



ORIGINAL ARTICLES

감귤 중 Dimethomorph 및 Mandipropamid의 잔류 양상

이태현^{1,†} · 황규원^{2,†} · 정경수¹ · 선정훈³ · 김현진⁴ · 박상정² · 문준관^{2*}

¹인바이오 주식회사 생명과학 연구소, ²한경대학교 식물자원조경학부,
³한경대학교 산학협력단 한살림농식품분석센터, ⁴한경대학교 공동실험실습관

Residual Patterns of Dimethomorph and Mandipropamid in Mandarin

Tae-Hyun Lee^{1,†}, Kyu-Won Hwang^{2,†}, Kyoung-Su Jeong¹, Jung-Hun Sun³, Hyun-Jin Kim⁴,
Sang-Jeong Park² and Joon-Kwan Moon^{2*}

¹Enbio Co., Ltd. Life Science Research Center, 37-20 Beonyeong-ro, Gunpo 18850, Korea

²Department of Plant Resources and Landscape Architecture, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea

³Hansalim Agro-Food Analysis Center, Hankyong National University Industry Academic Cooperation Foundation, Suwon 16500, Korea

⁴Joint Experimental Laboratory, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea

(Received on August 18, 2022. Revised on September 1, 2022. Accepted on September 1, 2022)

Abstract This study was conducted to investigate the residual characteristics and risk assessments of the fungicides dimethomorph and mandipropamid in mandarin. The pesticides were sprayed three times with a dose of 200 L/10 at 1,000 fold dilution for dimethomorph and 2,000 fold dilution for mandipropamid with different treatment days before harvest. The mandarin samples analyzed by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and method limits of quantitation (MLOQ) were 0.01 mg/kg of both fungicides. Average recoveries of dimethomorph and mandipropamid in mandarin were good in the range 88.5% to 96.1 and 80.9% to 95.8%, respectively. Residual amounts of dimethomorph and mandipropamid were ranged from 1.45 to 3.06 mg/kg and 0.45 to 1.26 mg/kg, respectively. The residue levels of two fungicides in mandarin tended to increase as spraying closer to the harvest day. Based on the first-order kinetics model, biological half-life were 24.2 days for dimethomorph and 15.6 days for mandipropamid, respectively, indicated shorter half-life compared to dimethomorph. Risk assessments of residual pesticides showed that the risks were less than 0.5% and the safety of the selected pesticides.

Key words Dimethomorph, Mandipropamid, Residual amounts, Risk assessment

서 론

농약은 농작물에 해로운 병해충 및 잡초를 방제하여 농산물의 양과 질을 향상시켜 농산물의 수확량과 품질을 증가시킨다. 또한, 농약을 사용함으로써 생산자는 노동력 투입을 최소화할 수 있고 상대적으로 저렴한 비용으로 다양한 농산물을 생산할 수 있다(Lee et al., 2005). 작물 재배과정 중 사

용된 농약은 필연적으로 농산물 및 토양에 일부 잔류하게 되는데 최근 소비자의 소득수준이 높아짐에 따라 안전한 먹거리에 대한 관심이 증가하면서 잔류농약에 대한 안전성 확보의 필요성이 대두되고 있다(Park et al., 2020). 농작물 재배 시 안전한 농약 사용을 위하여 농작물별 농약안전사용기준을 설정하고, 국민이 평생 매일 섭취하여도 인체에 해를 끼치지 않는 수준의 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)을 설정하여 관리하고 있다. 또한 2019년 1월 1일부터 모든 농산물을 대상으로 농약 허용물질목록관리제도(PLS, Positive List System)를 시행하여 잔류허용기준이 없는 농약에 대해 불검출 수준인 0.01 ppm으로 기준을 제한

*Corresponding author

E-mail: jkmoon@hknu.ac.kr

†The authors contributed equally to this work

하고 있다(Kim et al., 2021). PLS제도는 수입식품 의존도가 높아짐에 따라 안전성이 입증되지 않은 농약의 국내 유입을 사전에 차단하고 보다 안전한 농산물을 소비자에게 제공하기 위해 도입되었으나 실제 농가에서는 해당 작물에 등록된 농약이 없거나 농약 수가 적어 어려움을 겪고 있다. 이에, 농촌진흥청에서는 PLS에 대응하여 이런 농업인들의 애로사항 해결을 위해 작물에 대한 농약 등록을 위한 농약 직권등록시험을 수행하고 있다.

감귤은 과육 및 과피에 유기산, 펙틴뿐만 아니라 비타민 C, 플라보노이드, 카로티노이드 등 생리활성 효능이 있는 물질들을 함유하고 있다(Tundis et al., 2014; Gabriele et al., 2017; Rafiq et al., 2018). 감귤의 2020년 국내 재배 면적은 20,113 ha, 생산량은 658,903톤으로, 이 중 99.9%가 제주도에서 재배되고 있다(KOSIS, 2019).

Dimethomorph 및 mandipropamid의 물리화학적 성질은 Table 1과 같으며(BCPC, 2015), dimethomorph는 cinnamic acid amide계 살균제로, 감귤을 포함한 다양한작물의 노균병, 세균점무늬병, 역병, 잎마름병, 잎집무늬마름병 방제에 사용되고 있으며, mandipropamid는 mandelic acid amide계 살균제로, 감자를 포함한 다양한 작물의 노균병, 역병, 탄저병, 흰녹가루병 방제에 사용되고 있다(RDA, 2022). 두 성분

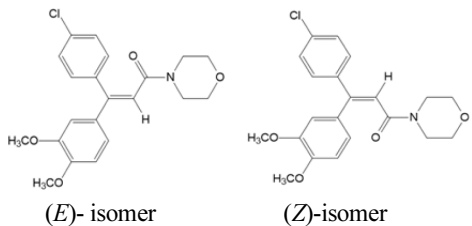
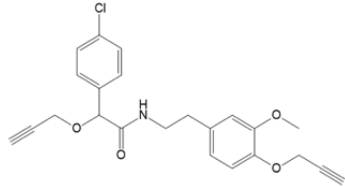
모두 난균 세포벽의 구성 성분인 cellulose의 생합성을 저해하여 살균 활성을 나타내며 침투성 살균제로 예방 및 치료 효과를 동시에 나타내는 것으로 알려져 있다(FRAC, 2022). Dimethomorph의 경우 역병 및 잿빛곰팡이병 방제를 위해 합제로 총 3개 품목에 대하여 농약안전사용기준이 설정되어 있으며, mandipropamid의 경우 감귤에 등록되어 사용중인 농약이 없는 상태이다(RDA, 2022). 감귤 중 MRL은 dimethomorph의 경우 1.0 mg/kg으로 설정되어 있으며, mandipropamid의 경우는 미설정 상태이다(MFDS, 2022). 따라서 본 연구에서는 감귤 중 dimethomorph와 mandipropamid의 잔류특성을 구명하여 안전사용기준 및 MRL 설정을 위한 근거 자료를 제시하고, 위해성을 평가하기 위해서 수행하였다.

재료 및 방법

시약, 재료 및 기구

Dimethomorph (98.3%)와 mandipropamid (98.6%)의 분석용 표준품은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)로부터 구입하여 사용하였다. Acetone, acetonitrile (ACN), dichloromethane (DCM), *n*-hexane (Hex) 및 ethyl acetate (EA)는 Brudick & Jackson (Muskegon, MI, USA)의 HPLC급을 사

Table 1. Physico-chemical properties of dimethomorph and mandipropamid

Common name	Dimethomorph	Mandipropamid
Chemical structure	 <p>(E)- isomer (Z)-isomer</p>	
IUPAC name	(E,Z)-4-[3-(4-chlorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acryloyl]morpholine	(RS)-2-(4-chlorophenyl)-N-[3-methoxy-4(prop-2-ynyloxy)phenetyl]-2-(prop-2-ynyloxy)acetamide
Molecular weight	387.9 g/mol	411.9 g/mol
Log <i>K_{ow}</i>	2.63 (E)- isomer; 2.73 (Z)- isomer(both 20°C)	3.2
Vapour pressure	(E)-isomer 9.7×10^{-4} mPa (Z)-isomer 1.0×10^{-3} mPa (both 25°C)	$<9.4 \times 10^{-4}$ (25-50°C)
Solubility	In water 81.1(pH 4), 49.2(pH 7), 41.8(pH 9) (all in mg/L, 20°C) In <i>n</i> -hexane 0.11, methanol 39, ethyl acetate 48.3, toluene 49.5, acetone 100, dichloromethane 461 (all for (EZ), in mg/L)	In water 4.2(mg/L, 20-25°C) In acetone 300, dichloroethane 400, ethyl acetate 120, <i>n</i> -hexane 0.042, methanol 66, <i>n</i> -octanol 4.8, toluene 29(g/L, 20-25°C)
Stability	Hydrolytically and thermally stable under normal conditions. Stable for > 5 years in the dark. The (E)- and (Z)- isomers are interconverted in sunlight	Stable to hydrolysis at pH 4-9

용하였으며, sodium chloride와 sodium sulfate anhydrous는 Samchun Chemical (Seoul, Korea)의 GR (Guaranteed Reagent)급을 사용하였다. 증류수는 초순수 제조장치 Zenceer Power II (Seoul, Korea)를 이용하여 18.2 MΩ의 저항값을 갖는 3차 증류수를 사용하였다. Ammonium formate (99.0%)와 formic acid (95.0%)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)로부터 구입하여 사용하였으며, Florisil SPE (1 g) cartridge와 QuEChERS Extraction Packet (EN)은 Phenomenex (Torrance, CA, USA)제품을 사용하였다. 채취한 감귤 시료는 믹서기(NFM-8860, NYC, Korea)를 이용하여 균질화 하였고, 진탕기(SK600, Lab. companion, Korea)를 사용하여 추출하였다. 감압 농축기(EYELA, Japan)와 질소 농축기(Hurricane-Lite, Cheongmin Tech, Korea)는 시료 추출액의 농축을 위해 사용하였으며, 원심분리기는 Heraeus Megafuge 16R Thermo (Middlesex, MA, USA)를 이용하였다. 농약제품은 dimethomorph의 경우 25% 수화제(포름, 동방아그로)를 사용하였고, mandipropamid의 경우 22.59% 액상수화제(레버스, 신젠타코리아)를 사용하였다.

포장시험

시험작물은 극조생 감귤(일남1호)이었으며, 포장 시험은 제주특별자치도 서귀포시에 위치한 시설재배 농가에서 수행하였다. 시험구는 Table 2에 제시한 바와 같이 수확 전 살포일을 달리한 처리구를 3반복 배치하고 교차오염을 방지하기 위하여 한 그루의 완충 영역을 설정하였다. 포장시험 기간은 2020년 8월 3일부터 2020년 9월 12일까지 진행되었으며, 감귤 재배는 농가의 관행적인 방법에 따라 실시하였다. 약제살포는 dimethomorph의 경우 1,000배 희석하여 0.050 kg a.i./10 a의 약량으로, mandipropamid의 경우 2,000배 희석하여 0.025 kg a.i./10 a의 약량으로 2구 노즐의 전동식 분무기(MSB205Li, MARUYAMA, Japan)를 사용하여 1 L/min의 유속으로 약액이 흐를 정도로 균일하게 살포하였다. 감귤 시료는 수확 14-7-0일전 처리구의 최종 약제 살포(2020년 9

월 12일)후 감귤 표면에 맺힌 살포액이 완전히 마른 뒤(약제 살포 후 3시간)에 채취하였다. 각 처리구별로 한 반복당 1 kg 이상 채취하였으며, 채취한 감귤은 종이봉투에 담아 실험실로 즉시 운반하여 무게를 측정하고 -70°C 초저온 냉동고에 하루 동안 보관 후 믹서기를 이용하여 균질화하고 분석 전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다.

표준용액 조제 및 검량선 작성

Dimethomorph 표준품(순도 98.3%) 10.17 mg 및 mandipropamid 표준품(순도 98.6%) 10.14 mg을 각각 칭량하여 10 mL 용량플라스크에 넣고 acetonitrile를 가하여 1,000 mg/L의 stock solution을 조제하였다. Dimethomorph의 경우 조제한 stock solution을 acetonitrile로 이용하여 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 mg/L의 농도로 희석하고 감귤 무처리 시료 500 µL에 0.0025, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1 mg/L이 되도록 500 µL씩 첨가하여 matrix matched 표준용액을 제조하였고, mandipropamid의 경우 조제한 stock solution을 acetonitrile로 이용하여 0.005, 0.01, 0.02, 0.1, 0.2, 0.5 mg/L의 농도로 희석하고 감귤 무처리 시료 500 µL에 0.0025, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.25 mg/L가 되도록 500 µL씩 첨가하여 matrix matched 표준용액을 제조하였다. 이 중 2 µL를 LC-MS/MS에 주입하여 나타난 크로마토그램 상의 피크면적을 토대로 표준검량선을 작성하였다.

감귤 중 dimethomorph 및 mandipropamid의 분석정량한계

기기검출한계(Instrumental limit of detection, ILOD)는 크로마토그램상의 signal to noise ratio (S/N)가 3 이상인 농도로, 주입량을 곱하여 최소검출량(Minimum detectable amount, MDA)을 산출하였으며, 분석법의 정량한계(Method limit of quantitation, MLOQ)는 시료 전처리 및 분석과정을 통틀어 전체 분석법을 통해 시료 내의 분석물질을 정량할 수 있는 한계치로써, 분석기기의 정량한계, 시료주입량, 시료채취량, 최종 시험용액량 및 분석조작에 따른 희석 또는

Table 2. Plot design for spraying pesticides onto mandarin

Pesticides	A.I ^{a)}	Formulation	Spray frequency	Spray day before harvest	Dilution rate
Dimethomorph	25%	WP ^{b)}	3	14-7-0	1,000
			3	21-14-7	
			3	30-21-14	
			3	40-30-21	
Mandipropamid	22.59%	SC ^{c)}	3	14-7-0	2,000
			3	21-14-7	
			3	30-21-14	
			3	40-30-21	

^{a)} Active ingredient

^{b)} Wetttable powder

^{c)} Suspension concentrate

농축배수를 고려하여 S/N가 10 이상인 농도로, 식 (1)과 같이 산출하였다.

$$\text{MLOQ (mg/kg)} = \frac{\text{MDA (ng)} \times \text{Final volume (mL)} \times \text{Dilution factor}}{\text{Injection volume (\mu L)} \times \text{sample weight (g)}} \quad (1)$$

감귤 중 dimethomorph 및 mandipropamid의 잔류분석

Dimethomorph

균질화한 무처리 감귤 시료 10 g을 취하여 50 mL의 falcon tube에 넣고 10 mL의 acetonitrile을 가한 후 진탕기 (700 rpm)에서 1분간 격렬히 진탕한 후 MgSO₄ 4 g, NaCl 1 g, sodium citrate tribasic dihydrate 1 g, sodium citrate dibasic sesquihydrate 0.5 g을 첨가하여 1분 동안 격렬히 진탕한 후 3,000 rpm에서 5분간 원심분리하였다. 이 중 상등액 1 mL를 취하여 d-SPE (MgSO₄ 25 mg, PSA 150 mg)에 넣고 13,000 rpm에서 5분간 원심분리 하고 상등액을 0.2 μm syringe filter로 여과한 후 500 μL를 autosampler vial에 옮긴 후 acetonitrile 500 μL를 넣고 잘 섞어준 후, 2 μL씩 LC-MS/MS에 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak area를 표준검량선과 비교하여 잔류량을 산출하였다.

Mandipropamid

균질화한 무처리 감귤 시료 10 g을 취하여 250 mL Erlenmeyer flask에 넣고 100 mL acetone을 첨가하여 200 rpm으로 30분간 추출하였다. 추출액을 Büchner funnel를 이용하여 흡인여과하고 50 mL acetone으로 용기 및 잔사를 씻어 내려 앞의 여과액과 합하였다. 여과액을 1,000 mL 분액여두에 옮긴 후 50 mL의 포화식염수와 450 mL의 증류수를 가

하고 dichloromethane/*n*-hexane (20/80, v/v) 70 mL로 2회 분배하였다. 분배액을 20 g의 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 수분을 제거하고 40°C 수욕상 에서 감압 농축, 건조 한 후 *n*-hexane 5 mL에 재용해하여 정제를 실시하였다. *n*-hexane 5 mL로 활성화시킨 florisil SPE cartridge (SPE-FL 1 g)에 5 mL 중 1 mL를 적하하고, 10 mL의 ethyl acetate/*n*-hexane (5/95, v/v)으로 세척하여 방해 물질을 제거하고 10 mL의 ethyl acetate/*n*-hexane (40/60, v/v)으로 mandipropamid를 용출시켜 질소건고 하였다. 건조 후 잔사를 acetonitrile 2 mL에 재용해하여 기기 분석을 수행하였다.

감귤 중 dimethomorph 및 mandipropamid의 회수율 시험

무처리 감귤 시료 10 g에 각각의 표준용액을 0.01 (MLOQ) 과 0.1 mg/kg (10 MLOQ) 수준으로 처리하고 dimethomorph의 경우 0.4 mg/kg, mandipropamid의 경우 0.2 mg/kg의 고 농도 수준을 추가로 처리하여 잔류분석 과정과 동일한 방법으로 Table 3 및 Table 4의 기기조건으로 3반복 분석하였다. Dimethomorph의 경우 *E*-isomer와 *Z*-isomer의 합으로 정량하였다.

안전성 평가

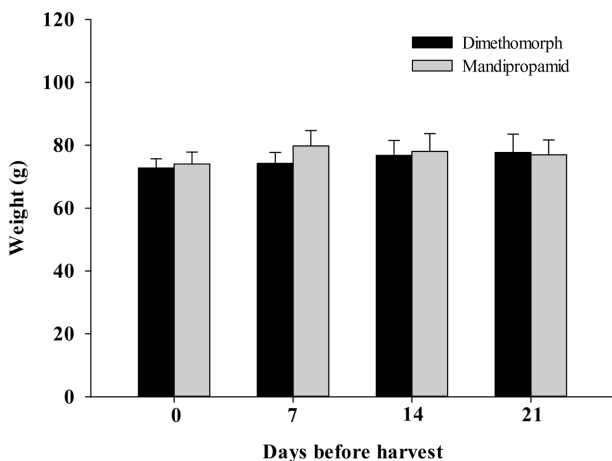
감귤 중 dimethomorph 및 mandipropamid의 안전성 평가를 위하여 일일섭취허용량(acceptable daily intake, ADI) 대비 일일섭취추정량(estimated daily intake, EDI)인 %ADI로 산출하여 평가하였으며, 식 (2)와 (3)에 방정식을 제시하였다(RDA, 2022; Park, 2022). 감귤의 일일섭취량인 0.01147 kg을 최대 잔류량과 곱한 후 한국인의 평균 체중으로 나누어 일일섭취추정량을 산출하였다(KHIDI, 2020).

Table 3. LC-MS/MS conditions for dimethomorph

Instrument	LCMS-8040 (Shimadzu, Japan)				
Mobile phase	A: 0.1 % formic acid, 5 mM ammonium formate in water B: 0.1 % formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol A/B = 35/65(v/v)				
Flow rate	0.2 mL/min				
Column	CAPCELL CORE C18 (150 mm × 2.1 mm, 2.7 μm),				
Column temp.	40°C				
Injection volume	2 μL				
Ionization source	Electrospray ionization (ESI)				
Polarity	Positive (+)				
Nebulizing gas flow	3 L/min				
CID Gas	230 kPa				
MRM condition					
Compound	Precursor ion (m/z)	Quantifier ion (m/z)	CE (V)	Qualifier ion (m/z)	CE (V)
Dimethomorph	388.1	301.05	22	165.05	31

Table 4. LC-MS/MS conditions for mandipropamid

Instrument	LCMS-8040 (Shimadzu, Japan)				
Mobile phase	A: 0.1 % formic acid in water				
	B: 0.1 % formic acid in acetonitrile				
	A/B = 45/55(v/v)				
Flow rate	0.2 mL/min				
Column	CAPCELL CORE C18 (150 mm × 2.1 mm, 2.7 μm)				
Column temp.	40°C				
Injection volume	2 μL				
Ionization source	Electrospray ionization (ESI)				
Polarity	Positive (+)				
Nebulizing gas flow	3 L/min				
CID Gas	230 kPa				
MRM condition					
Compound	Precursor ion (m/z)	Quantifier ion (m/z)	CE (V)	Qualifier ion (m/z)	CE (V)
Mandipropamid	412.2	328.05	15	124.95	34

**Fig. 1.** Changes of mandarin weight during experimental period.

$$\text{일일섭취추정량(mg/kg·bw/day)} = \frac{\text{최대잔류량(mg/kg)} \times \text{일일섭취량(kg/day)}}{\text{한국인 평균체중 (60 kg)}} \quad (2)$$

$$\% \text{ADI (Risk index)} = \frac{\text{일일섭취추정량(mg/kg·bw/day)}}{\text{일일섭취허용량(mg/kg·bw/day)}} \times 100 \quad (3)$$

결과 및 고찰

재배기간 중 감귤의 중량 변화

최종 약제 살포 후 채취한 감귤의 무게는 dimethomorph의 경우 수확 3시간 전 처리구에서 72.8 ± 2.9 g, 7일전 처리구에서 74.3 ± 3.5 g, 14일전 처리구에서 76.8 ± 4.7 g, 21일전 처리구에서 77.7 ± 5.8 g이었고, mandipropamid의 경우

수확 3시간 전 처리구에서 74.1 ± 3.8 g, 7일전 처리구에서 79.8 ± 4.9 g, 14일전 처리구에서 78.0 ± 5.7 g, 21일전 처리구에서 77.0 ± 4.7 g으로 약제 및 처리구별로 감귤시료를 균일하게 채취하였음을 확인하였다(Fig. 1).

분석법의 검증

감귤 중 dimethomorph와 mandipropamid의 잔류분석법은 표준검량선의 직선성, 회수율시험을 통해 정확성 및 정밀성을 검증하였다. 표준검량선의 직선식과 결정계수(R^2)는 Table 5와 같이 나타났으며, matrix matched 검량선의 R^2 는 모두 1.0000으로 나타나 높은 직선성을 보였다. 감귤 중 두 성분의 MLOQ는 모두 0.01 mg/kg으로 정량분석에 적합하였고, 잔류분석법에 따른 회수율 시험결과, dimethomorph의 경우 85.4-97.4%이었고, mandipropamid의 경우 78.9-97.0%이었으며, 변이계수(Coefficient variation, CV)는 3.2%이내로 나타나, 농약의 등록시험 기준과 방법에서 권고하는 회수율 70~120%, CV 20% 이내를 만족하였다(Table 6).

- 감귤 중 dimethomorph의 MLOQ

$$0.01 \text{ (mg/kg)} = \frac{0.01 \text{ (ng)} \times 10 \text{ (mL)} \times 2}{2 \text{ (}\mu\text{L)} \times 10 \text{ (g)}}$$

- 감귤 중 mandipropamid의 MLOQ

$$0.01 \text{ (mg/kg)} = \frac{0.01 \text{ (ng)} \times 2 \text{ (mL)} \times 5 \text{ (mL)} \times 2}{2 \text{ (}\mu\text{L)} \times 10 \text{ (g)} \times 1 \text{ (mL)}}$$

수확 전 약제 처리일에 따른 잔류 특성

수확 전 처리일을 달리하여 살포한 감귤 중 시험농약의 처리구별 잔류량은 Table 7과 같다. Dimethomorph의 경우,

Table 5. Linear equations of calibration curves for the quantitation of two pesticides in mandarin

Pesticides	Linear equation	R ²
Dimethomorph	y = 19,216,558.2x + 4,451.9	1.0000
Mandipropamid	y = 6,096,918.7x + 2,128.4	1.0000

Table 6. Recoveries of the analytical method of two pesticides in mandarin

Pesticides	Fortification (mg/kg)	Average recovery (%)	SD ^{a)} (%)	CV ^{b)} (%)	MLOQ ^{c)}
Dimethomorph	0.01	88.5	2.8	3.2	0.01
	0.1	88.8	1.1	1.2	
	4.0	96.1	1.1	1.2	
Mandipropamid	0.01	80.9	2.6	3.2	0.01
	0.1	85.6	0.8	0.9	
	2.0	95.8	1.5	1.6	

^{a)}Standard deviation

^{b)}Coefficient of variation = (standard deviation/average) × 100

^{c)}Method limit of Quantitation

Table 7. Residue level of two pesticides in mandarin

Pesticides	Spray day before harvest	Residue level (mg/kg)			
		Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Mean ± S.D ^{a)}
Dimethomorph	14-7-0	3.06	2.86	3.02	2.98 ± 0.11
	21-14-7	2.11	2.40	2.34	2.28 ± 0.15
	30-21-14	2.08	2.04	2.18	2.10 ± 0.07
	40-30-21	1.54	1.45	1.73	1.57 ± 0.14
Mandipropamid	14-7-0	0.92	1.26	1.25	1.14 ± 0.19
	21-14-7	0.86	0.83	0.83	0.83 ± 0.02
	30-21-14	0.61	0.52	0.58	0.57 ± 0.05
	40-30-21	0.49	0.48	0.45	0.47 ± 0.02

^{a)}Standard deviation

수확 3시간 전, 7일전, 14일전, 21일전에 3회 처리한 처리구의 평균 잔류량은 각각 2.98 ± 0.11, 2.28 ± 0.15, 2.10 ± 0.07, 1.57 ± 0.14 mg/kg이었으며, mandipropamid의 평균 잔류량은 1.14 ± 0.19, 0.84 ± 0.02, 0.57 ± 0.05, 0.47 ± 0.02 mg/kg으로, 초기 잔류량 대비 21일 경과 후 각각 47.2% 및 58.6% 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한, 두 성분 모두 수확 예정일에 근접하여 약제를 살포한 처리구일수록 잔류량이 높았는데 이는 tebuconazole의 잔류성에 미치는 몇 가지 변동요인의 영향을 분석한 Han et al., (2004)의 연구에서 처리횟수가 동일한 조건에서 최종 처리후 경과일수가 짧을수록 잔류량이 높게 나타났다는 보고와 유사하였다. 작물 중 농약 잔류량은 다양한 요인에 의해 결정되는데 이 연구의 경우 재배조건 등은 동일하기 때문에 살포액의 농도, 농약의 이화학적 특성, 농약의 제형 등이 주요 요인인 것으로 판단되었다(Son et al., 2012; An et al., 2019; Yang et al., 2020).

Dimethomorph 및 mandipropamid의 수확당일의 초기 잔류량은 각각 2.98 mg/kg 및 1.14 mg/kg로 dimethomorph가 2.6배 더 높았는데, 이는 유효성분 함량 및 희석배수를 고려한 dimethomorph 및 mandipropamid 살포액의 농도가 각각 250 mg/L 및 113.0 mg/L로 dimethomorph가 mandipropamid에 비해 2.2배 살포액의 농도가 높았기 때문이라고 생각된다. 또한 감귤 중 dimethomorph의 생물학적 반감기는 15.6일, mandipropamid는 24.2일로 mandipropamid가 1.55배 길게 나타났는데(Fig. 2), Lee et al., (2019)의 triazole계 농약 6종의 물리화학적 특성과 생물학적 반감기의 통계 분석 결과에 따르면 농약의 반감기는 5종의 물리화학적 특성[분자량, Log P, 물에 대한 용해도, 증기압 및 산해리 상수 지수 (pKa)]중 Log P 및 pKa와 음의 상관성을 가져 그 값이 클수록 소실속도가 빠르다고 하였다. 하지만 본 연구에서 dimethomorph와 mandipropamid는 비헤리성 화합물로 Log

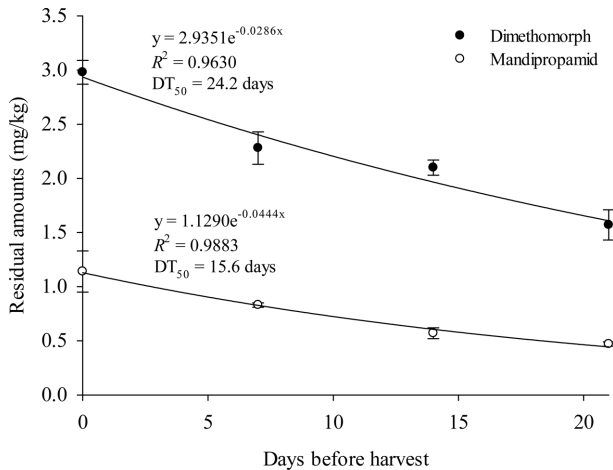
Table 8. Risk assessment of pesticides in mandarin

Pesticides	Highest residue (mg/kg)	Food daily intake (kg/day)	ADI ^{a)} EDI ^{b)}		%ADI ^{c)}
			(mg/kg·b.w./day)		
Dimethomorph	3.06	0.01147	0.2	5.85×10^{-4}	0.29
Mandipropamid	1.26		0.05	2.41×10^{-4}	0.48

a) Acceptable daily intake

b) Estimated daily intake

c) Risk index; (EDI/ADI) × 100

**Fig. 2.** Dissipation patterns of two pesticides in mandarin.

P 값만으로 비교해봤을 때 각각 2.63-2.73 (E-Z isomer) 및 3.2로 mandipropamid가 더 높았지만 반감기가 더 긴 상반된 결과를 보였다. 이와 같이 Log P에 따라 잔류양상이 달라질 수 있는데 이를 구명하기 위해서는 많은 수의 농약에 대한 연구가 필요하기 때문에 이 연구에서는 이를 구명할 수 없었다. 또한 농약의 물리화학적 특성 뿐만 아니라 농약의 제형도 농약의 소실에 영향을 주는 대표적인 요인 중 하나이다. 본 연구에서 dimethomorph의 경우 수화제, mandipropamid의 경우 액상수화제를 사용하였는데 일반적으로 수화제보다 액상수화제의 부착량이 높고 작물 표면의 침투성이 크기 때문에 관수 및 환경적 요인으로부터 소실 가능성이 적어 긴 반감기를 보이는 것으로 알려져 있다(Lee et al., 2019; Sardar et al., 2022). Kim et al., (1997)의 제형에 따른 농약의 작물체 부착성 연구에 따르면 tricyclazole은 벼 잎에 대한 액상수화제의 부착량이 수화제보다 약 19% 더 많았다고 보고한 바 있다. 또한 복숭아 중 methoxyfenozide 및 novaluron의 반감기는 각각 4.41일 및 14.81일로 액상수화제를 사용한 novaluron의 반감기가 수화제를 사용한 methoxyfenozide보다 더 길게 나타난 결과와 유사하였다(Cho et al., 2013). 아울러 작물의 비대생장 또한 농약의 잔류성에 영향을 주는 요인 중 하나로 알려져 있는데(Yang et al., 2020; Park et al., 2022), 본 시험에서는 약제별 처리구별 일정한 무게의 감귤 시료를 채취하였기 때문에 작물 비대생장에 의

한 농약 잔류량의 희석 효과는 없을 것으로 판단되었다.

안전성 평가

감귤에 대한 dimethomorph 및 mandipropamid의 안전성을 평가하기 위해 ADI와 EDI를 이용하여 일일섭취추정량을 이용하여 %ADI를 산출하였다(Table 8). 각 농약의 %ADI는 dimethomorph의 경우 0.29%, mandipropamid의 경우 0.48% 수준으로 확인되었다. FAO/WHO에서는 %ADI가 10% 미만인 경우 잔류농약의 위험성이 낮다고 보고되어 있으며(Lee et al., 2019), 시험 농약의 최대 잔류량을 기준으로 하여 각 농약 모두 0.5% 미만으로 나타났기 때문에 감귤에 대한 잔류수준은 안전한 것으로 판단되었다. 또한 감귤의 경우 생으로 섭취하는 엽채류와 달리 껍질을 제거하고 섭취하고 통조림, 잼, 술, 음료 및 즙청 등의 가공식품으로 많이 소비되고 있는데(MAFRA, 2019), 껍질제거나 세척 및 가공과정을 통해 농약의 잔류량은 크게 감소하는 것으로 알려져 있다. 껍질 제거에 따른 잔류농약의 감소율은 풋갈 중(mancozeb 등 30성분) 55.0-100%, 단감 중(chlorfenapyr) 100%, 오이 중(carbaryl 및 mancozeb) 36.7-43.6%, 참외 중(dimethomorph 등 6종) 60.1-96.6%로 보고된 바 있다(Saeedi Saravi and Shokzadeh, 2016; Kim et al., 2018; Jeong et al., 2019; An et al., 2020). 오이 세척에 따른 농약의 제거율은(carbaryl 및 mancozeb) 45.4-63.2%로 보고되었으며(Saravi and Shokzadeh, 2016), 딸기 중 세척 및 가공(잼)에 따른 잔류농약의 감소율은(acetamiprid 등 10성분) 각각 9.2-65.1% 및 59.8-98.4%로 보고된 바 있다(Kwak et al., 2019). 이와 같이 세척 및 가공 중의 열분해 및 휘발 등으로 농약의 잔류량은 대부분 감소되므로 식품섭취에 따른 실질적 위해성은 더욱 낮아 안전할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 농촌진흥청 연구사업(PJ015162)" 및 국립 환경대학교 "대학원 연구역량 장학생 지원 사업"의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

Author Information and Contributions

Tae-Hyun Lee, Enbio Co., Ltd. Life Science Research Center, Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-8281-6980>

Kyu-Won Hwang, Department of Plant Resources and Landscape Architecture, Hankyong National University, Postdoctoral researcher, <https://orcid.org/0000-0002-7558-2194>

Kyoung-Su Jeong, Enbio Co., Ltd. Life Science Research Center, Researcher, <https://orcid.org/0000-0001-6549-5452>

Jeong-Hun Sun, Hansalim Agro-Food Analysis Center, Hankyong National University Industry Academic Cooperation Foundation, Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-1531-9690>

Hyun-Jin Kim, Joint Experimental Laboratory Hankyong National University, Researcher, <https://orcid.org/0000-0001-5026-5718>

Sang-Jeong Park, Department of plant life and environment sciences, Hankyong National University, Master student, <https://orcid.org/0000-0001-8845-5912>

Joon-Kwan Moon, Department of Plant Resources and Landscape Architecture, Hankyong National University, Professor, <https://orcid.org/0000-0001-9944-7475>

Literature cited

An JM, Chang SY, Lim HJ, Park JO, Kim IS, et al., 2020. Reduction of pesticide residues in Korean melon after washing and peeling. *Korean J. Pestic. Sci.* 24(1):51-62.

An JM, Shin SJ, Kim MG, Hwang HR, Chang SY, et al., 2019. Residual characteristics of etofenprox, pyrifluquinazon, spirotetramat and sulfoxaflor in cow parsnip (*Heracleum moellendorffii* L.) of minor crop. *Korean J. Pestic. Sci.* 23(2):61-69.

Cho KW, Park JH, Kim JW, Yoon JY, Moon HR, et al., 2013. Establishment of Pre-Harvest Residue Limit (PHRL) of methoxyfenozide and novaluron on peaches. *Korean J. Pestic. Sci.* 17(1):6-12.

Fungicide Resistance Action Committee, 2022. FRAC Code List ©*2022 <https://www.frac.info/docs/default-source/publications/frac-code-list/frac-code-list-2022-->

final.pdf?sfvrsn=b6024e9a_21 (Accessed Apr. 25. 2022)

Gabriele M, Frassinetti S, Caltavuturo L, Montero L, Dinelli G, et al., 2017. Citrus bergamia powder: Antioxidant, antimicrobial and anti-inflammatory properties. *J. Funct. Foods.* 31:255-265.

Han SS, Lo SC, Ma SY, 2004. Effect of some variation factors on dissipation of tebucoazole in grape. *Korean J. Environ Agric.* 23(3):142-147.

Jeong DK, Lee HJ, Bae JY, Jang YS, Hong SM, et al., 2019. Chlorfenapyr residue in sweet persimmon from farm to table. *J. Food Prot.* 82(5):810-814.

Kim CK, Lee JK, Oh SA, Kim YE, Kwon EY, et al., 2021. Monitoring of pesticide residues in agricultural products in Gangseo, Seoul, by introduction of the positive list system. *J. Food Hyg. Saf.* 36(2):163-171.

Kim DW, Jin SH, Lee JM, Kim SM, Kim YR, et al., 2018. Monitoring of pesticide residues in immature citrus fruits and the characteristics by processing methods. *Korean J. Pestic. Sci.* 22(4):300-315.

Kim JB, Song BH, Chun JC, Im GJ, Im YB, et al., 1997. Effect of sprayable formulations on pesticide adhesion and persistence in several crops. *Korean J. Pestic. Sci.* 1(1):35-40.

KHIDI, 2020. National nutrition statistics food intake, Korea Health Industry Development Institute. <https://www.khidi.or.kr> (Accessed Aug. 12. 2022)

KOSIS, 2019. Production of fruits, Korean Statistical Information Service. https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=101&tblId=DT_1ET0296&vw_cd=MT_ZTITLE&list_id=K1_19&scrId=&seqNo=&lang_mode=ko&obj_var_id=&itm_id=&conn_path=MT_ZTZTIT&path=%252FstatisticsList%252FstatisticsListIndex.do (Accessed Apr. 25. 2022)

Kwak SY, Lee SH, Jeong HR, Nam AJ, Sarker A, et al., 2019. Variation of pesticide residues in strawberries by washing and boiling processes. *Korean J. Environ Agric.* 38(4):281-290.

Lee HD, Ihm YB, Kwon HY, Kim JB, Kyung KS, et al., 2005. Dissipation pattern of pesticide residues in/on different varieties of lettuce applied with foliar spraying under greenhouse condition. *Korean J. Pestic. Sci.* 9(4):354-358.

Lee MG, Gang GR, Kim TS, Yang YS, Kim SG, 2019. Monitoring and risk assessment of pesticide residues in dried pepper and pepper powder in Gwangju. *Korean J. Pestic. Sci.* 23(1):40-50.

Lee SH, Kwak SY, Hwang JI, Kim HJ, Kim TH, et al., 2019. Correlation between physicochemical properties and biological half-life of triazole fungicides in perilla leaf. *J. Appl. Biol. Chem.* 62(4):407-415.

Ministry Agriculture Food and Rural Affairs, 2019. 2019 Fruits products processing situation. <http://lib.mafra.go.kr/skyblueimage/5844.pdf> (Accessed Apr. 22. 2022)

MFDS, 2022. Maximum Residue Limit, Ministry of Food and

- Drug Safety. [https:// residue.foodsafetykorea.go.kr/prd/mrl](https://residue.foodsafetykorea.go.kr/prd/mrl) (Accessed May. 10. 2022)
- Park BK, Kim SH, Ye EY, Lee HJ, Seo SJ, et al., 2020. A study on the safety of powdered agricultural products in Incheon. *J. Food Hyg. Saf.* 35(2):136-145.
- Park JU, Bae BJ, Woo SW, Jeong HJ, Jang YJ, et al., 2022. Residual characteristics and risk assessments of afidopyropen, pydiflumetofen and mefenitruconazole in perilla leaves. *Korean J. Pestic. Sci.* 26(1):65-73.
- Rafiq S, Kaul R, Sofi SA, Bashir N, Nazir F, et al., 2018. Citrus peel as a source of functional ingredient: A review. *J Saudi Soc Agric Sci.* 17(4):351-358.
- RDA, 2022. Acceptable Daily Intake (ADI), Rural Development Administration. <https://psis.rda.go.kr/psis/saf/evl/toxcty/adiToxctyLst.ps?menuId=PS00380> (Accessed Aug. 2. 2022)
- RDA, 2022. Pesticide Safety Information System, Rural Development Administration. <https://psis.rda.go.kr/psis/agc/res/agchmRegistStusLst.ps> (Accessed Feb. 25. 2022)
- Saeedi Saravi SS, Shokrzadeh M, 2016. Effects of washing, peeling, storage, and fermentation on residue contents of carbaryl and mancozeb in cucumbers grown in greenhouses. *Toxicol. Ind. Health.* 32(6):1135-1142.
- Sardar SW, Byeon GD, Choi JY, Ham HJ, Ishag AESA, et al., 2022. Residual characteristics and safety assessment of the insecticides spiromesifen and chromafenozide in lettuce and perilla. *Sci. Rep.* 12(4675).
- Son KA, Kang TK, Park BJ, Kim TK, Gil GH, et al., 2012. Effect of field location and spray device on pesticide residue in chilli peppers. *Korean J. Pestic. Sci.* 16(3):230-235.
- Tundis R, Loizzo MR, Menichini F, 2014. An overview on chemical aspects and potential health benefits of limonoids and their derivatives. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 54(2):225-250.
- Turner JA, 2015. *The Pesticide Manual: A World Compendium Seventeenth Edition.* BCPC, Alton, Hampshire UK. pp.365-367, 693-694.
- Yang SH, Lee JI, Choi H, 2020. Residue dissipation patterns of indoxacarb and pymetrozine in broccoli under greenhouse conditions. *Korean. J. Environ. Agric.* 39(1):75-82.

감귤 중 Dimethomorph 및 Mandipropamid의 잔류 양상

이태현^{1,†} · 황규원^{2,‡} · 정경수¹ · 선정훈³ · 김현진⁴ · 박상정² · 문준관^{2*}

¹인바이오 주식회사 생명과학 연구소, ²한경대학교 식물자원조경학부,

³한경대학교 산학협력단 한살림농식품분석센터, ⁴한경대학교 공동실험실습관

요 약 본 연구는 감귤 중 살균제 dimethomorph와 mandipropamid의 잔류특성과 위해성을 평가하기 위하여 수행되었다. 시험농약인 dimethomorph와 mandipropamid는 수확 전 약제 처리일을 다르게 설정하여 각각 1000배 및 2000배 희석액을 200 L/10 a의 약량으로 3회 살포하였다. 감귤 시료는 액체크로마토그래피와 결합한 텐덤 질량분석기(LC-MS/MS)로 분석하였고 분석법상 정량한계(MLOQ)는 두 살균제 모두 0.01 mg/kg이었다. 감귤 중 dimethomorph 및 madipropamid의 평균 회수율은 각각 88.5-96.1% 및 80.9-95.8%의 범위로 양호했다. 감귤 중 dimethomorph 및 madipropamid의 잔류량은 각각 1.45-3.06 mg/kg 및 0.45-1.26 mg/kg이었다. 감귤 중 두 살균제의 잔류량은 수확일에 가까워질수록 증가하는 경향을 보였다. First order kinetics model에 따르면 감귤 중 dimethomorph의 반감기는 24.2 일, mandipropamid는 15.6일로 mandipropamid가 dimethomorph의 반감기보다 짧았다. %ADI (일일섭취허용량 대비 일일섭취추정량)를 이용한 위해성 평가는 두 살균제 모두 0.5% 미만으로 안전한 수준을 나타냈다.

색인어 디메토모르프, 만디프로파미드, 잔류량, 위해성 평가