



ORIGINAL ARTICLES

생산단계 잔류허용기준 설정을 위한 아욱 중 Chlorfenapyr 및 Spiromesifen의 잔류 특성 연구

정경수^{1,†} · 황규원^{2,†} · 선정훈³ · 가승준⁴ · 박현지⁴ · 김용덕⁴ · 문준관^{2*}

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

Residual Characteristics of Chlorfenapyr and Spiromesifen in Curled mallow for Establishing Pre-Harvest Residue Limits

Kyoung-Su Jeong^{1,†}, Kyu-Won Hwang^{2,†}, Jung-Hun Sun³, Seung Jun Ka⁴, Hyun Ji Park⁴, Yong Deok Kim⁴, 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

⁴Department of Applied Science in Natural Resources and Environment, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea

(Received on November 22, 2022. Revised on December 14, 2022. Accepted on December 15, 2022)

Abstract This study investigated the residual characteristics of the insecticidal chlorfenapyr and spiromesifen in Curled mallow to suggest pre-harvest residue limits (PHRLs). The pesticides were sprayed on Curled mallow two different region of Anseong (field 1) and Icheon (field 2) under a greenhouse conditions according to safe use guidelines. The Curled mallows for residue analysis were collected from the both fields at 0 (3 hr), 1, 2, 3, 5, 7 and 10 days after the treatments, and analyzed with HPLC. Method limit of quantitations were 0.05 mg/kg for two pesticides, and the average recoveries ranged on 81.7-102.0% with below 10.6% of coefficient variation. The minimum value of dissipation rate constant at 95% confidence interval of field 1 and 2 were 0.0995 and 0.0607 for chlorfenapyr and 0.0915 and 0.0765 for spiromesifen, respectively. The residual levels of two pesticides in Curled mallow at 0 days after treatments were below MRL and the PHRL of chlorfenapyr and spiromesifen using dissipation rate constant were recommended as 16.5-24.3 mg/kg and 53.7-62.4 mg/kg for 10 days before harvest, respectively.

Key words Chlorfenapyr, Spiromesifen, Curled mallow, dissipation rate constant, pre-harvest residue limit

서 론

농약은 농작물에 다양하게 발생하는 해로운 병해충 및 잡초를 방제하기 위한 농산물 생산에 있어 필수불가결한 농업 자재이지만 작물 재배과정 중 사용된 농약은 필연적으로 농산물에 잔류하게 되어 이를 섭취 시 건강상의 문제를 야기

할 수 있다(Lee et al., 2015; Jeon et al., 2015; Park et al., 2022). 이러한 잔류농약에 대한 안전성을 확보하기 위해 농촌진흥청에서는 농작물 재배 시 안전한 농약 사용을 위하여 농작물별 농약안전사용기준을 설정하고 있으며, 식품의약품안전처에서는 농약 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)을 설정하여 관리하고 있다. 농산물 중 잔류농약에 대한 안전성 검사는 대부분 유통단계에서 이뤄지고 있으며, MRL을 초과한 부적합 농산물은 전량 회수 및 폐기처분을 하게 되는데 이는 생산자에게는 막대한 경제적 손실을 초래

*Corresponding author

E-mail: jkmoon@hknu.ac.kr

†The authors contributed equally to this work

할 수 있으며 소비자에게는 허용기준을 초과한 농약이 잔류된 농산물의 섭취로 건강상의 문제가 발생 할 수 있다 (Choung et al., 2016; Yang et al., 2020a). 이에 식품의약품 안전처에서는 부적합 농산물이 출하·유통되기 전인 생산단계에서 농산물 중 잔류농약의 안전기준 적합 여부를 조사하고 있다. 즉, 생산단계 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)을 설정·고시하여 출하 전 농산물 중 농약의 잔류량을 검사하고 부적합 판정이 나올 경우, 출하 연기나 폐기 등 시중에 유통되지 않도록 사전 차단하여 농산물에 대한 안전성을 확보하고 있다(MFDS, 2021). PHRL은 농약을 농약안전사용기준에 따라 살포한 후 일자별 시료를 채취하여 잔류량을 분석하고 이 결과로부터 통계학적 회귀를 통하여 잔류소실곡선을 추정하고 생물학적 반감기 및 감소상수를 산출, 출하일의 잔류량을 식품공전의 잔류허용기준으로 대입한 후 출하 전 10일까지의 일별 잔류량을 산출하여 설정하고 있다(MFDS, 2014).

아욱(*Malva verticillata* L., Curled mallow)은 온대 및 아열대 지방에 분포하는 한두해살이풀이며, 우리나라를 포함한 아시아 및 유럽 남부에서 채소 및 한방 재료로 재배되고 있다(Kwak et al., 2020). 아욱은 봄(파종기; 2월 상순~4월 하순, 수확기; 3월 중순~6월 중순)과 가을(파종기; 8월 하순~10월 중순, 수확기; 10월 중순~12월 중순)에 재배가 가능하며 식품별 섭취량 중 상위 100품목(백미의 99품목)중 채소류(양과 외 46품목)에 해당하는 작물로 최근 3년간 특히 4월에 부적합률이 높아 특별관리대상 농산물로 분류하고 있다(MFDS, 2021; RDA, 2022a).

Chlorfenapyr 및 spiromesifen의 물리화학적 성질은 Table 1과 같으며(BCPC, 2015), 10% chlorfenapyr 액상수화제는 가지를 포함한 다양한 작물(가지 외 104품목)의 해충 방제(도둑나방 외 39종)에 사용되고 있으며 아욱 중 도둑나방, 파밤나방 및 접방이응애 방제에 사용되고 있다. 또한 20% spiromesifen 액상수화제는 감을 포함한 다양한 작물(감 외

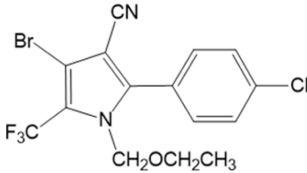
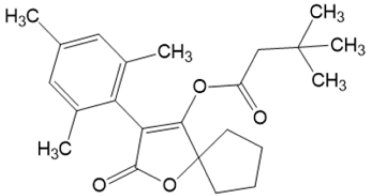
54품목)의 해충 방제(굴녹응애 외 13종)에 사용되고 있으며 아욱 중 차응애 및 접방이응애 방제에 사용되고 있다(RDA, 2022b). Chlorfenapyr는 arylpyrrole계 살균제로 수소이온 구배형성을 저해, 접촉독 및 소화중독에 의한 살충효과를 나타내며 spiromesifen은 tetrionic acid계 살균제로 해충의 지질생합성을 저해하여 살충효과를 보이는 것으로 알려져 있다(IRAC, 2022; RDA, 2022b). Chlorfenapyr 및 spiromesifen의 아욱 중 MRL은 각각 9.0 및 25.0 mg/kg으로 설정되어 있으며, 현재 아욱 중 PHRL은 bifenthrin, imidacloprid 및 pymetrozine에 대해서만 설정되어 있다(MFDS, 2022). 따라서 본 연구에서는 4월에 특히 부적합률이 높은 4월 특별관리 대상 농산물인 아욱을 대상으로 chlorfenapyr와 spiromesifen을 농약 안전사용기준에 맞게 농약을 살포하여 일자별 잔류수준을 분석하고, 이를 바탕으로 통계학적 유의성이 인정되는 잔류감소 회귀식과 감소상수를 산출하여 PHRL 설정을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

시약, 재료 및 기구

Chlorfenapyr (99.2%)와 spiromesifen (99.6%)의 분석용 표준품은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)로부터 구입하여 사용하였다. Acetone, acetonitrile (ACN), dichloromethane (DCM), ethyl acetate (EA) 및 *n*-hexane (Hex) 은 Brudick & Jackson (Muskegon, MI, USA)의 HPLC급을 사용하였으며, sodium chloride와 sodium sulfate anhydrous는 Samchun Chemical (Seoul, Korea)의 GR (Guaranteed Reagent) 급을 사용하였다. Water는 초순수 제조장치 Zener Power II (Human Co., Ltd, Seoul, Korea)를 사용하여 18.2 MΩ의 저항값을 갖는 3차 증류수를 사용하였다. 채취한 아욱 시료는 믹서기(NFM-8860, NYC, Korea)를 이용하여 균질화하였고, 진탕기(SK600, Lab. companion, Korea)를 이용하여

Table 1. Physico-chemical properties of chlorfenapyr and spiromesifen

Common name	Chlorfenapyr	Spiromesifen
Chemical structure		
IUPAC name	4-Bromo-2-(4-chlorophenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile	3-mesityl-2-oxo-1-oxaspiro[4.4]non-3-en-4-yl 3,3-dimethylbutyrate
Molecular weight	407.6	370.5 g/mol
Log K_{ow}	4.83	4.55
Vapor pressure	<0.012	0.007 mPa (20°C)
Solubility in water	0.14 (pH7)	0.13 (pH 4-9) (mg/L, 20-25°C)

추출하였다. 추출 시료는 Advantec No.2 여과지(Toyo Roshi Kaisha, Ltd, Tokyo, Japan)를 사용하여 감압 여과하였으며, 감압 농축기(N110-S, EYELA Co Ltd., Japan)를 사용하여 농축하였다. 시료의 정제는 florisol SPE (1 g) cartridge (Phenomenex, Torrance, CA, USA)를 사용하였으며, 질소 농축기(Hurricane-Lite, Cheongmin Tech, Korea)는 시료 용출액의 농축을 위해 사용하였다. 살포를 위해 사용한 농약 제품은 chlorfenapyr의 경우 10% 액상수화제(썩큐어, ㈜팜한농)를 사용하였고, spiromesifen의 경우 20% 액상수화제(지존, ㈜팜한농)를 사용하였다.

포장시험

시험작물은 아욱(품종: 치마아욱)이었으며, 포장 시험은 포장 간 변이를 반영하기 위해 위도가 서로 다르고 직선거리로 20 km 이상 떨어진 지역으로 경기도 안성(포장 1) 및 이천(포장 2)에 위치한 시설재배 농가에서 수행하였다. 아욱 파종일은 포장 1 및 포장 2에서 각각 2021년 2월 9일 및 2020년 3월 8일이었으며, 아욱 재배는 농가의 관행적인 방법에 따라 실시하였다. 전체 시험면적은 두 포장 모두 100 m²로 시험구는 반복구 당 10 m²로 각각 3반복 배치하고 2 m의 완충영역을 두고 무처리구(20 m²)를 배치하였다. 포장 시험 기간은 포장 1의 경우 2021년 3월 25일부터 2021년 4월 11일까지였으며, 포장 2의 경우 2021년 4월 13일부터 2021년 4월 30일까지이었고, 아욱 재배기간 중 하우스 내 온도 및 습도는 EL-USB-2-LCD data logger (LASCAR Electronics, Salisbury, China)로 측정하였다. Chlorfenapyr 10% 액상수화제와 spiromesifen 20% 액상수화제는 각각 2,000배 희석(5 mL/10 L)하여 각각 2구 노즐의 전동식 분무기(MSB205Li, MARUYAMA, Japan)를 사용하여 1 L/min (3.4 kgf/cm²)의 유속으로 약액이 흐를 정도로 7일간격 2회 살포하였다(Table 2). 아욱 표면에 맺힌 살포액이 완전히 마른 뒤(약제 살포 후 3시간)를 0일차로 하여 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10일차에 각 처리구별로 상품성이 있는 수확에 적합한 크기의 아욱을 반복당 1 kg 이상 채취하였다. 채취한 아욱은 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

Chlorfenapyr 표준품(순도 99.2%) 10.08 mg 및 spiromesifen 표준품(순도 99.6%) 10.04 mg을 각각 칭량하여 10 mL 용량 플라스크에 넣고 acetonitrile를 가하여 1,000 mg/L의 stock solution을 조제하였다. Chlorfenapyr 및 spiromesifen 조제한 stock solution을 acetonitrile를 이용하여 단계적으로 희석하여 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5 mg/L의 표준용액을 제조하였다. 이 중 10 µL를 HPLC에 주입하여 나타난 크로마토그램 상의 피크면적을 토대로 표준검량선을 작성하였다.

아욱 중 chlorfenapyr 및 spiromesifen의 분석정량한계

기기정량한계(Instrumental limit of quantitation, ILOQ)는 크로마토그램상의 signal to noise ratio (S/N)가 10 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, 최소검출량, 시료주입량, 시료채취량, 최종 시험용액량 및 분석조작에 따른 희석 또는 농축배수를 고려하여 식 (1)과 같이 산출하였다.

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

아욱 중 chlorfenapyr 및 spiromesifen의 잔류분석

균질화한 시료 10 g을 취하여 100 mL의 acetone을 가한 후 진탕기(200 rpm)에서 30분간 추출하였다. 추출물을 buchner funnel상에서 흡인여과하고 30 mL acetone으로 잔사 및 용기를 씻어 내려 앞의 여액과 합하였다. 여액을 500 mL 분액여두에 옮기고 50 mL 포화식염수와 450 mL 증류수를 차례로 가한 후 dichloromethane 70 mL로 2회 분배 추출하였다. dichloromethane 추출액을 20 g의 anhydrous sodium sulfate에 통과시켜 탈수하고 40°C 수욕상에서 감압농축, 건조한 후 hexane 2 mL에 재용해하여 정제과정에 사용하였다. SPE-Florisol (1 g)을 5 mL의 Hex으로 씻어 내린 후, Hex 2 mL에 재용해한 시료를 적하하고, chlorfenapyr의 경우 Acetone/Hex (10/90, v/v) 10 mL로 흘려 받고, spiromesifen의 경우 EA/Hex (10/90, v/v) 10 mL로 흘려 받아 질소건고

Table 2. Plot design for spraying pesticides onto Curled mallow

Pesticides	A.I ^{a)}	Formulation	Intervals (days)	PHI ^{c)}	Spray frequency	Dilution
Chlorfenapyr	10%	SC ^{b)}	7	7	2	2,000
Spiromesifen	20%	SC	7	7	2	2,000

a) Active ingredient
 b) Suspension concentrate
 c) Pre-harvest interval

Table 3. HPLC conditions for chlorfenapyr and spiromesifen

Pesticide	Chlorfenapyr	Spiromesifen
Instrument	Shimadzu Prominence UFLC (Kyoto, Japan)	Agilent 1100 series (Santa Clara, USA)
Detector	Photodiode array	Variable Wavelength
Mobile phase	A: Water, B: Acetonitrile A/B = 35/65 (v/v)	A: Water, B: Acetonitrile A/B = 20/80 (v/v)
Flow rate (mL/min)	1.0	1.0
Column	Brownlee SPP C18 (150 mm × 4.6 mm, 2.7 μm)	CAPCELL PAK C18 MG II (250 mm × 4.6 mm, 5.0 μm)
Column temp (°C)	40	40
Injection volume (μL)	10	10

하였다. 농축 직후 잔사를 acetonitrile 2 mL에 재용해하여 각각 10 μL씩 HPLC-PDA (Photodiode array detector) 및 HPLC-VWD (Variable wavelength detector)에 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak area를 표준검량선과 비교하여 잔류량을 산출하였다.

아욱 중 chlorfenapyr 및 spiromesifen의 회수를 시험

무처리 아욱 시료 10 g에 각각의 표준용액을 0.05 (MLOQ) 과 0.5 mg/kg (10 MLOQ) 수준으로 처리하고 chlorfenapyr의 경우 9.0 mg/kg, spiromesifen의 경우 25 mg/kg의 MRL 수준을 추가로 처리하여 잔류분석 과정과 동일한 방법으로 Table 3의 기기조건으로 3반복 분석하여 회수율 및 변이계수(Coefficient of variance, CV)를 산출하였다.

생물학적 반감기 및 PHRL 산출

최종 약제 살포일로부터 경과 일수에 따른 농약잔류량을 단순 1차 감쇄반응(simple first-order kinetics)으로 해석하여 회귀식 $C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$ (C_t : 잔류량, C_0 : 초기농도, k :감소상수, t : 시간)을 산출한 뒤 k 값을 이용하여 생물학적 반감기($t_{1/2}$)를 $\ln(2)/k$ 식으로 계산하였다. 회귀식의 통계학적 유의성을 검정하기 위해 상관계수의 제곱인 결정계수(coefficient of corre-

lation, R^2)와 분산분석을 거쳐 F -검정을 수행하였다. 통계 분석은 식품의약품안전처에서 제공한 잔류성 시험성적 회귀 분석 검정표를 이용하였으며 유의성이 인정되는 회귀계수는 95% 신뢰수준에서 최소값과 최대값을 나타내는데 농산물을 이용하는 소비자들의 농약으로부터의 안전을 위하여 이중 최소값을 감소상수로 선정하였다. 또한 최소값의 감소상수를 이용하여 출하일의 잔류량을 국내 식품의약품안전처의 식품공전 중 아욱에 대한 각 농약의 MRL을 대입한 후 출하 전 10일까지의 PHRL을 산출하였다(MFDS, 2014).

$$PHRL = MRL \times e^{kt}$$

결과 및 고찰

재배기간 중 온·습도 및 아욱의 중량 변화

시험 기간 중 포장 1 및 포장 2에서의 시설하우스 내 평균 온·습도는 각각 $15.4 \pm 1.9^\circ\text{C}$, $70.7 \pm 10.6\%$ 와 $17.8 \pm 3.4^\circ\text{C}$, $60.9 \pm 8.6\%$ 로 나타났으며, 최종약제 살포 후 아욱의 일자별 무게는 Fig. 1과 같았으며, 생육정도가 비슷한 크기의 아욱을 채취한 것을 확인하였다.

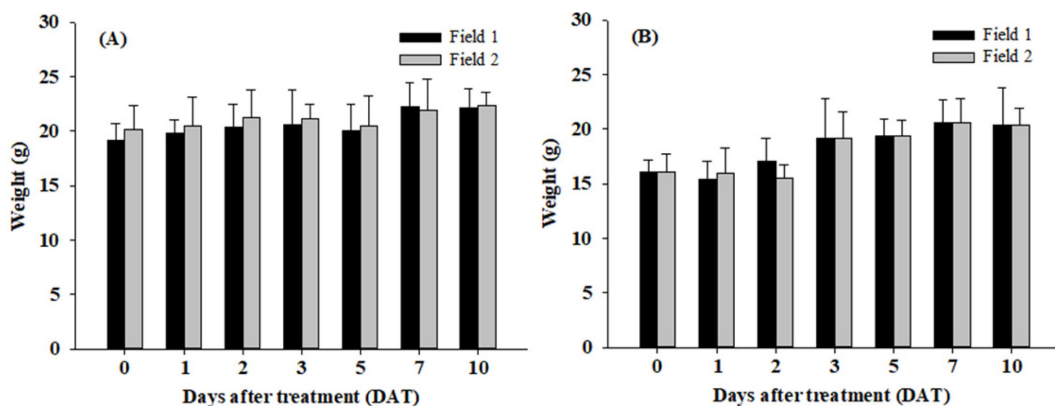
**Fig. 1.** Changes of Curled mallow weight during cultivation period (A; Chlorfenapyr, B; Spiromesifen).

Table 4. Linear equations of calibration curves for the quantitation of two pesticides in Curled mallow

Pesticides	Linear equation	R ²
Chlorfenapyr	y = 1,543.225x + 391.406	1.0000
Spiromesifen	y = 3,570.886x + 246.854	1.0000

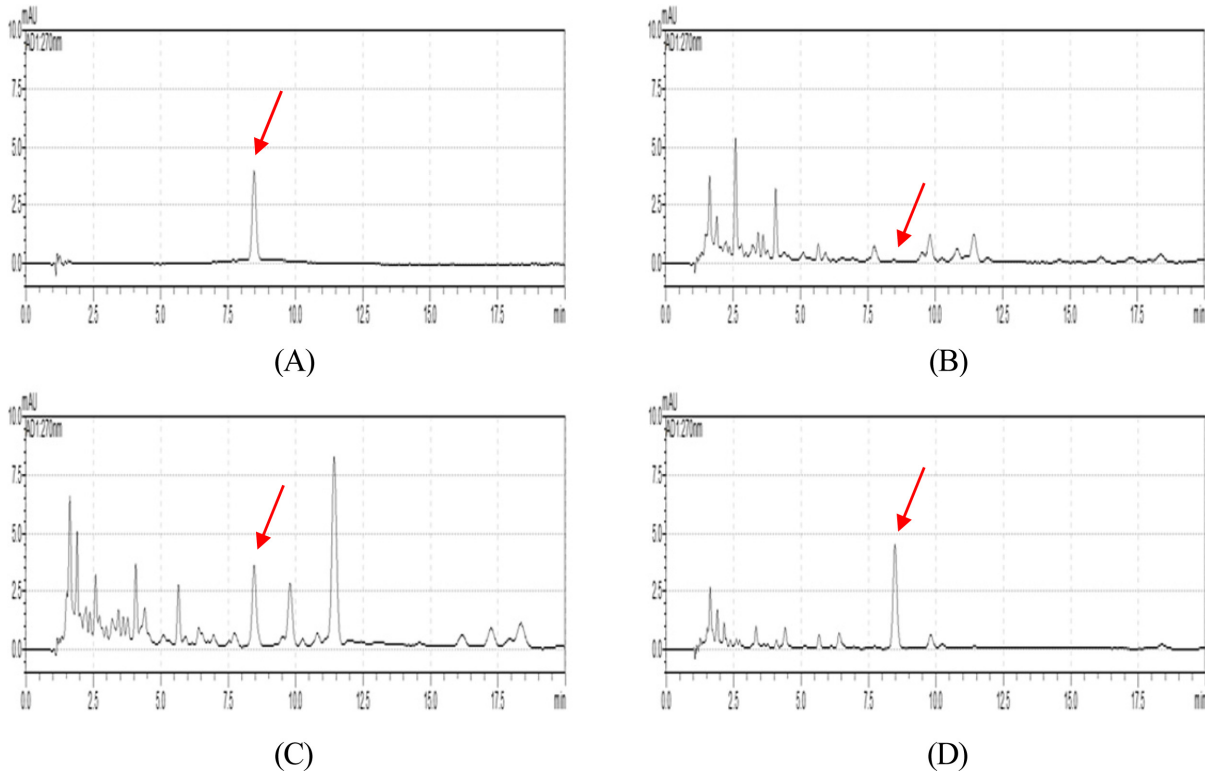


Fig. 2. HPLC chromatograms of chlorfenapyr in Curled mallow (A; chlorfenapyr 25 ng, B; control, C; 10 LOQ (fortified at 0.5 mg/kg), D; Curled mallow sample from 0 day after treatment (5-fold dilution).

분석법의 검증

아욱 중 chlorfenapyr와 spiromesifen의 잔류분석법은 표준검량선의 직선성, 회수율시험을 통해 정확성 및 정밀성을 검증하였다. 표준검량선의 직선성과 결정계수(R²)는 Table 4와 같이 나타났으며, 검량선의 R²는 모두 1.0000로 나타나 우수한 직선성을 보였다. Chlorfenapyr 및 spiromesifen의 머무름 시간은 각각 8.4 및 10.2분이었으며, 중첩되는 방해물질은 관찰되지 않았다(Fig. 2, 3). 아욱 중 각 성분의 MLOQ와 회수율 시험결과는 Table 5와 같으며, 아욱 중 두 성분의 MLOQ는 모두 0.05 mg/kg으로 정량분석에 적합하였고, 잔류분석법에 따른 회수율 시험결과, chlorfenapyr의 경우 MLOQ, 10 MLOQ 및 MRL 수준에서 각각 88.7 ± 7.3%, 90.4 ± 9.6% 및 80.2 ± 4.7%이었고, spiromesifen의 경우 각각 102.0 ± 2.2%, 81.7 ± 7.4% 및 83.2 ± 1.8%이었고, 변이계수(Coefficient variation, CV)는 10.6%이내로 두 농약 모두 식품의약품안전에서 권고하는 회수율 70~110%, CV 20%이내의 기준을 만족하였다(MFDS, 2014).

- 아욱 중 chlorfenapyr 및 spiromesifen의 MLOQ

$$0.05 \text{ (mg/kg)} = \frac{2.5 \text{ (ng)} \times 2 \text{ (mL)}}{10 \text{ (}\mu\text{L)} \times 10 \text{ (g)}}$$

아욱 재배기간 중 잔류량 변화

재배기간동안 10% chlorfenapyr 액상수화제와 20% spiromesifen 액상수화제를 7일 간격 2회 살포한 후 일자별로 시험농약의 잔류량을 측정하여 잔류 감소 양상을 분석하였다. 약제살포 후 시간이 경과함에 따라 잔류량은 감소하였으며 chlorfenapyr의 경우 포장 1 및 포장 2에서 0 일차 평균 잔류량은 각각 2.88 ± 0.20 mg/kg 및 3.12 ± 0.23 mg/kg으로 MRL (9 mg/kg)의 32.0% 및 34.7% 수준이었으며 10일차 평균 잔류량 0.89 ± 0.05 mg/kg 및 1.12 ± 0.06 mg/kg으로 0 일차 평균 잔류량 대비 각각 69.1%, 64.1% 감소하였다. Spiromesifen의 경우 포장 1 및 포장 2에서 0 일차 평균 잔류량은 각각 6.28 ± 0.25 mg/kg 및 5.55 ± 0.40 mg/kg으로 MRL (25 mg/kg)의 25.1% 및 22.2% 수준이었으며 10일차 평균 잔류량 1.77 ± 0.30 mg/kg 및 1.97 ± 0.13 mg/kg으로 0

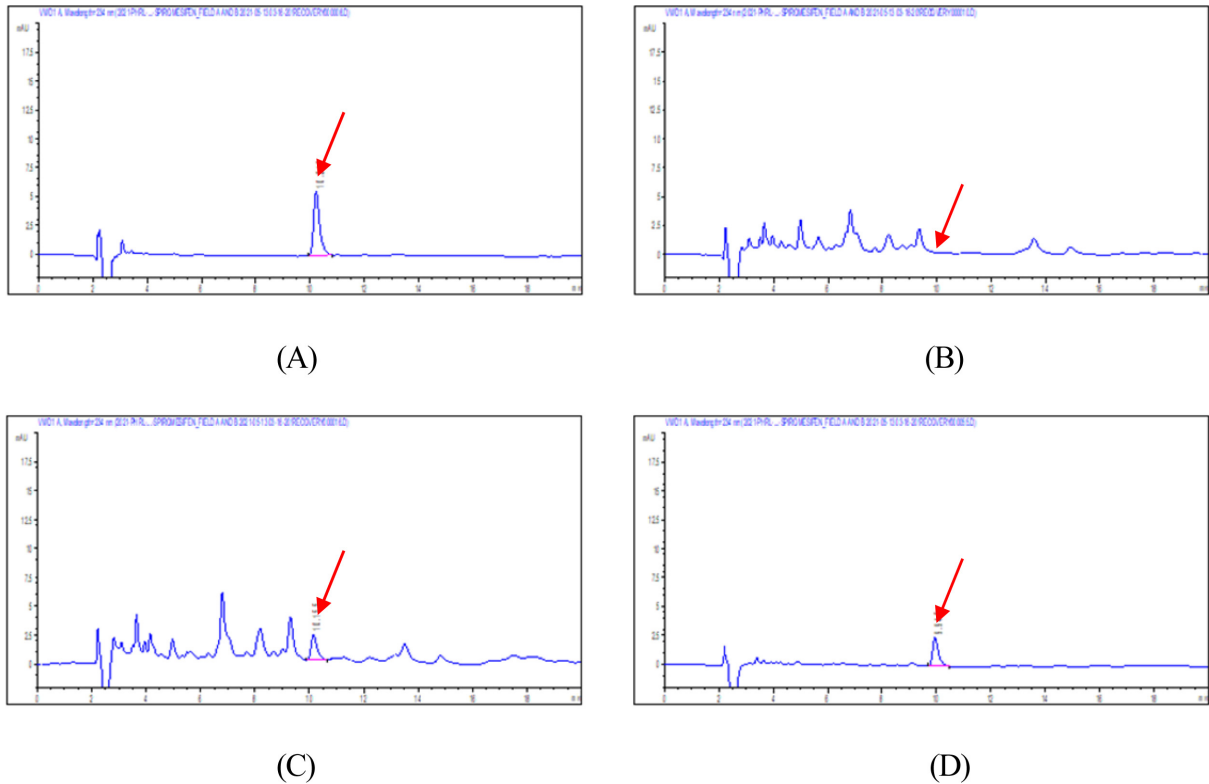


Fig. 3. HPLC chromatograms of spiromesifen in Curled mallow (A; spiromesifen 25 ng, B; control, C; 10 LOQ (fortified at 0.5 mg/kg), D; Curled mallow sample from 2 day after treatment (10-fold dilution).

Table 5. Recoveries of the analytical method of two pesticides in Curled mallow

Pesticides	Fortification (mg/kg)	Recovery (%)		MLOQ ^{c)} (mg/kg)
		Mean ± SD ^{a)}	CV ^{b)}	
Chlorfenapyr	0.05	88.7 ± 7.3	8.2	0.05
	0.5	90.4 ± 9.6	10.6	
	9	80.2 ± 4.7	5.8	
Spiromesifen	0.05	102.0 ± 2.2	2.2	0.05
	0.5	81.7 ± 7.4	9.0	
	25	83.2 ± 1.8	2.2	

^{a)}Standard deviation

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

^{c)}Method limit of Quantitation

일차 평균 잔류량 대비 각각 71.8%, 64.5% 감소하였다(Fig. 4). 최종약제 살포 후 chlorfenapyr 및 spiromesifen의 0일차 잔류량은 포장 1과 포장 2에서 각각 chlorfenapyr가 spiromesifen에 비하여 2.2 및 1.8배 낮게 나타났다. 작물 중 농약의 잔류량 감소특성은 농약자체의 물리화학적 특성 뿐만 아니라, 제제, 약제처리, 살포방법, 작물의 생육상태, 재배시기, 기상조건 및 처리 후 수확일까지의 경과일수 등 다양한 요인에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있다(Jeon et al., 2015; Park et al., 2018; Yang et al., 2020b). 본 연구에서는 희석 배수 및 유효성분 함량에 따른 살포약량(chlorfenapyr; 0.0085

kg a.i./10a, spiromesifen; 0.017 kg a.i./10a)차이 외에는 동일하거나 유사한 조건이었으므로 이 요인이 잔류농약 감소에 가장 큰 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

생물학적 반감기

시간경과에 따른 아욱 중 chlorfenapyr 및 spiromesifen의 잔류소실 특성을 알아보기 위해 일차별 잔류량을 토대로 단 순회귀분석을 수행하였으며 잔류농약의 감소상수 및 생물학적 반감기를 산출하였다. 상관계수의 제곱인 결정계수(R^2)와 분산분석을 거쳐 F -검정 및 t -검정을 수행한 결과, 통계학적

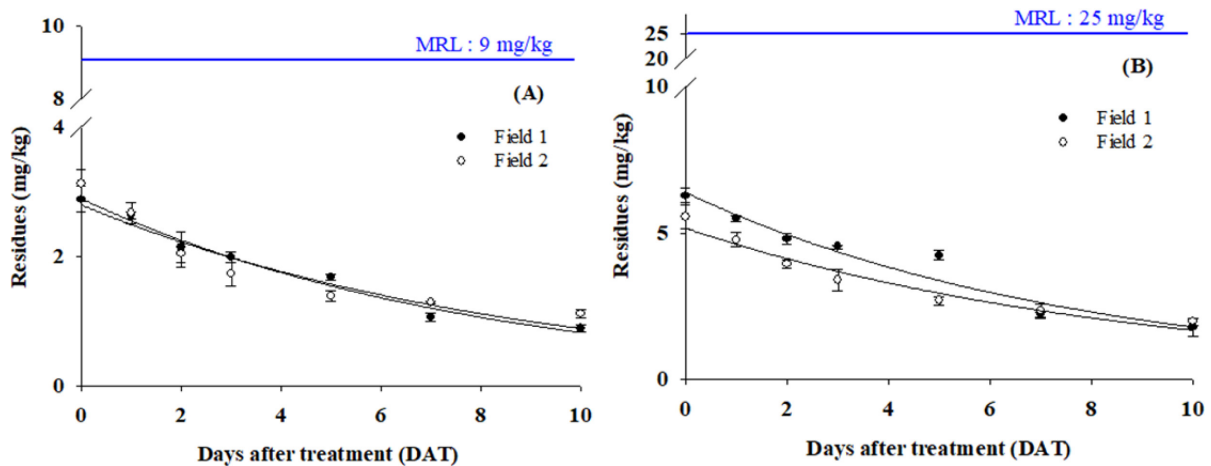


Fig. 4. Dissipation patterns of chlorfenapyr (A) and spiromesifen (b) in Curled mallow.

Table 6. Dissipation regression equations and biological half-lives of pesticides in Curled mallow

Pesticides	Field	Regression curve	R ²	k ^{a)}	t _{1/2} ^{b)}	MDC ^{c)}
Chlorfenapyr	1	y = 2.8693e ^{-0.1227x}	0.9737	0.1227	5.6	0.0995
	2	y = 2.6892e ^{-0.1017x}	0.8905	0.1017	6.8	0.0607
Spiromesifen	1	y = 6.4598e ^{-0.1298x}	0.9382	0.1298	5.3	0.0915
	2	y = 5.0223e ^{-0.1038x}	0.9504	0.1038	6.7	0.0765

a) Dissipation rate constant

b) Biological half-life (days)

c) Minimum value of dissipation constant at the 95% confidence interval

Table 7. Pre-harvest residue limit (PHRL) of chlorfenapyr and spiromesifen in Curled mallow

Pesticides	Field	PHRL (mg/kg)										
		10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Chlorfenapyr	1	24.3	22.0	20.0	18.1	16.4	14.8	13.4	12.1	11.0	9.9	9.0
	2	16.5	15.6	14.6	13.8	13.0	12.2	11.5	10.8	10.2	9.6	9.0
Spiromesifen	1	62.4	57.0	52.0	47.5	43.3	39.5	36.1	32.9	30.0	27.4	25
	2	53.7	49.8	46.1	42.7	39.6	36.7	34.0	31.5	29.1	27.0	25

유의성이 95% 신뢰수준에서 인정되었다. R²는 모두 0.89 이상으로 높은 상관관계를 나타냈으며(Table 6), 회귀식에 의해 산출된 아욱의 재배기간 중 chlorfenapyr 및 spiromesifen의 생물학적 반감기는 포장 1과 포장 2에서 각각 5.6, 6.8일 및 5.3, 6.7일이었다. 한편, 애호박(Park et al., 2011, Hwang et al., 2019), 오이(Lee et al., 2008; Lee et al., 2009; Hwang et al., 2012; Leem et al., 2017; Choi et al., 2018), 엇갈이배추(Lee et al., 2015; Choung et al., 2016), 브로콜리(Yang et al., 2020a) 및 들깨잎(Park et al., 2022) 등 최근 생산단계 잔류허용기준 설정을 위한 연구에 사용된 이들 시험작물의 경우 단기간에 급격한 성장을 보이는 작물로, 비대생장에 인한 희석효과가 작물 중 잔류농약의 반감기에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 보고하였다. 하지만 본

연구에서는 포장 1 및 2에서 일자별로 채취한 아욱의 평균 무게가 19.5 ± 2.0 g 및 19.7 ± 2.2 g으로 유사하였기 때문에 작물 증체에 따른 농약 잔류량의 희석효과는 미비한 것으로 판단된다.

PHRL 산출

출하 전 10일까지의 일자별 PHRL의 산출을 위해 수확일의 잔류농도를 MRL로 가정하고 95% 신뢰구간 중 감소상수의 최소값을 PHRL 식에 대입하여 산출하였다. Chlorfenapyr의 경우 아욱 수확 10일전 잔류량이 16.5-24.3 mg/kg 또는 5일전에 12.2-14.8 mg/kg 이하라면 수확 시 chlorfenapyr의 잔류농도가 MRL 수준 이하로 잔류할 것으로 예측되었으며, spiromesifen의 경우 아욱 수확 10일전 잔류량이 53.7-

62.4 mg/kg 또는 5일전에 36.7-39.5 mg/kg 이하라면 수확 시 spiromesifen의 잔류농도가 MRL 수준 이하로 잔류할 것으로 예측되었다(Table 7). 이상의 결과를 활용한다면 출하 전 부적합 농산물의 유통을 사전 차단함으로써 소비자에게 안전한 농산물을 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2021년도 식품의약품안전처의 연구개발비(20162농축산602) 및 국립 환경대학교 대학원 연구역량 장학생 지원 사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

Author Information and Contributions

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

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

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

Seung Jun Ka, Department of Applied Science in Natural Resources and Environment, Hankyong National University, Master's degree student, <https://orcid.org/0000-0001-6102-3829>

Hyun Ji Park, Department of Applied Science in Natural Resources and Environment, Hankyong National University, Master's degree student, <https://orcid.org/0000-0001-5515-0178>

Yong Deok Kim, Department of Applied Science in Natural Resources and Environment, Hankyong National University, Master's degree student, <https://orcid.org/0000-0002-4376-6554>

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

이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

Literature Cites

- BCPC, 2015 Turner JA, 2015. The Pesticide Manual: A World Compendium Seventeenth Edition. BCPC, Alton, Hampshire UK. pp.178-180, 1031-1032.
- Choi JW, Kim JY, Kim HG, Leem SB, Do JA, et al., 2018. Residual properties of fluopicolide and metrafenone during cultivation of cucumber (*Cucumis sativus* L.). Korean J. Pestic. Sci. 22(2):91-98.
- Choung MG, Ahn KG, Kim GP, Hwang YS, Kwon CH, et al., 2016. Dissipation pattern of a fungicide mandipropamid in Korean cabbage at different harvest times under greenhouse conditions. Hort. Sci. Technol. 34(4):644-654.
- Hwang KW, Kim HJ, Sun JH, Jeong KS, Lee TH, et al., 2019. Establishment of Pre-Harvest Residue Limit (PHRL) of buprofezine and pyridaben in squash. Korean J. Pestic. Sci. 23(3):154-161.
- Hwang KW, Kim TW, Yoo JH, Park BS, Moon JK, 2012. Dissipation pattern of amisulbrom in cucumber under greenhouse condition for establishing pre-harvest residue limit. Korean J. Pestic. Sci. 16(4):288-293.
- IRAC, 2022. Mode of action, Insecticide Resistance Action Committee. <https://irac-online.org> (Accessed Oct. 24. 2022)
- Jeon SO, Hwang JI, Kim TH, Kwon CH, Son YU, et al., 2015. Residual patterns of insecticides bifenthrin and chlorfenapyr in perilla leaf as a minor crop. Korean J. Environ Agric. 34(3):223-229.
- Kwak HR, Kim JG, Kim JE, Choi HY, Choi HS, et al., 2020. Characterization of Three Korean Isolates of Malva Vein Clearing Virus from Curled Mallow (*Malva verticillata*). Res. Plant Dis. 26(4):283-288.
- Lee DY, Jeong DK, Choi GH, Lee DY, Kang KY, et al., 2015. Residual characteristics of bistrifluron and fluopicolide in Korean cabbage for establishing pre-harvest residue limit. Korean J. Pestic. Sci. 19(4):361-369.
- Lee EY, Noh HH, Park YS, Kang KW, Lee KH, et al., 2009. Residual characteristics of Neonicotinoid Insecticide dinotefuran and thiacloprid in cucumber. Korean J. Pestic. Sci. 13(2):98-104.
- Lee JH, Park HW, Keum YS, Kwon CH, Lee YD, et al., 2008. Dissipation pattern of boscalid in cucumber under greenhouse condition. Korean J. Pestic. Sci. 12(1):67-73.
- Leem SB, Kim JY, Hur KJ, Kim HG, Hur JH, 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, 2014. Establishment of Pre-harvest Residue Limits of Pesticides and Trial Guidelines, Ministry of Food and Drug Safety. Korea. pp 51-55.
- MFDS, 2021. Food Safety Management Guidelines, Ministry of Food and Drug Safety. https://www.mfds.go.kr/brd/m_218/view.do?seq=33358 (Accessed Sep. 24. 2022)

- MFDS, 2022. Maximum Residue Limit, Ministry of Food and Drug Safety. [https:// residue.foodsafetykorea.go.kr/prd/info](https://residue.foodsafetykorea.go.kr/prd/info) (Accessed Oct. 05. 2022)
- Park HK, Noh HH, Lee JY, Jeong HR, Lee JW, et al., 2018. Residual characteristics of dimethomorph and fludioxonil in water dropwort and shallot of minor crop. *Korean J. Pestic. Sci.* 22(3):192-198.
- Park HK, Noh HH, Lee KH, Lee JY, Park YS, et al., 2011. Residual characteristic of chlorpyrifos in squash and estimation of its residues before harvest. *Korean J. Pestic. Sci.* 15(4):463-470.
- Park JU, Bae BJ, Woo SW, Jeong HJ, Jang YJ, et al., 2022. Residual characteristics and risk assessments of afidopyropen, pydiflumetofen and mefentrifluconazole in perilla leaves. *Korean J. Pestic. Sci.* 26(1):65-73.
- RDA, 2022a. Agricultural Work Schedule, Rural Development Administration. <https://www.nongsaro.go.kr/portal/ps/psbl/psbl/workScheduleDtl.ps?menuId=PS00087&cntntsNo=30631&sKidofcomdtySeCode=FC01> (Accessed Oct. 08, 2022)
- RDA, 2022b. Pesticide Safety Information System, Rural Development Administration. <https://psis.rda.go.kr/psis/agc/res/agchmRegistStusLst.ps> (Accessed Nov. 02. 2022)
- Yang SH, Lee JI, Choi H, 2020a. Residue dissipation patterns of indoxacarb and pymetrozine in broccoli under greenhouse conditions. *Korean J. Environ Agric.* 39(1):75-82.
- Yang, SH, Lee JI, Choi H, 2020b. Dissipation characteristics of mandipropamid and thiamethoxam for establishment of pre-harvest residue limits in lettuce. *J. Appl. Biol. Chem.* 63(3):267-274.

생산단계 잔류허용기준 설정을 위한 아욱 중 Chlorfenapyr 및 Spiromesifen의 잔류 특성 연구

정경수^{1,†} · 황규원^{2,†} · 선정훈³ · 기승준⁴ · 박현지⁴ · 김용덕⁴ · 문준관^{2*}

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

요 약 본 연구는 생산단계 잔류 허용기준을 제안하기 위해 아욱 중 살충제 chlorfenapyr와 spiromesifen의 잔류특성을 조사하였다. 농약은 안성 (포장 1)과 이천 (포장 2)의 서로 다른 두 지역에서 안전사용기준에 따라 시설 재배 조건에서 살포하였다. 아욱 중 농약의 잔류 분석을 위해 약제 처리 후 0 (3시간 후), 1, 2, 3, 5, 7, 10일차에 두 포장에서 각각 채취하였다. 두 농약에 대한 분석법상의 정량한계는 0.05 mg/kg이었으며, 평균 회수율 범위는 81.7-102.0%, 변이계수는 10.6% 이하였다. 포장 1과 포장 2의 95% 신뢰구간에서 감소상수의 최소값은 chlorfenapyr의 경우 각각 0.995 및 0.0607이었으며, spiromesifen의 경우 0.0915 및 0.0765이었다. 약제살포 후 0일차에 아욱 중 두 농약의 잔류수준은 MRL 미만이었으며, 감소상수를 이용하여 생산단계 잔류허용기준은 수확 10일전 각각 16.5-24.3 mg/kg 및 53.7-62.4 mg/kg로 제안하였다.

색인어 클로르페나피르, 스피로메시펜, 아욱, 감소상수, 생산단계 잔류허용기준