농약과학회지 (Korean J. Pestic. Sci.)
Vol. 23, No. 2, pp. 61-69 (2019)
Open Access https://doi.org/10.7585/kjps.2019.23.2.61
ORIGINAL ARTICLES

Online ISSN 2287-2051
Print ISSN 1226-6183

소면적 재배작물 어수리(*Heracleum moellendorffii* L.)의 Etofenprox, Pyrifluquinazon, Spirotetramat 및 Sulfoxaflor에 대한 잔류특성 연구

안재민[1]* · 신수정[2] · 김민기[3] · 황향란[1] · 장순영[1] · 김인숙[1] · 권미정[1] · 박대한[1] · 이광희[1]
[1]국립농산물품질관리원 경북지원, [2]국립농산물품질관리원 시험연구소, [3]경상북도농업기술원 농업환경연구과

Residual Characteristics of Etofenprox, Pyrifluquinazon, Spirotetramat and Sulfoxaflor in Cow Parsnip (*Heracleum moellendorffii* L.) of Minor Crop

Jae Min An[1]*, Su Jung Shin[2], Min Gi Kim[3], Hyang Ran Hwang[1], Soon Young Chang[1], In Sook Kim[1], Mi Jung Kwon[1], Dae Han Park[1] and Gwang Hee Lee[1]

[1]Gyeongbuk Provincial Office, National Agriculture Products Quality Management Service, Daegu 41423, Korea

[2]Experiment & Research Institute, National Agriculture Products Quality Management Service, Gimcheon 39660, Korea

[3]Agricultural Environment Research Department, Gyeongsangbuk-do Agricultural Research & Extension Services, Daegu 41404, Korea

(Received on April 10, 2019. Revised on May 13, 2019. Accepted on May 14, 2019)

Abstract The present study was carried out to investigate dissipation characteristics and half-lives of four insecticides (etofenprox, pyrifluquinazon, spirotetramat and sulfoxaflor) in cow parsnip (*Heracleum moellendorffii* L.), which is one of minor crops. The insecticides were applied to cow parsnip at two different treatment levels: dose recommended as a safe use guideline and its doubled dose. Cow parsnip samples for residue analysis were harvested eight times 0, 1, 2, 3, 5, 8, 10, and 14 days after the insecticide application. Extraction and purification processes of insecticide residues in samples were based on a QuEChERs method, and their quantitative analysis was done using LC-MS/MS. Recoveries of tested insecticides in cow parsnip ranged from 84.9 to 110.6%, with limits of quantification of 0.01 mg/kg and coefficients of variation of < 5%. Based on first-order kinetics, dissipation half-lives of etofenprox, pyrifluquinazon, spirotetramat, and sulfoxaflor in cow parsnip were 2.7, 1.8, 3.0, and 2.4 days, respectively. Dissipation constants obtained in this study may be utilized in future studies for setting the pre-harvest residue limits that can ensure the safety of post-harvest cow parsnip from insecticide residues.

Key words Biological half-lives, Cow parsnip, Insecticide, Minor crop

서 론

최근 소득증대에 따른 식생활 수준의 향상과 더불어 소비자들의 먹거리 선택 기준이 날로 까다로워지면서 식품 중 잔존하는 잔류농약, 중금속, 병원성미생물 등의 유해물질에 대한 안전성의 관심도 또한 높아지고 있다. 이러한 유해물질 중에서도 부적절하게 사용될 경우 생산자와 소비자 모두에 건강상 위해를 초래할 수 있는 잔류농약에 대한 안전성을 최우선적으로 고려하고 있다(Hwang et al., 2012). 이에 정부에서는 국내산 및 수입산 농산물 중 잔류하는 농약에 대한 안전성 확보를 위하여 2011년에 농약 허용물질목록관리제도(Positive List System, PLS) 도입 계획을 발표하였으며, 2017년에 견과종실류 및 열대과일류에 대하여 부분적 시행 후 2019년부터는 모든 농산물에 대하여 PLS 기준을 적용하고 있다(MFDS, 2015). 국립농산물품질관리원에서는

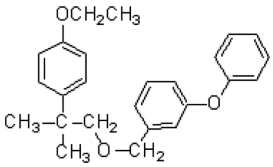
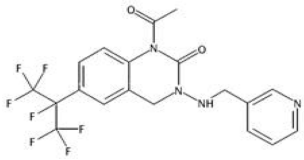
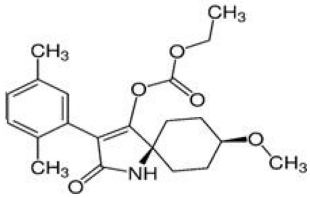
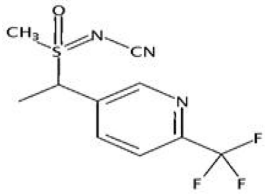
*Corresponding author
E-mail: ahjm@korea.kr

생산단계 농산물 안전성 강화를 위하여 출하 10일전부터 잔류농약 검사를 통하여 잔류허용기준을 초과하는 부적합 농산물이 유통되지 않도록 출하연기, 폐기 등을 통하여 사전에 차단하고 있다. 또한, 농약을 안전하게 사용하기 위하여 농촌진흥청에서는 농약등록 시 수확 전 최종살포일, 살포횟수, 살포량 등의 안전사용기준(Pre-Harvest Interval, PHI)을 설정하여 출하되는 농산물이 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)이 초과되지 않도록 하고 있다(Kim et al., 2013). 이뿐만 아니라, 식품의약품안전처에서는 농산물에 대한 잔류허용기준과 재배 시 사용되는 농약의 잔류감소양상 및 생물학적 반감기에 근거한 회귀식을 산출하고, 출하 전부터 생산단계 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)을 설정하여 소비자가 안심하고 먹을 수 있는 농산물의 생산에 기여하고 있다(Lee et al., 2013). 약제가 살포된 후 작물체에 부착되는 농약의 초기량 및 재배기간 동안 감소되는 잔류농약의 반감기 산출은 최종적으로 생산된 농산물의 안전성을 예측하는데 상당히 중요한 요인으로 판단된다. 일반적으로 작물체의 농약 잔류양상은 first order kinetics model을 적용하여 해석하고 있는데(Hwang et al., 2014), 이 모델식을 이용하여 재배기간에 걸쳐 농약의 잔류량을 예측할 수 있다면 안전한 농산물의 생산에 도움이 될 것으로 생각된다.

최근들어 농업인들 사이에서는 신선 채소류를 고소득 작물로 선호하는 경향이 있어 다양한 채소(엽채류 및 엽경채류)에 대한 재배면적이 늘어나고 있는 실정이다(AGRIX, MAFRA, 2018). 채소류 작물은 대부분 소면적 재배작물로서 사용가능한 농약이 타작물군에 비해 상대적으로 부족하여 안전사용기준 미설정 등의 문제점이 있을 수 있으며, 특히 신선 채소류는 별도의 조리과정 없이 즉석으로 섭취하는 경우가 많아 잔류농약의 안전성 확보가 시급하다고 본다(Son et al., 2013; Ahn et al., 2014).

본 연구의 공시작물인 어수리(*Heracleum moellendoriffii* L.)는 산형화목 미나리과에 속하는 다년생초로서 경북 영양, 포항, 경주 등에서 주로 재배되고 있는 대표적인 산나물이며, 어린순은 나물로 많이 섭취하고 뿌리에서 추출한 기름은 항바이러스 효과가 있는 것으로 알려져 있다(Park et al., 2010). 현재 어수리는 사용가능한 농약의 부족으로 유사작

Table 1. Physico-chemical properties of etofenprox, pyrifluquinazon, spirotetramat, and sulfoxaflor

Pesticides	Etofenprox	Pyrifluquinazon
Structure		
IUPAC name	2-(4-ethoxyphenyl)-2-methylpropryl 3-phenoxybenzyl ether	1-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-3[(3-pyridyl-methyl)amino]-6-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluoro-methyl)ethyl]quinazolin-2-one
Vapor pressure	8.13×10^{-4} mPa (25°C)	51 mPa (20°C)
$LogP_{ow}$	6.9 (20°C)	2.1
Solubility	In water 22.5 μg/L. In hexane 667, heptane 621, xylene 856, toluene 862, dichloromethane 927, acetone 877, methanol 49, ethanol 98, ethyl acetate 837 (all in g/L, 20°C).	In water 386.4 mg/L (25°C)
Pesticides	**Spirotetramat**	**Sulfoxaflor**
Structure		
IUPAC name	cis-4-(thoxycarconyloxy)-8-methoxy-3-(2,5-xylyl)-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-2-one	[methyl(oxo){1-[6-(trifluoromethyl)-3-pyridyl]ethyl}-λ6-sulfanylidene]cyanamide
Vapor pressure	5.6×10^{-6} mPa (20°C)	5.6×10^{-6} mPa (20°C)
$LogP_{ow}$	2.51 (pH 7, pH 4), 2.50 (pH 9)	0.802 (pH 7)
Solubility	In water 29.9 mg/L. In hexane 0.055, dichloromethane > 600, Toluene 60, Acetone 100, Ethyl acetate 67, Ethanol 44 (all in g/L, 20°C).	In water 809 mg/L. In heptane 0.242 mg/L, xylene 0.743, 1,2-dichloroethane 96.6, methanol 93.1, acetone 2.17, ethyl acetate 95.2, octanol 1.66 (all in g/L, 20°C).

물(소분류)에 등록된 농약을 잠정적으로 사용하고 있어, 수확 후 출하 및 유통단계에서 잔류농약 부적합 발생 개연성이 높다고 볼 수 있다. 따라서 어수리에 사용가능한 농약의 종류를 늘리기 위한 농약안전사용기준 및 잔류허용기준 설정 연구가 요구된다(Kang et al., 2015; Park et al., 2015). 본 연구에서는 최근에 어수리 중 검출빈도가 높았던 살충제(etofenprox, pyrifluquinazon, spirotetramat 및 sulfoxaflor)에 대하여(NAQS, 2017), 일자별 잔류특성을 조사하고 감소상수 및 생물학적 반감기를 산출함으로써 농약 잔류허용기준 설정을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

시험약제 및 시약

포장시험에 사용된 농약의 품명은 에토펜프록스 20% 캡슐현탁제(상표명: 쾌속탄, ㈜경농), 피리플루퀴나존 6.5% 액상수화제(상표명: 팡파레에스, ㈜경농), 스피로테트라맷 22% 액상수화제(상표명: 모벤토, ㈜바이엘크롭사이언스) 및 설폭사플로르 7% 액상수화제(상표명: 트랜스폼, ㈜팜한농)이었다. 각 농약의 2,000 mg/L 잔류분석용 표준물질은 Dr. Ehrenstorfer, Germany에서 구입하였으며, 시험농약의 화학적 구조 및 물리학적 특성은 Table 1과 같다(MFDS, 2018). 잔류농약 분석을 위해 사용한 acetonitrile, acetone 및 methanol은 Merck (Darmstadt, Germany) 제품의 HPLC grade로 구입하여 사용하였고, ammonium formate와 formic acid (>95% purity)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) 제품을 사용하였다. 시료 전처리 추출 과정에서 사용된 QuEChERS Extract Kit (4 g $MgSO_4$, 1 g NaCl, 1 g Trisodiumcitrate dihydrate, 0.5 g Disodium hydrogencitrate sesquihydrate)는 Agilent (Santa Clara, USA)의 제품을 사용하였다. 증류수는 Milli-Q ultrapure water purification system(Millipore Co., Massachusstts, USA)에 의해 18.2 MΩ·cm 수준으로 정제된 3차 증류수를 사용하였다.

포장시험

본 연구 진행을 위한 작물명은 어수리(품종: 재래종)이며, 시험포장은 경상북도 경주시 강동면에 소재한 노지재배 포장을 임차하여 사용하였고, 2017년 4월 24일부터 2017년 5월 8일까지 14일간 포장시험을 수행하였다. 시험구는 반복처리구를 2 m × 5 m (10 m^2)로 설정하였고, 기준량 처리구와 배량 처리구 각 3반복 및 무처리구 1반복으로 구성하였고, 각 처리구 사이에는 0.5 m의 완충구간을 두었다. 시험약제는 농약사용지침서의 안전사용기준량(2,000배) 및 배량(1,000배)으로 물로 희석하여, 수동식 분무기(RW-10DX, KOSHIN, Japan)를 이용하여 15 psi 압력으로 약제가 작물체 표면에 흘러내릴 정도로 충분히 살포하였다(Table 2). 시료 수거는 약제처리 후 2시간 이후를 0일차로 하여 0, 1, 2, 3, 5, 8, 10 및 14일차에 일자별로 최소 1 kg 이상 수거하였으며, 수거한 시료는 polyethylene 재질의 시료 봉투에 넣은 후 사용한 약제 및 수거 일자를 표시하여 실험실로 운반하였다. 수거한 시료는 단위 개체별 중량을 측정하고 균질화한 다음 –20°C에서 냉동보관 후 분석에 사용하였다.

잔류농약 분석

각 처리구에서 수거한 약 1 kg의 시료(손질된 가식 부위)를 분쇄기(Robot-Coupe, France)로 충분히 균질화한 후, 10 g을 정확히 칭량하여 50 mL polypropylene 원심분리관에 넣고 acetonitrile 10 mL를 가하여 진탕기(MiniG 1600, SPEX, USA)를 이용하여 150 rpm으로 1분간 진탕 추출하였다. 다음으로 원심분리관에 QuEChERS Extract Kit를 넣고 1분간 강하게 흔들어 혼합한 후, 3,000 rpm에서 5분간 원심분리하여 상등액(Acetonitrile 층)을 일정량 취하여 0.2 μm syringe filter로 여과하여 시험용액으로 사용하였다. 시료의 정량분석은 '농산물 등의 유해물질 분석법(식품의약품안전처고시 제2016-148호, 2016.12.26.)'에 근거하여 액체크로마토그래피-질량분석기(Liquid chromatography-tandem mass spectrometry; LC-MS/MS)를 이용한 매질보정 검량법(Matrix matched calibration)에 따라 분석하였다(MFDS, 2016). LC-MS/MS는 UPLC (Nanospace SI-2, Shiseido, Japan)와 질량분석기(Shimadzu 8050, Japan)로 구성되었으며, 사용된 column은 Capcell Core C_{18} (150 × 2.1 mm, 2.7 μm, Shiseido, Japan)이었다. 이때 LC-MS/MS의 분석조건은 Table 3과 같

Table 2. Guidelines for the safe use of etofenprox, pyrifluquinazon, spirotetramat, and sulfoxaflor

Pesticides	Formulation	A.I.[a] (%)	Safe use guideline		
			PHI[b] (day)	MNA[c] (time)	Dilution
Etofenprox	CS[d]	20	21	1	2,000
Pyrifluquinazon	SC[e]	6.5	14	1	2,000
Spirotetramat	SC	22	21	1	2,000
Sulfoxaflor	SC	7	7	1	2,000

Source: KCPA (2019) Guideline of Crop Protection Products
[a]A.I.: Active ingredient, [b]PHI: Pre-harvest interval, [c]MNA: Maximum number of application, [d]CS: Capsule suspension, [e]SC: Suspension concentrate

Table 3. Analytical conditions of LC-MS/MS for 5 pesticides

LC	Condition		
System	Shimadzu 8050, UPLC Nexera X2		
Column	Shiseido CAPCELL CORE C_{18}, 2.1×150 mm, 2.7 μm		
Flow rate	0.3 mL/min		
Injection volumn	10 μL		
Mobile phase	A: 5 mM ammonium formate, 0.1% formic acid in Water		
	B: 5 mM ammonium formate, 0.1% formic acid in Methanol		
Gradient	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	85	15
	1.0	85	15
	1.5	40	60
	10.0	10	90
	12.0	10	90
	12.1	2	98
	16.0	2	98
	16.1	85	15
	20.0	85	15
MS	Condition		
Ionization	Electrospray Inoization (ESI, Positive)		
Interface Temperature	150°C		
DL Temperature	250°C		
Heat block Temperature	400°C		
Interface Voltage	4.0 kV		
Conversion Dynode Voltage	10.0 kV		
Detector Voltage	1.78 kV		

Table 4. Multi Reaction Monitoring (MRM) conditions of 5 pesticides

Pesticides	R.T.[a)] (min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	CE	Q1 Pre Bias (V)	Q3 Pre Bias (V)
Etofenprox	13.63	394.10	177.10	17.0	14.0	17.0
		394.10	134.90	25.0	11.0	24.0
Pyrifluquinazon	6.45	465.10	423.20	21.0	30.0	30.0
		465.10	107.20	31.0	30.0	21.0
Spirotetramat	6.61	374.00	216.00	34.0	10.0	22.0
		374.00	302.10	17.0	18.0	21.0
Spirotetramat-enol	4.49	302.10	216.20	29.0	12.0	21.0
		302.10	270.25	21.0	12.0	12.0
		302.10	117.15	38.0	11.0	11.0
Sulfoxaflor	3.46	278.00	174.15	10.0	18.0	19.0
		278.00	154.05	26.0	18.0	29.0

[a)]R.T.: Retention Time

고, 각 농약별 Multi Reaction Monitoring (MRM) 조건은 Table 4와 같다. Spirotetramat 성분의 정량은 spirotetramat와 대사체 spirotetramat-enol의 합으로 계산하였다.

표준검량선 작성

상기에 기술한 잔류농약 분석법에 따라 미리 전처리된 무처리 시료액을 이용하여, 각 농약의 2,000 mg/L 표준물질을 희석하여 10 mg/L의 working 표준용액을 조제하였다. 이

working 표준용액은 다시 여분의 무처리 시료액에 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0 및 100.0 μg/L가 되도록 희석한 후 각 10 μL를 LC-MS/MS에 주입하여 나타난 chromatogram의 peak 면적을 기준으로 matrix matched 검량선을 작성하였다.

분석법 검증

본 연구에서 사용된 etofenprox, pyrifluquinazon, spirotetramat (spirotetramat와 spirotetramat-enol의 합) 및 sulfoxaflor의 다성분 동시분석법에 대한 정확성 및 정밀성을 검증하기 위하여 회수율 시험을 진행하였다. 무처리구 시료 10 g에 각 농약의 표준용액을 저농도 (2.5 μg/L) 및 고농도 (50 μg/L) 수준이 되도록 정확하게 첨가하고 균일하게 혼합한 다음 1시간 방치 후 상기한 잔류농약 분석법에 따라 3회 반복하여 회수율과 반복구 간의 변이계수(Coefficient of Variation, CV)를 산출하였다. 시험법의 정량한계(Method Limit of Quantification, MLOQ)는 각 농약의 표준용액을 이용하여 기기상의 signal 대 noise 비(S/N)가 10 이상인 최소 검출량을 확인하고 아래식에 따라 산출하였다(식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서 제5판, MFDS, 2017).

$$\underset{(ng)}{\text{최소 검출량}} \times \frac{\text{시험액량}\ (mL)}{\text{기기주입량}\ (\mu L)} \times \frac{\text{희석배수}}{\text{시료량}(g)} = \underset{(mg/kg)}{\text{정량한계}}$$

생물학적 반감기 및 감소상수

시험기간 중 어수리에 살포된 각 농약의 감소상수(k) 및 생물학적 반감기(T)는 초기 농약 잔류농도(C_o)와 일자(t)별 감소된 농약 잔류농도(C_t)를 아래 first order kinetics에 대입하여 나타난 지수감소식을 이용하여 산출하였다(Hwang et al., 2014).

$$C_t = C_o \times e^{-kt}$$

$$\frac{1}{2}C_o = C_o \times e^{-kt}$$

$$T = \frac{\text{in}(0.5)}{-k}$$

생산단계 농약 잔류허용기준(PHRL)

생산단계 농약 잔류허용기준(pre-harvest residue limit, PHRL)은 농산물 수확 시 잔류허용기준이 초과되지 않도록 수확 전 재배과정에서 농약 잔류량을 예측한 값으로, 출하 d일전 농약잔류허용기준(M_d)은 출하일 농약잔류허용기준(M_h)에 감소상수(k)와 출하 전 일자(d)의 지수를 활용하여 산출하였다(Kim et al., 2013).

$$M_d = M_h \times e^{kd}$$

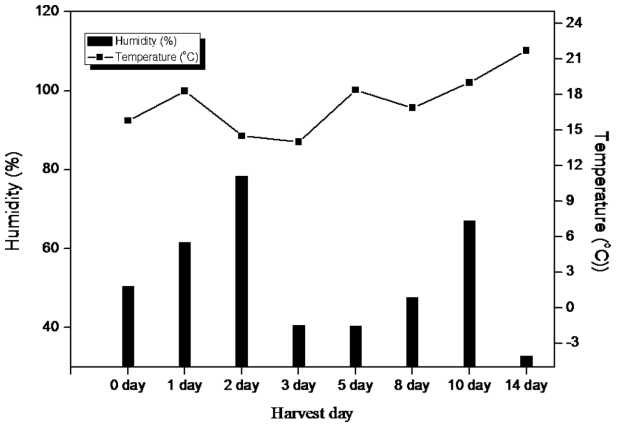


Fig. 1. Changes of temperature and humidity during experimental period.

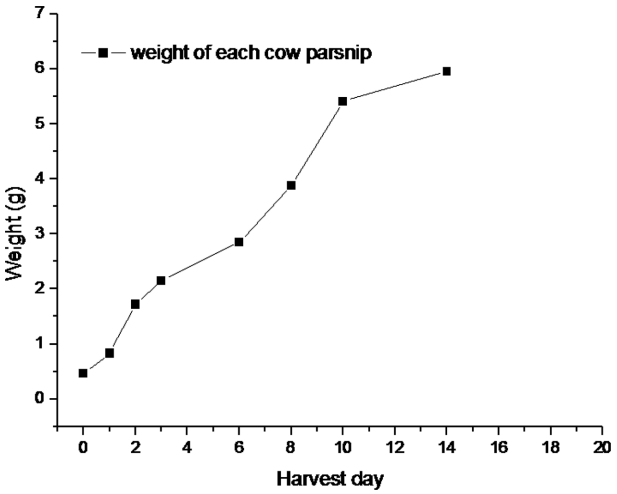


Fig. 2. Changes of Cow Parsnip weight at sample harvest intervals.

결과 및 고찰

시험기간 중 포장주변 기상 및 어수리의 생육변화

기상청의 보고에 근거하면(기상청 날씨누리, 2017), 포장 시험 기간 중 주변 기온 및 습도는 각각 17.3 ± 2.6°C 및 52.3 ± 15.4% 이었고, 약제 살포 2일 후에 0.4 mm의 비가 내렸다(Fig. 1). 일자별로 채취한 어수리 시료의 단위 개체별 무게와 무게측정 수량은 Table 5와 같고, 개체 성장률은 Fig. 2로 나타내었다. 생육상태가 균일한 어수리의 가식부위를 무작위로 채취함으로써 결과의 재현성 및 균일성을 확보하였으며, Table 5 및 Fig. 2와 같이 시료수거 0일차의 잎 1장 무게가 0.46 g, 2일차 1.72 g, 5일차 2.85 g, 7일차 3.88 g, 14일차의 잎 무게가 5.95 g으로 정상적으로 생장하였음을 알 수 있었다.

분석법 검증

LC-MS/MS로 분석된 어수리 중 잔류농약들의 정량한계

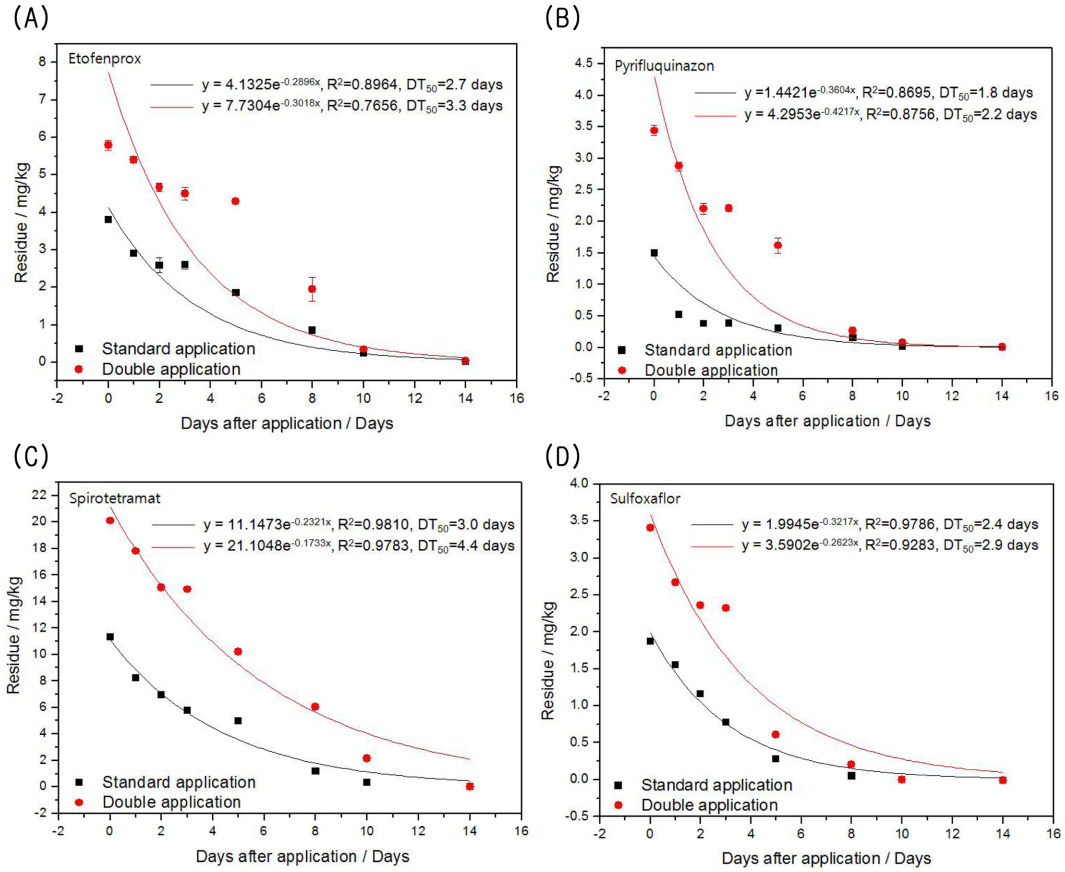


Fig. 3. Dissipation curves and half-lives of etofenprox (A), pyrifluquinazon (B), spirotetramat (C) and sulfoxaflor (D) in Cow Parsnip.

Table 5. Changes of Cow Parsnip weight at sample harvest intervals

	Elapsed days after insecticide application							
	0	1	2	3	5	7	10	14
Weight of all harvested samples (g)	13.8	24.9	51.6	64.5	85.5	116.4	162.3	178.5
Weight of each sample (g)[a)]	0.46	0.83	1.72	2.15	2.85	3.88	5.41	5.95

[a)]Weight of each sample = Weight of all harvested samples / the number of harvested samples

는 모두 0.01 mg/kg이었으며, matrix matched 검량선의 직선성은 모두 0.997 이상의 결정계수(r^2)를 나타내며 양호하였다. 어수리 중 각 농약의 회수율은 etofenprox 84.9-100.2%, pyrifluquinazon 88.6-108.1%, spirotetramat 108.4-110.6%, spirotetramat-enol 86.9-106.1%, sulfoxaflor 94.9-107.6%이었고, 5성분 모두 회수율 시료 반복구 간 5% 이하의 CV값을 나타내었다(Table 6). 이러한 결과는 식품의약품안전처에서 제시하는 회수율 기준 70-120%와 CV 기준 20% 이하를 만족하였다(MFDS, 2017).

일자별 어수리 중 농약 잔류량 변화

Etofenprox는 어수리 중 최초 농도가 3.80 ± 0.04 mg/kg (기준량 처리구), 5.79 ± 0.09 mg/kg (배량 처리구)이었고, 농약살포 5일 후에는 초기 잔류농도의 51% (기준량 처리구), 26% (배량 처리구)가 감소되어 기준량 처리구에서 농약의 소실이 약 2배 더 빨랐다(Table 7). 14일 경과 후 etofenprox 잔류농도는 0.02 ± 0.00 mg/kg (기준량 처리구), 0.03 ± 0.00 mg/kg (배량 처리구)으로 두 처리구 모두에서 상당한 잔류량(약 99.5%) 감소를 보였다. 기준량 및 배량 처리된 pyrifluquinazon의 어수리 중 최초 농도는 각각 1.50 ± 0.03 mg/kg 및 3.43 ± 0.05 mg/kg이었고, 농약살포 5일 후 잔류농도는 각 처리구에서 80% 및 53% 감소했다. 14일 후 잔류농도는 두 처리구 모두 정량한계 미만으로 나타났다. 대사체(spirotetramat-enol) 농도와의 합으로 계산된 spirotetramat의 초기 농도는 11.33 ± 0.06 mg/kg (기준량 처리구), 20.12 ± 0.14 mg/kg (배량 처리구)이었고, 최종 시료 수거일에는 0.05 ± 0.00 mg/kg (기준량 처리구), 0.02 ± 0.00 mg/kg (배량 처리구)으로 두 처리구 모두에서 상당한 잔류량 감소추이를

Table 6. Limit of quantification and recoveries of 5 pesticides in Cow Parsnip

Pesticides	Spiked level (μg/kg)	Recovery(%)				CV[b)] (%)	MLOQ[c)] (mg/kg)
		Replicate			Mean ± SD[a)]		
		1	2	3			
Etofenprox	2.5	87.5	82.5	84.6	84.9 ± 2.5	3.0	0.01
	50	102.1	95.6	102.8	100.2 ± 4.0	4.0	0.01
Pyrifluquinazon	2.5	87.6	90.6	87.6	88.6 ± 1.7	2.0	0.01
	50	110.7	105.3	108.4	108.1 ± 2.7	2.5	0.01
Spirotetramat	2.5	109.1	105.3	110.8	108.4 ± 2.8	2.6	0.01
	50	110.8	110.9	110.1	110.6 ± 0.4	0.4	0.01
Spirotetramat-enol	2.5	89.4	84.6	86.6	86.9 ± 2.4	2.8	0.01
	50	106.8	103.2	108.2	106.1 ± 2.6	2.4	0.01
Sulfoxaflor	2.5	94.2	97.1	93.5	94.9 ± 1.9	2.0	0.01
	50	110.3	105.7	106.7	107.6 ± 2.4	2.2	0.01

[a)]SD: Standard deviation, [b)]CV: Coefficient of variation, [c)]MLOQ: Method Limit of quantification

Table 7. Residual amounts of 4 pesticides in Cow Parsnip after application

Pesticides	Application dose	Residual amounts (mg/kg)[a)]							
		Days after final application (day)							
		0	1	2	3	5	8	10	14
Etofenprox	Recommended	3.80 ± 0.04	2.90 ± 0.08	2.59 ± 0.10	2.59 ± 0.02	1.85 ± 0.13	0.86 ± 0.07	0.25 ± 0.01	0.02 ± 0.00
	Double	5.79 ± 0.09	5.40 ± 0.13	4.66 ± 0.11	4.49 ± 0.17	4.30 ± 0.06	1.94 ± 0.31	0.34 ± 0.05	0.03 ± 0.00
Pyrifluquinazon	Recommended	1.50 ± 0.03	0.53 ± 0.01	0.38 ± 0.02	0.37 ± 0.01	0.30 ± 0.00	0.16 ± 0.02	0.02 ± 0.00	N.D.[b)]
	Double	3.43 ± 0.05	2.86 ± 0.07	2.21 ± 0.08	2.22 ± 0.05	1.62 ± 0.12	0.25 ± 0.01	0.08 ± 0.01	N.D.
Spirotetramat	Recommended	11.33 ± 0.06	8.22 ± 0.06	6.94 ± 0.03	5.76 ± 0.03	4.98 ± 0.13	1.17 ± 0.03	0.34 ± 0.02	0.05 ± 0.00
	Double	20.12 ± 0.14	17.80 ± 0.18	15.07 ± 0.39	14.92 ± 0.58	10.18 ± 0.26	6.03 ± 0.61	2.16 ± 0.14	0.02 ± 0.00
Sulfoxaflor	Recommended	1.88 ± 0.02	1.54 ± 0.02	1.16 ± 0.04	0.78 ± 0.01	0.28 ± 0.02	0.49 ± 0.03	N.D.	N.D.
	Double	3.41 ± 0.03	2.68 ± 0.05	2.36 ± 0.08	2.32 ± 0.06	0.61 ± 0.01	0.20 ± 0.03	N.D.	N.D.

[a)]Mean of triplication with standard deviation
[b)]Not detected

보였다. 마지막으로 sulfoxaflor의 최초 농도는 1.88 ± 0.02 mg/kg (기준량 처리구), 3.41 ± 0.03 mg/kg (배량 처리구)이었고, 10일 후 두 처리구 모두 잔류농도는 정량한계 미만이었다. 작물체에 살포되어 잔존하는 농약성분은 기상환경과 재배조건, 작물체의 생태적 특성, 농약의 물리화학적 특성, 살포 후 수확까지의 경과일수 그리고 작물의 증체 규모 등에 의한 영향을 받게 된다(Choi et al., 2018; Park et al., 2012). 약제 살포시 공시 작물인 어수리의 경우 방사형으로 넓게 전개한 잎의 표면에 상당 부분 농약이 부착되어 초기 잔류량에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다(Hwang et al., 2017). Kim et al. (2012)은 작물체의 표면에 존재하는 융모는 엽면 살포된 농약이 부착할 수 있는 표면적을 증가시켜 융모가 없는 작물보다 최대 5.4배 많은 농약 잔류물을 부착할 수 있다고 보고하였다. 게다가 방사형으로 넓게 뻗어있는 잎의 표면에는 살포된 농약의 상당량이 부착될 수 있다(Hwang et al., 2017). 본 연구의 시험작물인 어수리는 방사형의 넓은 잎에 융모가 있어 농약의 부착에 유리한 형태이지만, 엽채류의 생육 특성을 가져 재배기간이 짧고 생육속도가 빠르기 때문에 농약 살포 후 시간의 경과에 따라 작물의 증체로 인한 농약 잔류농도가 희석될 수 있을 것으로 본다.

생물학적 반감기 및 감소상수

시험기간 중 어수리에 잔류하는 각 농약의 감소 회귀식은 다음과 같다: etofenprox에 대해 $y=4.1325e^{-0.2896x}$ (r^2=0.8964, 기준량 처리구) 및 $y=7.7304e^{-0.3018x}$ (r^2=0.7656, 배량 처리구); pyrifluquinazon에 대해 $y=1.4421e^{-0.3604x}$ (r^2=0.8695, 기준량 처리구), $y=4.2953e^{-0.4217x}$ (r^2=0.8756, 배량 처리구); spirotetramat (spirotetramat-enol과의 합)에 대해 $y=11.1473e^{-0.2321x}$ (r^2=0.9810, 기준량 처리구), $y=21.1048e^{-0.1733x}$ (r^2=0.9783, 배량 처리구); sulfoxaflor에 대해 $y=1.9945e^{-0.3217x}$ (r^2=0.9786, 기준량 처리구), $y=3.5902e^{-0.2623x}$ (r^2=0.9283, 배량 처리구). 얻어진 감소 회귀식의 감소상수 값들을 이용하여 각 농약의 반감기를 산출한 결과, etofenprox는 2.7-3.3일, pyrifluquinazon은 1.8-2.2일, spirotetramat (spirotetramat-enol과의 합)는

Table 8. Pre-harvest residue limits of 4 pesticides in Cow Parsnip

Pesticides	PHRL[a)] (mg/kg)											Dissipation constants[b)] (day^{-1})
	Days prior to harvest (day)											
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	
Etofenprox	271.5	203.3	152.2	113.9	85.26	63.82	47.77	35.76	26.77	20.04	15[c)]	0.2896
Pyrifluquinazon	36.75	25.63	17.87	12.46	8.69	6.06	4.23	2.95	2.06	1.43	1.0[d)]	0.3604
Spirotetramat	28.29	23.79	20.00	16.82	14.14	11.89	10.00	8.41	7.07	5.95	5.0[e)]	0.1733
Sulfoxaflor	68.89	52.99	40.77	31.36	24.12	18.56	14.28	10.98	8.45	6.50	5.0[f)]	0.2623

[a)]PHRL, Pre-harvest residue limit, [b)]Dissipation constant of three times application, [c)]Maximum residue limits of etofenprox, [d)]Maximum residue limits of pyrifluquinazon, [e)]Maximum residue limits of spirotetramat, [f)]Maximum residue limits of sulfoxaflor

3.0-4.4일, sulfoxaflor는 2.4-2.9일로 확인되었다. 전체적으로 안전사용기준으로 살포한 기준량 처리구가 배량 처리구보다 빠른 반감기를 보였는데, 이는 어수리의 증체에 따른 희석 요인보다 시험약제의 대기 중 휘발과 광분해 등 복합적인 요인에 의한 영향을 받은 것으로 판단된다(Kim et al., 2009).

Pre-harvest Residue Limit (PHRL) 산출

본 연구논문을 작성하고 있는 시점에서 어수리에 대한 국내 잔류허용기준을 확인한 결과 etofenprox 15 mg/kg (엽채류), pyrifluquinazon 1.0 mg/kg (어수리), spirotetramat 5.0 mg/kg (엽채류) 및 sulfoxaflor 5.0 (엽채류)으로 pyrifluquinazon을 제외하고는 그룹기준(엽채류)으로 설정되어 있었다(MFDS, 2019). 농약살포 후 성분 및 경과일수에 따른 잔류결과를 살펴보면 etofenprox와 sulfoxaflor의 기준량 및 배량 처리구 모두에서 잔류허용기준 이내로 나타났다. 반면에, pyrifluquinazon과 spirotetramat의 경우 초기 잔류량이 허용기준을 초과하였으나 시간의 경과에 따라 잔류량이 감소하여 출하시점에는 기준량 및 배량 처리구 모두 잔류허용기준 이내로 감소되었다. 각 농약의 기준량 및 배량 처리구의 감소상수 중 낮은 감소상수를 이용하여 산출한 PHRL을 근거로, 출하 10일전 어수리 중 etofenprox의 경우 271.5 mg/kg, pyrifluquinazon 36.75 mg/kg, spirotetramat 28.29 mg/kg, 그리고 sulfoxaflor의 잔류농도가 68.89 mg/kg 이내의 농도로 잔류한다면, 출하시점의 안전성 확보에 문제가 없을 것으로 예상된다(Table 8). 본 연구를 통해 산출된 어수리 중 etofenprox, pyrifluquinazon, spirotetramat 및 sulfoxaflor에 대한 생물학적 반감기 및 감소상수는 생산단계 농산물의 농약잔류허용기준 설정을 위한 기초자료로서 활용가치가 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구가 원활이 진행될 수 있도록 도움을 주신 경상북도농업기술원 농업환경연구과 관계자분들께 감사의 마음을 전합니다.

Literature Cited

Ahn, C. H., Y. H. Kim, H. S. Eom, G. H. Lee and G. H. Ryu (2014) A Study on crop group for pesticide efficacy and crop safety of minor crops. Korean J. Pestic. Sci. 18(4):364-375.

Choi, J. Y., J. Y. Kim, J. Y. Lee and J. H. Her (2018) Study on residual properties of dimethomorph and pyraclostrobin in the amaranthus (*Amaranthus mangostanus* L.). Korean J. Pestic. Sci. 22(3):166-176.

Hwang, E. J., J. E. Park, J. A. Do, H. W. Chung and H. R. Chang (2017) Residual dissipation based on crop commodities classification of boscalid and spinetoram on crown daisy and sweet pepper under green houses. Korean J. Environ. Agri. 36(3):184-192.

Hwang, J. I. and J. E. Kim (2014) Residual patterns of acaricides, etoxazole and flufenoxuron in apples. Korean J. Pestic. Sci. 18(2):61-68.

Hwang, K. W., T. W. Kim, J. H. Yoo, B. S. Park and J. K. Moon (2012) Dissipation pattern of amisulbrom in cucumber under greenhouse condition for establishing pre-harvest residue limit. Korean J. Pestic. Sci. 16(4):288-293.

Kang, N. S., S. C. Kim, Y. J. Kang, D. Y. Kim, J. W. Jang, S. R. Won, J. H. Hyun, D. G. Kim, I. Y. Jeong, G. S. Rhee, Y. M. Shin, D. Y. Joung, S. Y. Kim, J. Y. Park, K. S. Kwon and Y. A. Ji (2015) Monitoring and exposure assessment of pesticide residues in domestic agricultural products. Korean J. Pestic. Sci. 19(1):32-40.

Kim, H. Y., J. I. Hwang, E. H. Lee, Y. H. Jeon, J. H. Kim, J. W. Ahn, H. J. Park, C. K. Chung, S. Y. Kim, S. H. Lee and J. E. Kim (2012) Residue patterns of insecticide flubendiamide by varieties of peaches. Korean J. Environ. Agri. 31(2):152-156.

Kim, K. J., D. S. Kim, S. J. Heo, H. J. Ham and J. H. Her (2013) Establishment of pre-harvest residue limit (PHRL) of emamectin benzoate during cultivation of amaranth. Korean J. Pestic. Sci. 17(2):77-83.

Kim, S. W., E. M. Lee, Y. Lin, H. W. Park, H. R. Lee, M. J. Riu, Y. R. Na, J. E. Noh, Y. S. Keum, H. H. Song and J. H. Kim (2009) Establishment of pre-harvest residue limit (PHRL) of insecticide bifenthrin during cultivation of grape. Korean

J. Pestic. Sci. 13(4):241-248.

Korea Crop Protection Association (2019) Guideline of Crop Protection Products. http://www.koreacpa.org. Accessed 03 February 2019.

Lee, D. Y., Y. J. Kim, M. H. Park, S. H. Lee, S. G. Kim, N. Y. Kang and K. Y. Kang (2013) Establishment of pre-harvest residue limit(PHRL) of fungicides azoxystrobin and difenoconazole on prunus mume fruits. Korean J. Pestic. Sci. 17(4):307-313.

Ministry of Agricultural, Food and Rural Affairs (2018) AgriX (농림사업정보시스템). http://uni.agrix.go.kr. Accessed 10 December 2018.

Ministry of Food and Drug Safety (2015) Guideline on the standard procedure for preparing test methods such as food. http://www.mfds.go.kr. Accessed 10 December 2018.

Ministry of Food and Drug Safety (2016) Notification No. 2016-148 of MFDS, 2016.12.26., Partial Amendment. http://www.law.go.kr. Accessed 21 April 2017.

Ministry of Food and Drug Safety (2018) Pesticides and Veterinary Drugs Information. http://www.foodsafetykorea.go.kr. Accessed 10 December 2018.

Ministry of Food and Drug Safety (2017) 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서(제5판). http://www.mfds.go.kr. Accessed 21 April 2017.

Ministry of Food and Drug Safety (2019) Pesticide MRLs in Food. http://www.mfds.go.kr. Accessed 03 February 2019.

National Agricultural Products Quality Management Service (2014, 2015, 2016, and 2017) National agricultural products quality management statistics annual report.

Park, D. W., A. G. Kim, T. S. Kim, Y. S. Yang, G. G. Kim, G. S. Chang, D. R. Ha, E. S. Kim and B. S. Cho (2015) Monitoring and safety assessment of pesticide residues on agricultural products sold via online websites. Korean J. Pestic. Sci. 19(1):22-31.

Park, H. J., Agung, N., B. R. Jung, Y. H. Won, Y. J. Jung, W. B. Kim and J. S. Choi (2010) Isolation and quantitative analysis of flavonoids with peroxynitrite scavenging effect from the young leaves of *Heracleum moellendorffii*. Korean J. Plant Res. 23(5):393-398.

Park, H. R., S. J. Heo, Thapa, S. P., I. H. Yu, J. M. Cho and J. H. Her (2012) Residual analysis and risk assessment of acetamiprid 5% SL in the amaranthus (*Amaranthus mangostanus* L.). Korean J. Environ. Agri. 24(2):55-61.

Rural Development Administration (2017) Pesticide information service, Pesticide registration Status Inquiry. http://pis.rda.go.kr. Accessed 03 February 2019.

Son, K. A., G. J. Im, S. M. Hong, C. S. Kim, G. H. Gil, Y. D. Jin, J. B. Kim, Y. B. Ihm, H. S. Ko and J. E. Kim (2013) The extrapolations to reduce the need for pesticide residues trials on continuous harvesting leafy vegetables. Korean J. Pestic. Sci. 17(4):293-301.

소면적 재배작물 어수리(*Heracleum moellendorffii* L.)의 Etofenprox, Pyrifluquinazon, Spirotetramat 및 Sulfoxaflor에 대한 잔류특성 연구

안재민[1]* · 신수정[2] · 김민기[3] · 황향란[1] · 장순영[1] · 김인숙[1] · 권미정[1] · 박대한[1] · 이광희[1]

[1]국립농산물품질관리원 경북지원, [2]국립농산물품질관리원 시험연구소, [3]경상북도농업기술원 농업환경연구과

요 약 본 연구에서는 재배면적이 적어 선택 가능한 농약의 부족으로 부적합 발생 개연성이 높은 어수리 중 검출빈도가 높았던 살충제(etofenprox, pyrifluquinazon, spirotetramat 및 sulfoxaflor)에 대하여, 농약 안전사용기준량 및 배량으로 약제를 살포한 후 일자별 잔류량을 확인하는 포장시험을 통해 감소상수 및 생물학적 반감기를 산출하였다. 포장시험은 공시약제 4성분을 농약사용지침서의 안전사용기준량과 배량으로 각 시험구에 3반복 처리하였고, 약제살포 후 2시간 경과를 0일차로 하여 0, 1, 2, 3, 5, 8, 10 및 14일차에 시료를 수거하여 잔류량을 LC-MS/MS로 분석하였다. 정량한계는 모두 0.01 mg/kg이었고 matrix matched 검량선의 직선성은 모두 0.997 이상의 결정계수(r^2)를 나타냈다. 회수율은 etofenprox 84.9-100.2%, pyrifluquinazon 88.6-108.1%, spirotetramat 108.4-110.6%, spirotetramat-enol 86.9-106.1%, sulfoxaflor 94.9-107.6%이었고, 분석성분 모두 5% 이하의 CV값을 나타내었다. 일자별 어수리 중 농약 잔류량은 etofenprox의 경우 농약살포 5일 후 초기 잔류량의 51% (기준량 처리구), 26% (배량 처리구)가 감소되었고, pyrifluquinazon은 80% (기준량 처리구), 53% (배량 처리구), 대사체(spirotetramat-enol) 농도와의 합으로 계산된 spirotetramat는 두 처리구 모두 최종 시료수거일에 상당한 잔류량 감소추이를 보였으며, sulfoxaflor는 10일 후에는 처리구 모두 정량한계 미만으로 검출되었다. first order kinetics을 활용하여 얻어진 감소 회귀식의 감소상수값들을 이용하여 각 농약의 반감기를 산출한 결과, etofenprox는 2.7-3.3일, pyrifluquinazon은 1.8-2.2일, spirotetramat는 3.0-4.4일, sulfoxaflor는 2.4-2.9일로 확인되었다.

색인어 생물학적 반감기, 어수리, 살충제, 소면적 재배작물