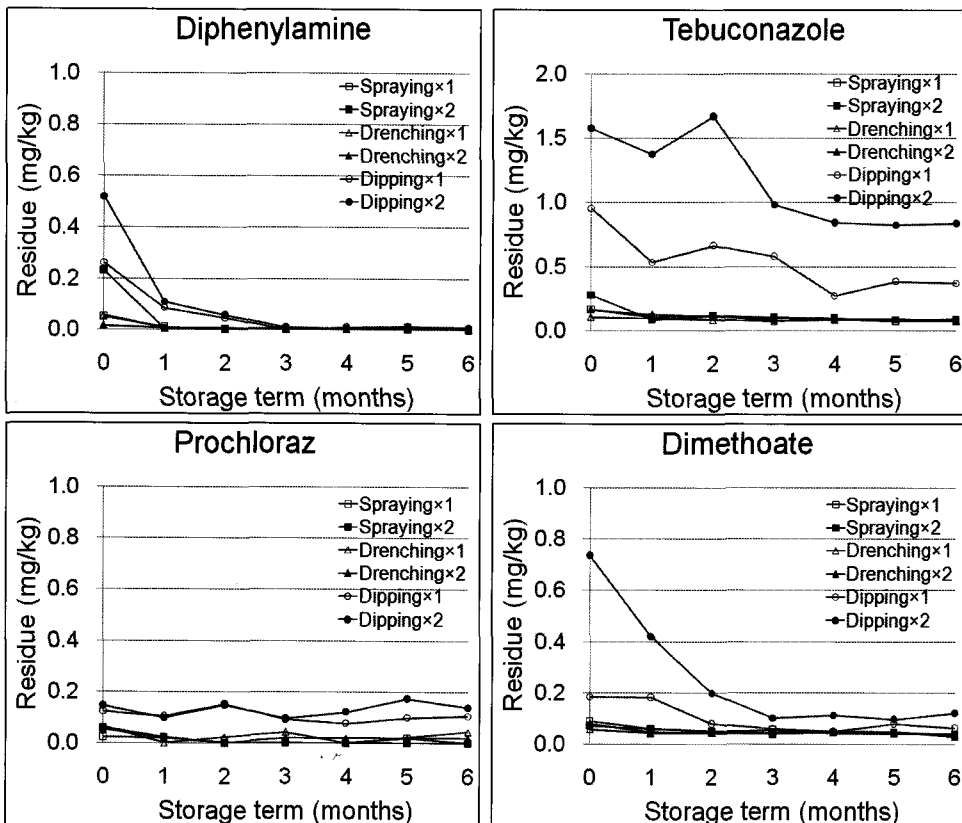


Fig. 3. Changes of pesticide residues during storage after treatment of each pesticide on Namdo garlic.

>> 인 / 용 / 문 / 헌

mg/kg으로 검출되었다. Tebuconazole의 잔류량은 경엽처리의 경우 기준량과 배량 각각 0.16, 0.28 mg/kg이하로 검출되었으며 관주처리의 경우 기준량과 배량 각각 0.10, 0.16 mg/kg 이하로 검출되었으나 저장 2~3개월 이후부터는 대부분 0.1 mg/kg 이하로 검출되어 잔류허용기준(MRL) 0.1 mg/kg 미만으로 나타났다. 침지 처리구에서는 저장기간 동안 0.27~1.58 mg/kg으로 모두 MRL을 초과하였다. Prochloraz 잔류량은 경엽 및 관주 처리구에서는 0.1 mg/kg이하로 검출되었다. 침지처리를 하였을 경우에는 0.09~0.17 mg/kg 내외로 검출되었다. Dimethoate를 처리한 마늘의 잔류량은 모든 처리구에서 저장기간 동안 MRL인 1.0 mg/kg 이하로 검출되어 안전하였다.

처리별 농약 잔류양상은 침지처리가 경엽 및 관주 처리보다 잔류량이 많이 검출되는 경향을 보였으며, 경시적 잔류량 변화양상은 마늘 수확 전에 농약을 살포한 경엽 및 관주 처리의 경우 조사시기별 잔류량 차이는 비슷한 경향을 보여주고 있다. 하지만 농약에 침지 처리한 경우 처리 직후 잔류량은 높았으나 경시적으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 처리방법에 따른 잔류양상의 차이를 보여주는 것으로 경엽이나 관주 처리의 경우 농약이 침투이행되어 조직내에 소량 잔류되는 것으로 생각되어지며, 침지를 할 경우에는 대부분의 잔류농약이 외부에 물리적으로 부착되어 존재하는 것으로 생각되어진다.

마늘 저장중 부패병을 방제하기 위하여 침지, 경엽 및 관주 처리하였을 경우 경시적인 농약 잔류량에 대한 안전성평가 결과, dimethoate는 잔류허용기준인 1 mg/kg 미만으로 안전하였으나, tebuconazole의 잔류량은 대부분 잔류허용기준인 0.1 mg/kg을 초과하여 사용에 부적합하였다. Diphenylamine는 모든 처리구에서 0.6 mg/kg 미만으로 검출되었으며 잔류허용기준은 사과와 배에 5 mg/kg으로 설정되었으나 국내에서는 이직까지 농약으로는 등록되지 않았다. 그리고 prochloraz는 0.6 mg/kg 미만으로 검출되었으나 잔류허용기준은 현재 설정되어 있지 않았다.

마늘 부패병은 저장기가 동안 발생하여 마늘의 이용율을 저하시키는 주된 원인으로 우수한 방제농약의 개발이 필요하며 이번에 시험한 diphenylamine과 prochloraz은 안전성평가 등의 추가연구를 통하여 사용 여부 검토가 필요할 것으로 판단된다.

De Paoli M, Taccheo Barbina M, Damiano V, Fabbro D, Bruno R.(1997) Simplified determination of combined residues of prochloraz and its metabolites in vegetable, fruit and wheat samples by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 765(1):127~131.

Hwang, J. M. (1988) Effects of temperature and humidity conditions before and after planting on bulb dormancy and development in garlic (*Allium sativum* L.). Seoul National University.

Karamfilov V.K., T.W. Filemanb, K.M. Evansb, R.F.C. Mantourab (1996) Determination of dimethoate and fenitrothion in estuarine samples by C- 18 solid-phase extraction and high-resolution gas-chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Analytica Chimica Acta* 335:51~61

Park Y. M., J. M. Hwang and H. T. Ha (2000) Storability of garlic bulbs as influenced by postharvest clipping treatments and storage temperature. *J. Kor Soc. Hort. Sci.* 41(4):315~318.

Rastrelli L., K. Totaro, F. D. Simone, (2002) Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography. *Food Chemistry* 79:303~305.

Saad B., N. H. Haniff, M. I. Saleh, N. H. Hashim, A. Abu, N. Ali, (2004) Determination of ortho-phenylphenol, diphenyl and diphenylamine in apples and oranges using HPLC with fluorescence detection. *Food Chemistry* 84:313~317.

김용기, 이상범, 이상엽, 심홍식, 최인후 (2003) 마늘 저장병 방제를 위한 경종적, 화학적 접근, *농약과학회지* 7(2):139~148.

김종훈, 김진주, 정진홍, 이호준, 김재능 (2002) 마늘의 줄기 및 뿌리절단에 따른 저장 중 품질변화. *한국식품저장유통학회지* 9(4):362~368.

고하영 (1983) 마늘 장기저장방법. 전북대학교 석사학위논문.

박용문, 황재분, 이병일 (1992) 종구의 저장온도가 마늘의 수확중 품질과 파종후 생육에 미치는 영향. *한국원예과학회지* 33(2):103~110.

베로나, 윤상돈, 안을균, 목일진, 임재일 (2002) 마늘 종구의 저장 온도에 따른 생육 및 구비재의 품종간 차이. *원예과학기술지* 20(2):95~99.

유오중, 이용훈, 진용덕, 김진배, 황세구, 한상현, 김장억 (2007) 마늘 저장 중 마름썩음병과 푸른곰팡이병 억제를 위한 농약의 살균활성, *농약과학회지* 11(4):59~66

식품의 농약 잔류허용기준, 2007, pp.69~84.

마늘 저장 중 부패병 방제를 위하여 처리한 농약의 경시적 농약 잔류량 평가

유오종* · 진용덕¹ · 황세구² · 이용훈³ · 임양빈 · 김진배¹ · 권오경¹ · 경기성⁴ · 김장익^{5*}

농촌진흥청 연구정책국, ¹농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부, ²충북농업기술원 단양마늘시험장,
³전북대학교 생명공학부, ⁴충북대학교 응용생명환경학부, ⁵경북대학교 응용생물화학전공

요 약 마늘 저장 중 발생하는 부패병을 방제하기 위하여 처리한 농약의 안전성을 평가하고자 침지와 경엽살포 및 관주처리 방법으로 농약을 처리한 후 경시적으로 마늘 중 잔류농약을 분석하였다. 부패병 방제를 위하여 시험농약인 diphenylamine, prochloraz, tebuconazole 및 dimethoate를 침지, 경엽살포 및 관주 처리한 후 6개월까지 저장하면서 매월 1회 잔류분석을 수행하였다. 잔류시험 결과 침지는 10분 동안 수행하는 것이 적합하였고, 관주처리에서는 주당 50 mL를 처리하는 것이 적합하였다. 단양재래종, 의성재래종 및 남도종을 6개월 동안 저장하면서 경시적 농약잔류량을 분석한 결과 단양재래종 마늘 중 잔류량은 diphenylamine이 0.008~0.28 mg/kg, tebuconazole이 0.03~0.32 mg/kg, prochloraz가 0.02~0.12 mg/kg 그리고 dimethoate가 0.02~0.25 mg/kg이었다. 의성재래종 마늘 중 잔류량은 diphenylamine이 0.008~0.09 mg/kg, tebuconazole이 0.08~0.45 mg/kg, prochloraz가 0.02~0.57 mg/kg 그리고 dimethoate가 0.04~0.38 mg/kg이었다. 또한 남도종 마늘 중 잔류량은 diphenylamine이 0.008~0.52 mg/kg, tebuconazole이 0.07~1.67 mg/kg, prochloraz가 0.02~0.17 mg/kg 그리고 dimethoate가 0.03~0.73 mg/kg이었다. 검출된 농약 중 tebuconazole은 잔류허용기준(MRL)인 0.1 mg/kg을 초과하였으나, dimethoate의 경우 모든 시료에서 MRL인 1.0 mg/kg 미만으로 검출되었으며, diphenylamine과 prochloraz는 MRL이 설정되지 않아 추가적인 안전성 평가가 필요하였다.

색인어 마늘, 잔류허용기준, 디페닐아민, 프로클로라즈, 테부코나졸, 디메토에이트, 경엽, 관주, 침지