

애호박 증 살충제 buprofezin 및 pyridaben의 생산단계 잔류허용기준 설정

황규원 · 김현진 · 선정훈 · 정경수 · 이태현 · 문준관*

한경대학교 식물생명환경과학과

Establishment of Pre-Harvest Residue Limit (PHRL) of Buprofezin and Pyridaben in Squash

Kyu-Won Hwang, Hyun Jin Kim, Jung-Hun Sun, Kyoung Su Jeong, Tae Hyun Lee and Joon-Kwan Moon*

Department of Plant Life and Environmental Sciences, Hankyong National University, Anseong, Gyeonggi, Republic of Korea, 17579

(Received on July 24, 2019. Revised on August 27, 2019. Accepted on September 4, 2019)

Abstract The dissipation and residue patterns of buprofezin and pyridaben in squash grown under greenhouse condition were investigated to establish pre-harvest residue limits (PHRL) and calculate the biological half-lives. The pesticides were treated at standard application rate under two different field Buyeo and Pyeongtaek. Squash were randomly collected from the both areas at 0, 1, 2, 3, 5, 7 and 10 days after treatment. Samples were analyzed by HPLC-UVD and the method limit of quantitation were found to be 0.01 mg/kg. At the fortification levels of 0.01 and 0.1 mg/kg, recoveries ranged 91.1-111.6% for buprofezin and 81.3-114.1% for pyridaben. The biological half-lives of buprofezin were 4.7 days at field 1 and 4.1 days at field 2, respectively. The biological half-lives of pyridaben were 3.9 days at field 1 and 2.7 days at field 2, respectively. According to this study, if pesticide residue is 1.55 mg/kg for buprofezin and 2.16 mg/kg for pyridaben at 10 days before harvesting, pesticide residue will appear under MRL at harvest.

Key words buprofezin, pyridaben, squash, pre-harvest residue limit, biological half-life

서 론

농약은 병해충 및 잡초로부터 농작물을 보호하고 생산성 증대 및 고품질 농산물을 생산하기 위한 필수 자재이다 (Kim et al., 2013). 국민의 생활수준 향상으로 삶이 여유로워짐에 따라 건강에 대한 관심이 증대되고 있으며 소비자들은 농산물에 대한 잔류 농약의 안전성을 우선적으로 고려하고 있다(Kang et al., 2019). 소비자에게 안전한 농산물을 제공하기 위해 농촌진흥청에서는 농약의 살포횟수, 수확 전 살포가능 일수, 사용방법 등의 농약의 안전사용기준(Pre Harvest Interval, PHI)을 설정하고 식품의약품안전처에서는 농산물 중 농약의 최대잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)을 설정·운영하고 있다. 농업인은 농약의 안전한 사용과 관리를 위해 농약관리법의 농약 안전사용기준을 준수하

도록 되어 있으며, 소비자에게는 안전한 소비를 보장하고자 작물별 농약 잔류허용기준이 마련된 식품위생법을 통해 소비자를 보호하고 있다. 또한 농수산물품질관리법에 잔류농약조사 근거를 마련하여 농식품부·식약처·지자체 등이 협업하여 잔류허용기준을 초과하는 부적합 농산물의 유통을 사전 차단하는데 노력하고 있다(Ministry of Government Legislation, 2019). 그러나 농산물은 빠른 유통과 소비가 이루어진다는 특성 때문에 유통단계에서 농약의 안전성 조사를 실시하게 되면 최종 소비자에게 판매된 후 분석 결과를 알 수 있어 부적합 농산물의 소비 전 폐기가 불가능하다(Kim et al., 2003). 이런 문제점을 해결하기 위해 농수산물 품질관리법에 의거하여 생산단계 잔류허용기준을 설정하고 있으며, 이를 통해 출하 전 단계인 생산단계에서 잔류농약검사를 실시함으로써 소비자의 안전성을 확보하고 있다. 즉, 출하일의 잔류량을 식품공전 상의 MRL로 하여 수확 전 일자별 농약 잔류허용량을 설정함으로써 MRL을 초과할 가능성이 있는

*Corresponding author
E-mail: jkmoon@hknu.ac.kr

Table 1. Physico-chemical properties of buprofezin and pyridaben (Turner, 2015)

Common name	Buprofezin	Pyridaben
IUPAC name	(Z)-2-tert-butylimino-3-isopropyl-5-phenyl-1,3,5-thiadiazinan-4-one	2-tert-butyl-5-(4-tert-butylbenzylthio)-4-chloropyridazin-3(2H)-one
Molecular weight	305.4	364.9
Molecular formula	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	C ₁₉ H ₂₅ ClN ₂ OS
Vapor pressure (mPa)	0.042 (20°C)	<0.01 (25°C)
log K _{ow}	4.93 (pH 7)	6.37
Solubility in water (mg/L, 20-25°C)	0.387 (20°C); 0.46 (pH 7, 25°C)	0.012
Stability	Stable in acidic and alkaline media. Stable to heat and light.	Stable at 50°C for 90 d; unstable to light. Stable to hydrolysis for 30 d in the dark (pH 5, 7 and 9, 25°C)

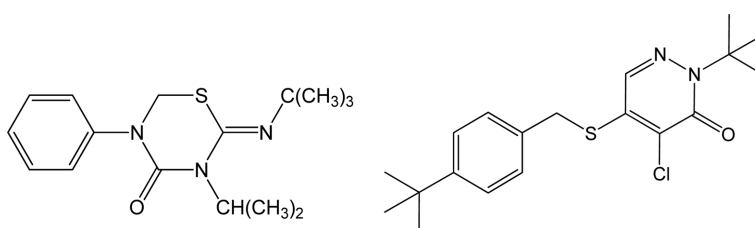


Fig. 1. Chemical structure of buprofezin (left) and pyridaben (right).

부적합 농산물을 사전에 차단하는데 목적이 있다(Choi et al. 2018). 현재 잔류허용기준은 498종 농약 281품목 12,735건에 대해 설정되어 있으나, 생산단계 잔류허용기준은 150종 농약 55품목 1,148건에 대해서만 설정되어 있다(RDA, 2019; MFDS, 2019). 안전성 조사결과 부적합 및 검출 빈도가 높은 농약 및 작물에 대하여 매년 생산단계 잔류허용기준 설정 연구를 통하여 그 기준을 추가·고시하고 있으나 MRL 기준 설정 수에 비해 부족한 수준이므로 적용 농약 품목 및 농작물의 확대가 필요한 실정이다.

Table 1과 같이 본 연구의 대상인 buprofezin은 [(Z)-2-tert-butylimino-3-isopropyl-5-phenyl-1,3,5-thiadiazinan-4-one] 치아디아진계 살충제로 곤충의 외골격을 구성하는 cuticle의 주요성분인 chitin 생합성을 저해하여 살충효과를 발휘하고, pyridaben은 [2-tert-butyl-5-(4-tert-butylbenzylthio)-4-chloropyridazin-3(2H)-one] 피리다지논계 살충제로 미토콘드리아내 전자전달계 Complex I을 저해하여 전자전달 작용을 차단함으로써 ATP 생성을 저해하여 살충 작용을 하는 것으로 알려져 있다(Fig. 1, IRAC, 2019). Buprofezin 및 pyridaben은 호박 중 온실가루이 방제약제로 등록 사용되고 있으며 호박에 대한 MRL은 두 농약 모두 0.5 mg/kg이고 (MFDS, 2019), 안전사용기준은 발생초기 7일 간격으로 수확 3일전 까지 3회 이내로 살포하도록 하고 있다(KCPA, 2019).

따라서, 본 연구는 애호박 재배 중 살충제 buprofezin 및 pyridaben을 살포하여 시간경과에 따른 잔류량의 변화를 1차 반응으로 해석하여 회귀식을 구하고, 이로부터 생물학적 반감기와 감소상수를 산출하여, 시설 재배 애호박에 대한

buprofezin 및 pyridaben의 수확 전 생산단계 농약잔류허용기준 설정의 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

시약, 재료 및 기구

Buprofezin (98.0%) 및 pyridaben (98.0%)의 분석용 표준품은 Sigma Aldrich (St Louis, MO, USA)의 제품을 사용하였고, acetone, acetonitrile, dichloromethane, ethylacetate, n-hexane는 Burdick and Jackson (Muskegon, MI, USA)에서 HPLC급을 구입하였고, 증류수는 Zeneer Power II (Human Co., Ltd, Seoul, Korea) 기기를 이용하여 제조하였다. Sodium chloride, 무수 sodium sulfate는 GR급을 Samchun Chemicals (Seoul, Korea)에서 구입하여 사용하였다.

애호박 시료는 믹서기(NFM-8860, NUC Co., Ltd, Korea)를 이용하여 마쇄하였고, 추출시에는 진탕기(SK-600, Jeio Tech Co., Ltd, Korea), 감압농축기(N110-S, EYELA Co., Ltd, Japan)와 질소증발기(Hurricane-Lite, Chongmin Tech, Co., Ltd, Korea)는 시료 추출액 농축시 사용하였다. 시료 정제용 SPE-Florisil 카트리지는 Phenomenex (Sungmoon Systech Co., Ltd, Seoul, Korea)에서 구입하였고, 시료 거름용 Advantec No.2 여과지(Toyo Roshi Kaisha, Ltd, Tokyo, Japan)와 0.45 µm nylon syringe filter (Whatman GmbH, Dassel, Germany)를 사용하였다. 살포용 농약 acetamidrid+buprofezin 4+15% 유제(바람탄, 경농) 및 pyridaben 20% 수화제(산마루, 한국삼공)는 시중 농약상에서 구입하였다.

Table 2. HPLC operation condition for the analysis of buprofezin in squash

Instrument	Shimadzu Prominence UFLC (Kyoto, Japan)
Detector	Photodiode Array Detector (PDA)
Column	Kinetex C18 (4.6 × 150 mm, 5 μm particle size)
Mobile Phase	A: Water, B: Acetonitrile A/B (v/v) = 35/65
Flow rate	1.1 mL/min
Wavelength	245 nm
Injection volume	10 μL
Retention time	6.8 min

Table 3. HPLC operation condition for the analysis of pyridaben in squash

Instrument	Agilent 1100 series (Santa Clara, USA)
Detector	Diode Array Detector (DAD)
Column	Luna C18 (4.6 × 250 mm, 5 μm particle size)
Mobile Phase	A: Water, B: Acetonitrile A/B (v/v) = 17/83
Flow rate	1.0 mL/min
Wavelength	236 nm
Injection volume	20 μL
Retention time	12.0 min

공시 작물 및 농약 살포

공시 농작물인 애호박(농우)은 충청남도 부여군 부여읍 중정리(포장 1)와 경기도 평택시 진위면(포장 2)에 위치한 시설하우스에서 재배하였고, 두 농약을 안전사용기준에 따라 조제하여, 2구 노즐(Yamaha D-6)이 장착된 살포기(Maruyama MSB-205Li, Tokyo, Japan)를 이용하여 7일 간격으로 3회 살포하였다. 재배 기간 중 하우스 내의 온도와 습도는 EL-USB-2-LCD data logger (LASCAR Electronics, Salisbury, China)로 측정하고, 시료 채취 시 애호박의 중량을 조사하였다.

HPLC 기기 분석 조건

애호박 시료 중 buprofezin 및 pyridaben의 분석은 HPLC-UVD (Agilent, Santa Clara, USA)를 사용하였고 분석조건은 다음과 같다(Table 2, Table 3).

Buprofezin 및 pyridaben의 표준검량선 작성

Buprofezin (98.0%) 및 pyridaben (98.0%)의 표준품을 각각 10.204 mg씩 정밀히 칭량하여 acetonitrile 10 mL에 용해하여 1,000 mg/L 농도의 stock solution을 조제하였다. 이 표준원액을 acetonitrile을 이용, 단계적으로 희석하여 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 μg/mL 용액을 조제하였다. 이후 buprofezin은 10 μL, pyridaben은 20 μL를 HPLC에 주입하여 나타난

chromatogram 상의 peak 면적을 이용하여 표준검량선을 작성하였다.

Buprofezin 회수율 시험

시험약제가 처리되지 않은 애호박 균질화 시료 20 g에 각각의 표준용액을 이용하여 0.01 mg/kg, 0.1 mg/kg 수준이 되도록 처리하고, acetone 100 mL를 첨가하여 200 rpm으로 30분간 진탕추출한 후, 여과하여 acetone 30 mL로 세척한 다음 합하였다. 추출물을 물 80 mL와 포화식염수 20 mL가 채워진 500 mL 분액여두에 가하고, *n*-hexane 50 mL로 2회 분배하였다. 이 중 유기용매층을 무수황산나트륨을 통과시켜 수분을 제거하고 감압농축하여 SPE 정제에 사용하였다.

위 잔사를 2 mL *n*-hexane에 재용해한 다음, *n*-hexane 5 mL로 활성화 한 SPE-Florisil (1 g)에 적하하였다. 이후, *n*-hexane 10 mL로 세정한 다음, ethyl acetate/*n*-hexane (5/95, v/v) 12 mL로 buprofezin을 용출하였다. 이 용출액을 acetonitrile 4 mL로 재용해하여 기기분석을 실시한 다음 회수율을 산출하였다.

Pyridaben 회수율 시험

시험약제가 처리되지 않은 애호박 균질화 시료 20 g에 각각의 표준용액을 이용하여 0.01 mg/kg 수준, 0.1 mg/kg 수준이 되도록 처리한 후 acetone 100 mL를 첨가하여 200 rpm으로 30분간 진탕추출한 후 여과하여 acetone 30 mL로 세척한 다음 합하였다. 추출물을 물 450 mL와 포화식염수 50 mL가 채워진 1000 mL 분액여두에 가하고, dichloromethane 100 + 50 mL로 2회 분배하였다. 이 중 유기용매층을 무수황산나트륨을 통과시켜 수분을 제거하고 감압농축하여 SPE 정제에 사용하였다.

위 잔사를 2 mL *n*-hexane에 재용해 시킨 뒤, *n*-hexane 5 mL로 활성화 한 SPE-Florisil (1 g)에 적하하였다. 이후 *n*-hexane 10 mL로 흘려버리고, ethyl acetate/*n*-hexane (10/90, v/v) 10 mL로 pyridaben을 용출하였다. 이 용출액을 acetonitrile 4 mL로 재용해하여 기기분석을 실시한 다음 회수율을 산출하였다.

애호박 시료 채취 및 잔류분석

농약 살포 후 각각 0 (약제처리 후 2시간), 1, 2, 3, 5, 7, 10일차에 출하 가능한 크기의 시료를 채취하였다. 각 처리구당 2 kg 이상 또는 7개 이상 과실을 채취하여 꼭지를 제거한 후, 세척하여 -70°C에서 하루이상 냉동보관 하였다. 냉동된 시료를 믹서기를 이용하여 균질화하고 20 g을 취하여 회수율 분석과 동일한 방법으로 분석하였다.

반감기 산출

농약잔류량의 평균치로 경과일수에 따른 잔류량을 일차반

응식 $C_t = C_0 \times e^{-kt}$ (C_t : 잔류량, C_0 :초기농도, k :감소상수, t : 시간)으로 회귀식을 산출하고 k 값을 이용하여 생물학적 반감기($t_{1/2}$)를 $0.693/k$ 식으로 산출하였다.

생산단계 안전사용 기준 추천

생산단계 잔류허용기준은 앞서 산출된 감소상수(k)를 이용하여 $PHRL = MRL \times e^{kt}$ 로 산출하였다(MFDS, 2019)

결과 및 고찰

재배기간 동안 온습도 및 증량변화

애호박 재배 기간 동안 포장 1, 포장 2 시설내의 기온은 각각 15.2°C-21.7°C, 15.0°C-24.5°C 범위였고, 습도는 71.1%-87.7%, 62.1%-89.9%이었다(Fig. 2). 최종 약제 살포 일부터 살포 후 10일까지 수확 한 애호박의 개당 평균 질량은 buprofezin의 경우 포장1과 포장2에서 각각 312.1 g, 264.6 g

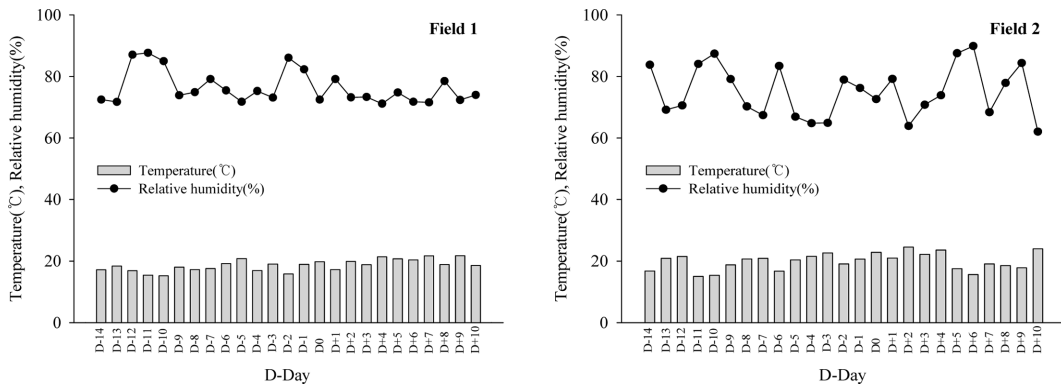


Fig. 2. Temperature and humidity during cultivation period of squash.

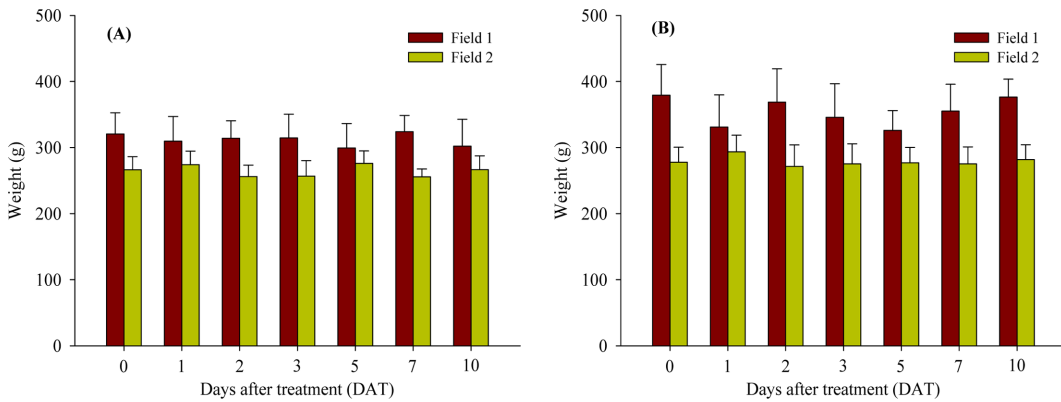


Fig. 3. Weight of squash during cultivation treatment period (A: buyprofezin, B: pyridaben).

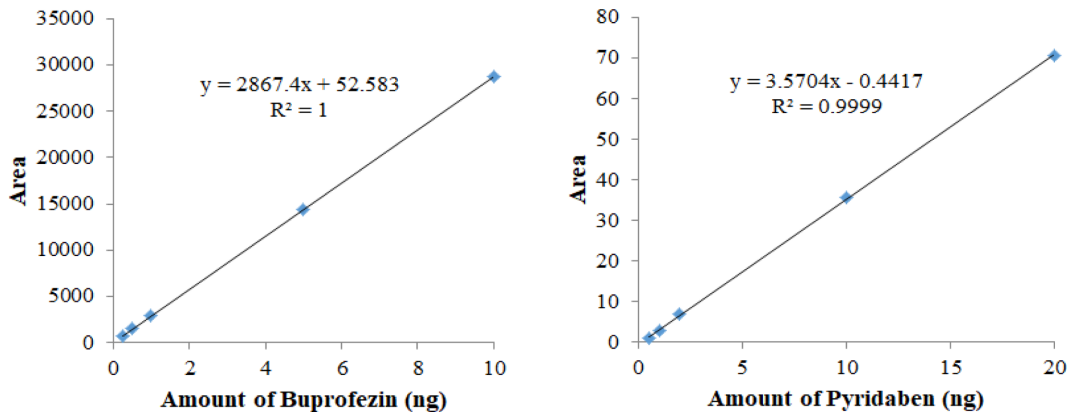


Fig. 4. Linear equations of calibration curve for the quantitation of th pesticide residues in squash.

이었으며, pyridaben의 경우 각각 354.7 g, 278.9 g으로 포장 1의 애호박 중량이 약 1.3배 더 무거웠다(Fig. 3).

Buprofezin 분석법 확립

Buprofezin의 표준검량선은 0.25 ng에서 10.0 ng까지 상관 계수가 1이었고, pyridaben의 표준검량선은 0.5 ng에서 20.0 ng까지 상관계수가 0.9999로 직선성이 우수하였다(Fig. 4).

본 연구에 사용한 분석법상의 정량한계(Method Limit of

quantitation, MLOQ)는 0.01 mg/kg으로서 잔류분석법 기준에 적합하였고(RDA, 2019) MRL 이하까지 검출 가능하였다.

$$\text{MLOQ (mg/kg)} = \frac{[\text{최소검출량 (ng)} \times \text{최종재용해량 (mL)} \times \text{희석배수}]}{[\text{HPLC 주입량 } (\mu\text{L}) \times \text{시료량 (g)}]}$$

- Buprofezin의 MLOQ :

$$[0.5 \text{ ng} \times 4 \text{ mL} \times 1] / [10 \mu\text{L} \times 20 \text{ g}] = 0.01 \text{ mg/kg}$$

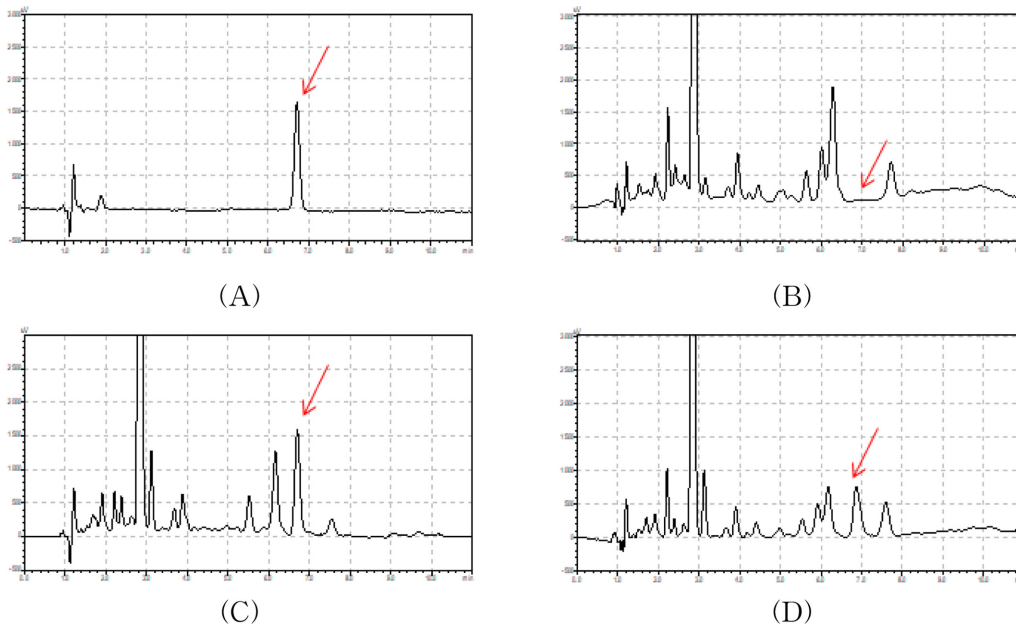


Fig. 5. HPLC chromatogram of buprofezin in squash extract. (A; standard 5.0 ng, B; control, C; recovery fortified at 0.1 mg/kg, D; sample from 0 day after treatment).

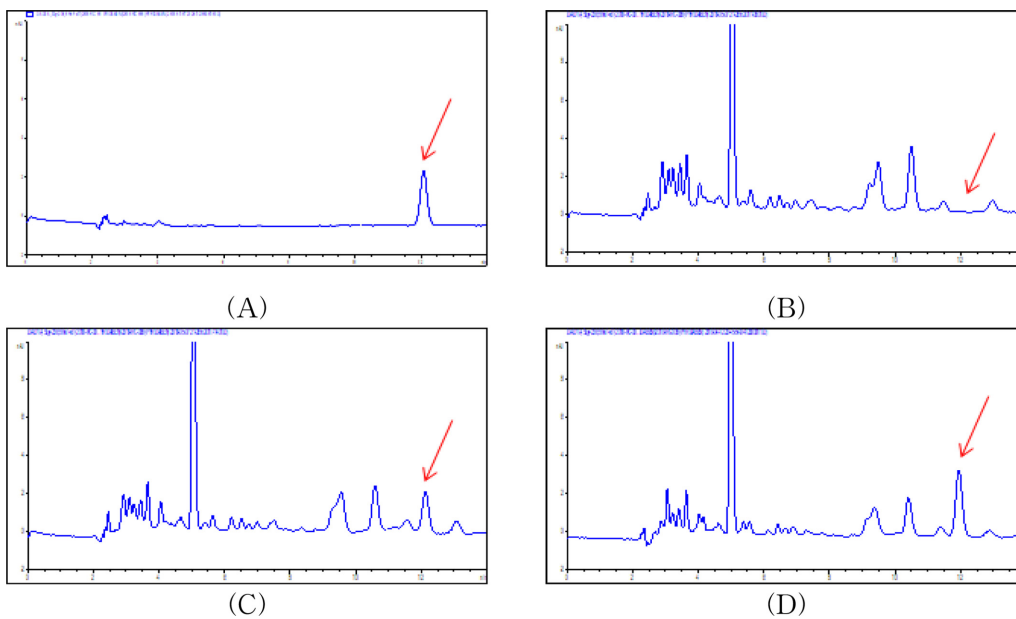


Fig. 6. HPLC chromatogram of pyridaben in squash extract. (A; standard 5.0 ng, B; control, C; recovery fortified at 0.1 mg/kg, D; sample from 0 day after treatment).

Table 4. Recoveries and method limits of quantitation of pesticides tested

Compound	Fortification level (mg/kg)	Recovery (%)				MLOQ ²⁾ (mg/kg)
		Re.1	Re.2	Re.3	Mean ± C.V ¹⁾	
Buprofezin	0.01	91.1	113.6	109.4	104.7 ± 11.4	0.01
	0.1	111.6	108.3	110.7	110.2 ± 1.5	
Pyridaben	0.01	101.6	101.6	114.1	105.8 ± 6.9	0.01
	0.1	81.3	84.5	87.7	84.5 ± 3.8	

¹⁾ Coefficient of variation (standard deviation/average×100)

²⁾ Method Limit of Quantitation

- Pyridaben의 MLOQ :

$$[1.0 \text{ ng} \times 4 \text{ mL} \times 1] / [20 \mu\text{L} \times 20 \text{ g}] = 0.01 \text{ mg/kg}$$

애호박 중 buprofezin 및 pyridaben의 분석법의 정확성과 정밀성을 확인하기 위해 분석법상 정량한계(0.01 mg/kg)와 정량한계의 10배(0.1 mg/kg) 수준으로 무처리 시료에 각각의 표준용액을 첨가하여 분석한 다음 회수율을 측정하였다. 시험약제 buprofezin 및 pyridaben의 머무름 시간은 각각 6.8, 11.4분 이었고, 중첩되는 방해물질은 없었다(Fig. 5, 6). 회수율은 0.01 mg/kg 및 0.1 mg/kg 두 수준에서 buprofezin은 각각 104.7 ± 11.4%, 110.2 ± 1.5%, pyridaben은 105.8 ± 6.9%, 84.5 ± 3.8%로(Table 4) 농약의 등록시험 기준과 방법에서 권고하는 70~120%, 변이계수 20% 이내의 수준을 만족하였다(RDA 2019).

재배기간 중 잔류량 변화

재배기간 중 살포된 농약의 잔류량은 농약자체의 물리화학적 특성뿐만 아니라 제제형태, 작물의 재배조건, 기상조건 등에 의해 분해 또는 소실되는 것으로 알려져 있다 (Kanazawa, 1992; Lee et al., 2005). Buprofezin과 pyridaben의 살포직후 농도는 포장1과 포장2에서 모두 MRL (0.5 mg/kg)보다 낮았으며, buprofezin의 경우 살포시 초기 잔류농도는 포장 1에서 0.055 mg/kg에서 10일 후에는 0.011 mg/kg로, 포장 2에서는 0.067 mg/kg에서 10일 후에는 0.012 mg/kg로 감소하였다(Fig.6). Pyridaben의 경우 살포시 초기 잔류농도는 포장 1에서 0.14 mg/kg에서 10일 후에는 0.025 mg/kg로 감소하였고 포장 2에서 0.27 mg/kg에서 10일 후에는 0.025 mg/kg로 나타났다(Fig. 7). 두 포장간의 초기 잔류농도는 두 농약 모두 포장 1보다 포장 2에서 더 높게 나타났다. 작물체 중 농약의 잔류수준은 작물체 단위중량에 대한 농약의 양으로 환산하여 표현되는데 포장 2의 애호박 중량보다 약 1.3배 무거웠던 포장 1의 애호박에서 회석효과가 더 크게 나타나 초기잔류농도가 더 낮았던 것으로 판단된다.

Buprofezin 및 pyridaben의 생물학적 반감기

애호박에 살포한 시험농약의 시간 경과별 잔류량 변화를

1차반응으로 해석하여 회귀식을 구하고 이를 통해 생물학적 반감기를 산출하였다. Buprofezin의 잔류 감소 회귀식은 포장 1의 경우 $C_t = 0.0467e^{-0.1475t}$ ($R^2 = 0.9600$), 포장 2의 경우 $C_t = 0.0606e^{-0.1684t}$ ($R^2 = 0.9871$)이었고, 이 식에 따라서 산출된 재배 중 생물학적 반감기는 포장 1과 포장 2에서 각각 4.7일, 4.1일 이었다(Fig. 7). Pyridaben의 잔류 감소 회귀식은 포장 1의 경우 $C_t = 0.1391e^{-0.1783t}$ ($R^2 = 0.9787$), 포장 2의 경우 $C_t = 0.3069e^{-0.2523t}$ ($R^2 = 0.9803$)이었고, 이 식에 따라서 산출된 재배 중 생물학적 반감기는 포장 1과 포장 2에서 각각 3.9일, 2.7일 이었다(Fig. 7).

시설재배 포장에 살포된 농약은 시설내의 높은 온도와 습도에 의해 분해 및 휘발, 작물의 생육을 위한 관수처리 등에 의해서 세척되어 농약의 잔류량은 점차 감소하게 된다. 두 농약의 반감기는 모두 포장 1보다 포장 2에서 더 짧게 나타났는데 애호박 재배기간 중 포장 2에서의 기온이 더 높았기 때문이라고 판단된다.

또한 이러한 농약의 특성에 기인한 분해, 휘발 및 세척 외에도 작물의 재배 기간 중 무게가 증가에 따른 회석효과도 농약의 잔류량에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Lee et al., 2009).

이번 시험의 대상작물인 애호박은 비대 생장이 급격한 농작물 중 하나로 중량 증가에 의한 잔류농약의 회석 효과로 인해 감소경향이 뚜렷하게 나타나 반감기가 매우 짧은 것으로 알려져 있다. 애호박에 살포된 chlorpyrifos의 경우 기준량 및 배량 살포시 반감기는 각각 2.5일, 2.9일 이었으며 (Park et al., 2011), bifenthrin 및 imidacloprid의 경우 기준량 살포시 각각 1.8일, 2.9일, 배량 살포시 2.9일, 2.5일이었 다(Lee et al., 2009). 비대 생장이 큰 오이 중 boscalid의 생물학적 반감기는 기준량 처리시 1.9일, 배량 처리 시 2.0일 이었다(Lee et al., 2008). 또한 오이 중 pethiopyrad 및 pyriofenonon의 생물학적 반감기도 각각 2.5-2.6일 및 2.4-2.5일로 선행연구결과와 마찬가지로 짧은 반감기를 나타냈다(Leem et al., 2017). 반면, 같은 과채류에 속하지만 파프리카, 참외와 같이 시험기간 중 중량변화가 거의 없는 작물은 생물학적 반감기가 더 길어지는 경향을 나타냈다. 파프리카 중 bifenthrin의 경우 기준량 및 배량살포 시 8.5일,

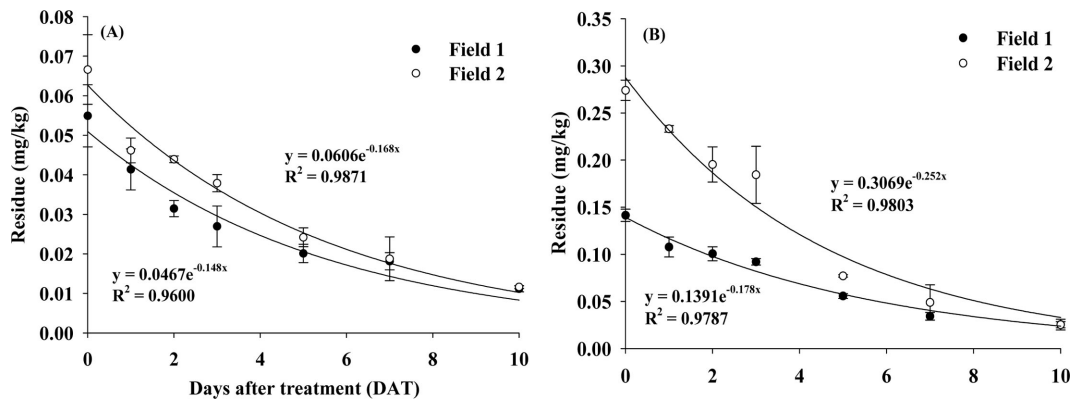


Fig. 7. Dissipation curve of buprofezin (A) and pyridaben (B) in squash during cultivation period.

20.9일, chlorantraniliprole의 경우 11.8일, 6.4일, chlorfenapyr의 경우 16.8일, 11.0일, lamda-cyhalothrin의 경우 7.1일, 20.9일, methoxyfenozide의 경우 31.3일, 24.9일로 나타났고(Lee et al., 2013) 참외 중 metalaxyl-M의 경우 11일, 20일, flusilazole의 경우 11일, 19일로 긴 생물학적 반감기를 나타냈다(Kim et al., 2014).

Buprofezin 및 pyridaben의 생산단계 잔류허용기준 설정

잔류감소 회귀식을 바탕으로 출하일의 잔류량을 식품공전상의 MRL (0.5 mg/kg)로 가정하고, 반감기가 더 긴 감소상수를 이용하여 대입한 후 출하 전 10일까지의 일자별 농약 잔류허용기준을 제시한다면 buprofezin 및 pyridaben의 수확 10일 전 잔류농도가 각각 1.55 mg/kg, 2.20 mg/kg 이하이면 수확시 MRL 수준 이하로 잔류할 것으로 예측된다. 이상의 결과를 활용한다면 출하 전 부적합 농산물의 유통을 차단함으로써 소비자에게 안전한 농산물을 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2019년도 식품의약품안전처의 연구개발비(17162식위안010)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Literature cited

- Choi, J. W., J. Y. Kim, H. G. Kim, S. B. Leem, J. A. Do and J. H. Hur (2018) Residual properties of fluopicolide and metrafenone during cultivation of cucumber (*Cucumis sativus* L.). *Korean J. Pestic. Sci.* 22(2):91-98.
- Insecticide Resistance Action Committee (2019) <https://www.irac-online.org/> Accessed 24 June 2019.
- Kanazawa, J. (1992) *Environmental Sciences of Pesticide*, pp. 55-56, Cooperative Publication, Japan.
- Kang, M. S., P. H. Park, K. Y. Kim, B. G. Lim, K. S. Ryu, Y. J. Lee, J. H. Lim, C. W. Kang, Y. H. Kim, S. Y. Lee, J. H. Seo, Y. B. Park and M. H. Yoon (2019) Dissipation of Bifenthrin and Chlorothalonil in Crown Daisy during Cultivation and their Biological Half-lives. *Journal of Food Hygiene and Safety.* 34(2):191-198.
- KCPA (2019) Using guideline of crop protection agents. pp. 630:819.
- Kim, D. S., K. J. Kim, H. N. Kim, J. Y. Kim and J. H. Hur (2014) Determination of Pre-Harvest Residue Limits of Pesticides Metalaxyl-M and Flusilazole in Oriental Melon. *Korean J. Pestic. Sci.* 18(1):1-7.
- Kim, K. J., D. S. Kim, S. J. Heo, H. J. Ham, and J. H. Hur (2003) Establishment of pre-harvest residue limit (PHRL) of emamectin benzoate during cultivation of Amaranth. *Korean J. Pestic. Sci.* 17(2):77-83.
- Kim, Y. S., J. H. Park, J. W. Park, Y. D. Lee, K. S. Lee and J. E. Kim (2003) Residue levels of chlorpyrifos and chlorothalonil in apples at harvest. *Korean J. Environ. Agric.* 22(2):130-136.
- Lee, D. Y., Y. J. Kim, S. G. Kim and K. Y. Kang (2013) Residual characteristics of insecticides used for oriental tobacco budworm control of paprika. *Korean J. Environ. Agric.* 32(1):84-93.
- Lee, E. Y., H. Ho, Y. S. Noh, K. Park, W. Kang, K. H. Lee, J. Y. Lee, H. K. Park, S. S. Yun, C. W. Jin, S. K. Han and K. S. Kyung (2009) Residual Characteristics of Bifenthrin and Imidacloprid in Squash. *Korean J. Pestic. Sci.* 13(2):79-86.
- Lee, H. D., Y. B. Ihm, H. Y. Kwon, J. B. Kim, K. S. Kyung, S. S. Park, B. Y. Oh, G. J. Im and J. E. Kim (2005) Characteristics of pesticide residue in/on cucurbitaceous fruit vegetables applied with foliar spraying under greenhouse. *Korean J. Pestic. Sci.* 9(4):359-364.
- Lee, J. H., Y. H. Jeon, K. S. Shin, H. Y. Kim, E. J. Park, T. H. Kim and J. E. Kim (2009) Biological Half-lives of fungicides in Korean melon under greenhouse condition. *Korean J. Environ. Agric.* 28(4):419-426.
- Lee, J. H., H. W. Park, Y. S. Keum, C. H. Kwon, Y. D. Lee and J. H. Kim (2008) Dissipation pattern of boscalid in

cucumber under greenhouse condition. Korean J. Pestic. Sci. 12(1):67-73.

Leem, S. B., J. Y. Kim, K. J. Hur, H. G. Kim and J. H. Hur (2017) Establishment of pre-harvest residue limits and residue characteristics of penthiopyrad and pyriofenone in cucumber (*Cucumis sativus* L.) under greenhouse condition. Korean J. Environ. Agric. 36(1):43-49.

MFDS (2019) Maximum Residue Limits for Pesticides in Food Ministry of Government Legislation (2019) <http://www.moleg.go.kr>. Accessed 02 July 2019.

Park, H. K., H. H. Lee, J. Y. Lee, Y. S. Park, K. W. Kang, E. Y. Lee, S. S. Yun, C. W. Jin and K. S. Kyung (2011) Residual characteristic of chlorpyrifos in squash and estimation of its residues before harvest. Korean J. Pestic. Sci. 15(4):463-470.

RDA (2019) 2019 Guideline of test for pesticide registration

Turner J. A. (2015) The Pesticide Manual: buprofezin, pyridaben, 17th ed., British Crop Protection Council, UK, pp.142-143:970-971.

애호박 중 살충제 buprofezin 및 pyridaben의 생산단계 잔류허용기준 설정

황규원 · 김현진 · 선정훈 · 정경수 · 이태현 · 문준관*

한경대학교 식물생명환경과학과

요약 애호박 중 살충제 buprofezin 및 pyridaben의 수확 전 최종 농약 살포일로부터 수확 일까지 농약의 잔류량 감소 추이를 파악하여 약제별 잔류특성을 파악하고, 반감기를 산출함으로써 생산단계 잔류허용기준(PHRL, Pre-Harvest Residue Limit) 설정을 위한 기초자료로서 활용하고자 본 연구를 수행하였다. 시험포장 2곳(포장 1: 충남 부여, 포장 2: 경기도 평택)을 선정하여 농약안전사용기준에 따라 농약을 살포하고 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10일차에 수확하여 잔류량의 경시변화를 토대로 생물학적 반감기를 산출하였다. HPLC-UVD로 분석한 두 시험농약의 정량한계는 모두 0.01 mg/kg이었으며 정량한계 및 정량한계 10배 수준에서 회수율을 시험한 결과 buprofezin의 경우 91.1-111.6%이었고, pyridaben은 81.3-114.1% 범위로 잔류분석 기준인 회수율 70-120% 범위를 모두 만족하였으며 분석법의 오차도 20% 미만으로 나타나 양호한 재현성을 보였다[농진청고시 제2019-14호. 농약 및 원제의 등록기준(별표 14) 작물잔류성 시험의 기준 및 방법]. 시험포장 1과 시험포장 2에서 buprofezin의 반감기는 각각 4.7일, 4.1일로 나타났고, pyridaben의 반감기는 각각 3.9일, 2.7일로 나타났다. 수확일의 잔류수준을 최대잔류허용량으로 가정하여 잔류회귀감소식을 이용, 수확 10일 전까지의 각 약제별 생산단계 잔류허용기준(안)을 buprofezin 및 pyridaben의 수확 10일전 잔류농도가 각각 1.55 mg/kg, 2.16 mg/kg 이하이면 수확시 MRL 수준 이하로 잔류할 것으로 판단된다.

색인어 buprofezin, pyridaben, 애호박, 생산단계 잔류허용기준, 생물학적반감기