



# 당귀잎 중 Chlorantraniliprole 입상수화제의 잔류 특성 및 생산단계 잔류허용기준 설정

정문주<sup>1</sup> · 김소희<sup>1,2</sup> · 은혜란<sup>1</sup> · 이예진<sup>1</sup> · 김수민<sup>1</sup> · 백재운<sup>1</sup> · 이윤희<sup>1</sup> · 최훈<sup>3</sup> · 신용호<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>동아대학교 응용생명과학과, <sup>2</sup>국립농업과학원 잔류화학평가과, <sup>3</sup>원광대학교 생명환경학과

## Residue Characteristics of Chlorantraniliprole WG in Angelica Leaves and Establishment of Pre-harvest Residue Limits

Mun-Ju Jeong<sup>1</sup>, So-Hee Kim<sup>1,2</sup>, Hye-Ran Eun<sup>1</sup>, Ye-Jin Lee<sup>1</sup>, Su-Min Kim<sup>1</sup>, Jae-Woon Baek<sup>1</sup>, Yoon-Hee Lee<sup>1</sup>, Hoon Choi<sup>3</sup>, Yongho Shin<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Bioscience, Dong-A University, Busan 49315, Korea

<sup>2</sup>Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju 55365, Republic of Korea

<sup>3</sup>Department of Life & Environmental Sciences, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

(Received Jun. 18, 2024. Revised Jun. 23, 2024. Accepted Jun. 24, 2024)

**Abstract** Residue dissipation characteristics of chlorantraniliprole, a diamide insecticide, were assessed and pre-harvest residue limits (PHRLs) were determined to enhance food safety during the harvest process of Angelica leaves. Three different Angelica cultivation fields (Greenhouses) were selected, and study samples were collected nine times at intervals of 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14, and 21 days after treatment (DAT). Samples were prepared by the QuEChERS EN-15662 method, and HPLC-MS/MS was used to conduct pesticide analysis. The method limit of quantitation (MLOQ) was determined to be 0.01 mg/kg, and recovery range at four levels was 92.3–99.0%. Pesticide residue levels decreased over time, ranging from 22.0 to 3.02 mg/kg in Field 1, 14.7 to 0.61 mg/kg in Field 2, and 22.6 to 3.05 mg/kg in Field 3. For each field, the calculated rate constants ( $k$ ) ranged from 0.1000 to 0.1397, resulting in half-lives of 5.0 to 6.9 days. The statistical significance of the rate constants was confirmed, supporting the reliability of the proposed PHRL. Based on the most conservative estimate of  $k$  ( $k_{\min}$ ), the PHRL for Field 3 (8.66 mg/kg at 10 days before harvest; DBH) was proposed.

**Key words:** Chlorantraniliprole, Angelica leaves, water dispersible granule, Half-life, Pre-harvest residue limit (PHRL), HPLC-MS/MS

## 서론

국내에서는 농약에 대한 식품 안전성을 보장하기 위해 다양한 법적·제도적 체계가 마련되어 있다. 농촌진흥청은 농약관리법을 통해 농약 안전사용기준(Pre-harvest interval; PHI)을 설정하고 식품의약품안전처는 식품위생법과 농수산물 품질관리법을 통해 농산물 중 잔류허용기준(Maximum residue limit; MRL) 및 생산단계 잔류허용기준(Pre-harvest residue limit; PHRL)을 설정하는 등 여러 기관들이 협력하여 농약의 안전한 사용 및 식품 안전에 힘쓰고 있다(Hwang et al., 2013; Hwang et al., 2019).

농약 오남용은 수질 및 토양을 비롯한 환경오염을 초래할 수 있으며, 농약이 남아있는 식품을 사람 및 가축이 섭취할 경우 건강에 심각한 문제를 야기할 수 있다(Lee et al., 2015). 따라서 식품 안전관리 및 소비자 건강보호를 위한 농산물의 잔류농약 모니터링이 중요하다. 2016년부터 2018년까지 3년간 인천광역시 관내 유통중인 농산물에 대한 잔류농약 모니터링 결과, 총 5,937건 중 59건(1.0%)에서 잔류허용기준을 초과한 잔류농약이 검출되었으며, 부적합 검체의 비율은 2016년 0.9%, 2017년 1.1%, 2018년 1.0%로 매년 1.0% 내외로 보고되었다(Park et al., 2019). 비록 부적합 검체 비율은 매우 낮은 수치이나, 농약이 잔류된 식품이 유통망을 통해 소비자에게 전달될 경우 건강에 미치는 영향은 무시할 수 없으며 잠재적인 위험을 내포하고 있다. 그리고 특정 농산물의

\*Corresponding author  
yong6103@dau.ac.kr

경우 잔류농약 허용기준을 초과하는 빈도가 높을 수 있어 집중적인 관리가 필요함을 시사한다.

유통단계에서 시행되는 안전성조사에서 농약 잔류량이 잔류허용기준을 초과하여 부적합으로 판정되었을 경우, 출하연기 또는 용도전환된다(Ministry of Government Legislation, 2023). 이는 생산자에게 매우 큰 경제적 손실로 돌아올 수 있다. 이러한 문제점을 미연에 방지하고자 농작물의 생산단계인 재배-수확기간 중 경시적 농약 잔류량을 분석하여 반감기 및 감소상수를 산출한 후 생산단계 잔류허용기준을 설정할 수 있다. 식품의약품안전처 고시(제2024-4호, 2024.1.24.)에 따르면 농산물에 설정된 PHRL은 1,269개가 있으며 이는 유통단계의 관리기준인 12,422개의 농약 MRL 대비 10.2% 수준으로 현저히 부족한 실정이다. 이에 따라 농산물의 유통단계에서 잔류농약 부적합 및 검출 빈도가 높은 농산물과 잔류허용기준이 설정되어 있는 검출 이력이 높은 농약성분을 중심으로 PHRL을 설정할 필요가 있다.

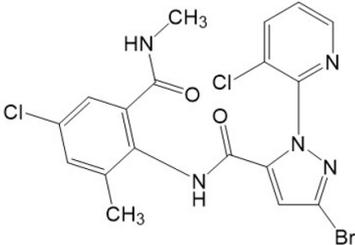
최근 높은 항산화 효과와 면역력 강화에 기여하는 약용작물의 생산량이 매년 증가하고 있으며, 특히 상위 10위 항목에 해당하는 당귀는 소면적재배 작물로서(Korean Statistical Information Service (KOSIS), 2024) 등록된 농약 개수의 한계로 인해 MRL을 초과하는 부적합 빈도가 증가하고 있다(Jeong et al., 2017). 그중 일당귀는 국내 다소비 당귀 품종 중 하나로 쌈채소를 포함한 엽채류와 같이 고농도의 농약 잔류 가능성이 있어 농약의 경시적 잔류특성, 반감기 및

PHRL을 확인하고 제안하기에 적합한 작물이다(Kim et al., 2024).

Chlorantraniliprole (3-bromo-4'-chloro-1-(3-chloro-2-pyridyl)-2'-methyl-6'-(methylcarbamoyl)-1H-pyrazole-5-carboxanilide)는 diamide계 살충제(Table 1)로 신경근육연접에서 칼슘 이온의 방출을 조절하는 라이아노딘 수용체와 결합하여 과도한 근육 수축을 유발하는 작용기작을 가지며(Lahm et al., 2005; Du and Fu, 2023), 이로 인해 당귀애기잎말이나방과 같은 나방류 및 기타 해충에 효과적으로 작용한다(Lee et al., 2013). 식품의약품안전처에 따르면, 최근 5년간 부적합 판정 후 폐기되지 못한 국내 농산물 품목 중 당귀(잎)이 8건으로 6위를 차지하여 농약 잔류 관리의 시급성을 보여주며, 이를 해결하기 위해 출하 시기 농산물의 잔류량이 MRL을 초과하지 않도록 생산단계에서의 잔류허용기준 설정 연구가 필요하다.

본 연구의 목적은 일당귀(*Angelica acutiloba* Kitagawa) 잎에서 chlorantraniliprole의 잔류 특성을 분석하고, 안전한 농산물 생산을 위한 생산단계 잔류허용기준(PHRL)을 설정하는 것이다. 이를 위해 HPLC-MS/MS 기기분석 및 QuEChERS 전처리법을 활용하여 정밀 미량 분석법을 구축하였다. 작물 중 유효성분의 잔류량을 일자별로 분석하여 농약의 감소 패턴을 확인하고, 이를 바탕으로 잔류 반감기를 산출하였다. 신뢰도 높은 농약 잔류허용기준 수립을 위해 세 지역에서 수행한 잔류 시험의 회귀모델 및 감소상수

**Table. 1** Physicochemical properties of chlorantraniliprole (Turner, 2021)

Chlorantraniliprole	
Structure	
IUPAC name	3-bromo-4'-chloro-1-(3-chloro-2-pyridyl)-2'-methyl-6'-(methylcarbamoyl)-1H-pyrazole-5-carboxanilide
Chemical formula	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
Log P	2.76 (pH 7)
Vapor pressure	6.3 × 10 <sup>-9</sup> mPa at 20 °C 2.11 × 10 <sup>-8</sup> mPa at 25 °C
Molecular weight	483.15 g/mol
Solubility	In water 1.0 mg/L (pH 4-9, 20-25 °C) In acetone 3.4, acetonitrile 0.71, dichloromethane 2.48, DMF 124, ethyl acetate 1.14, methanol 1.71, octanol 0.386, hexane <0.001 (all in g/L, 20-25 °C)

결과를 다양한 통계기법을 바탕으로 유의성을 검정하였다. 최종적으로 출하 시점에서 잔류허용기준(Maximum Residue Limit; MRL)을 초과하지 않도록 PHRL 기준을 제안하는 것을 목표로 하였다.

## 재료 및 방법

### 시험약제 및 시약

Chlorantraniliprole 표준물질(순도 96.3%)와 ammonium formate (10 M)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구입하였으며, HPLC급 acetonitrile은 Duksan Pure Chemical (Seoul, Korea)에서 구입하였다. Formic acid (99.0%) 및 LC-MS급 methanol은 Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA)에서 구입하였다. LC-MS급 water는 Merck (Darmstadt, Germany)에서 구입하였다. QuEChERS extraction EN 15662 pouch (Magnesium sulfate;  $MgSO_4$  4 g, sodium chloride; NaCl 1 g, trisodium citrate dihydrate;  $Na_3$ citrate ·  $2H_2O$  disodium hydrogencitrate sesquihydrate;  $Na_2$ Hcitrate ·  $1.5H_2O$ ) 및 dispersive SPE (dSPE) Part No. 5982-5021 (PSA 25 mg,  $MgSO_4$  150 mg)는 Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA)에서 구입하였다. 농약 제품은 알타코아 5% 입상수화제 WG (Farmhannong, Seoul, Korea)를 사용하였다.

### 포장시험

지리적 차이에 따른 잔류량을 비교하기 위해 포장은 당귀 시설재배지(green house) 세 곳으로 선정하였으며, 행정구역상 위치는 경상남도 산청군(포장 1), 전라북도 전주시(포장 2), 충청북도 제천시(포장 3)이었다. 포장 간 위도 상 거리는 포장 1 (최남단)과 포장 2는 62.4 km이었고 포장 2와 포장 3 (최북단)은 136.2 km이었다. 포장별 시험구는 반복당 10  $m^2$ 로 설정하였으며, 농약 처리구 세 개와 무처리구 한 개로 구성하였다. 세 포장에서 모두 동일한 품종의 일당귀(*Angelica acutiloba* Kitagawa)를 사용하였으며, 파종일은 각각 2023년 3월 14일(포장 1), 2월 18일(포장 2), 3월 15일(포장 3)이었다. 농약 살포는 소형 배부식 전기충전 살포기(MSB1500Li, Maruyama, Tokyo, Japan)를 사용하였고 약제 살포 및 수확은 4월 및 5월에 진행하였다. 시험농약은 안전사용기준에 따라 2000배 희석하여 1주일 간격으로 2회 경엽 처리하였다. 살포 물량은 0.14-0.15  $L/m^2$ 이었다. 마지막 살포일로부터 0 (약제 처리 2시간 후), 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14 및 21일 경과 후 균일한 크기의 유통 가능한 당귀잎을 시험구별 1 kg 이상 채취하여

ice box에 담아 실험실로 이송하였다. 시료는 드라이아이스와 함께 균질화한 후 분석 전까지  $-20^{\circ}C$ 에서 냉동보관하였다.

### 매질보정 표준용액(matrix-matched standard)의 제조

Chlorantraniliprole 표준물질의 순도를 고려하여 10.38 mg을 정확히 칭량한 후 10 mL 부피플라스크에 넣고 acetonitrile을 눈금까지 채워 1000 mg/L의 표준용액을 제조하였다. 이후 acetonitrile을 사용하여 400, 10, 1, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.025, 0.01, 0.005 mg/L의 표준용액이 되도록 제조한 다음, 그중 일부를 농약 무처리 당귀 시료의 전처리 후 추출물과 1:1 (v/v) 비율로 섞어 0.25, 0.125, 0.05, 0.025, 0.0125, 0.005, 0.0025 mg/L의 농도로 매질보정 표준용액을 제조하였다.

### LC-MS/MS 기기조건

잔류농약 분석은 고성능 액체 크로마토그래프(HPLC)인 Nexera liquid chromatograph (Shimadzu, Kyoto, Japan)에 탠덤 질량분석기(tandem mass spectrometer; MS/MS)인 LCMS-8040 triple quadrupole mass spectrometer (Shimadzu)를 연결하여 수행하였다. 크로마토그래피를 통한 물질 분리는 Kinetex PS C18 컬럼(2.6  $\mu m$ ,  $3 \times 100$  mm; Phenomenex, Torrance, CA, USA)을 사용하여 수행하였다. 이동상 A는 0.1% formic acid 및 5 mM ammonium formate가 함유된 water를 사용하였고, 이동상 B는 0.1% formic acid 및 5 mM ammonium formate가 함유된 methanol를 사용하였다. 이동상 B에 대한 농도구배(gradient) 조건은 다음과 같다; 초기 % B (v/v)는 0.2분간 30%이었으며, 이후 0.3분간 60%로 상승시킨 다음 5.5분간 98%로 상승시키며 물질분리한 다음 3분간 흘러 컬럼 내 불순물을 제거하였다. 마지막으로 0.1분 동안 이동상을 98%에서 30%로 바꾼 후 추가 시료 분석을 위한 컬럼 내 이동상 평형을 맞추기 위해 3.9분간 흘러 주었다. 총 분석 시간은 13분이었다. 컬럼 오븐 온도는  $40^{\circ}C$ 였으며, 이동상의 유속은 0.2 mL/min, 그리고 주입량(injection volume)은 5  $\mu L$ 이었다.

질량분석기의 기기 조건은 다음과 같다; 이온원(ion source) 내 heat block 및 desolvation line (DL)의 온도는 각각  $250$  및  $400^{\circ}C$ 였고, draying gas와 nebulizing gas의 유속은 각각 15 와 3 L/min로 설정하였다. Collision-induced dissociation (CID) 가스로는 99.999% 순도의 argon을 사용하였다. 이온화 방식은 양극의 전자분무이온화(positive electrospray ionization; ESI+)를 채택하였다. 다중반응모니터링(multiple reaction monitoring; MRM)을 통한 chlorantraniliprole 분석은 다음과 같다; 먼저 full scan 분석을 통해 해당 성분의

선구이온(precursor ion)의 질량 대 전하비(mass to charge ratio; m/z)를 확인한 후 CID 가스를 이용한 이온 개열(ion fragmentation)을 통해 선구이온의 생성이온(product ion)들을 확인하였다. 여러 개의 생성이온 중 선택성(selectivity) 및 감도(sensitivity)가 높은 이온 두 개를 선정하여 각각 정량이온(quantifier ion)과 정성이온(qualifier ion)으로 지정하였다.

**시료 전처리**

마쇄된 당귀 시료 10 g을 50-mL 원심분리튜브에 넣은 후 acetonitrile 10 mL를 추가하여 Geno/Grinder (1600 Mini-G, SPEX SamplePrep, Metuchen, NJ, USA)를 사용하여 1,300 rpm에서 2분간 진탕추출하였다. 이후 MgSO<sub>4</sub> 4 g, NaCl 1 g, Na<sub>3</sub>citrate · 2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>Hcitrate · 1.5H<sub>2</sub>O를 넣고 1,300 rpm에서 1분간 진탕한 후 원심분리기(1248, Labogene, Seoul, Korea)를 사용하여 3,500 rpm에서 5분간 원심분리하여 분배하였다. 상등액 1 mL를 취하여 primary secondary amine (PSA) 25 mg 및 MgSO<sub>4</sub> 150 mg이 포함된 dispersive-solid phase extraction (d-SPE) 튜브에 넣고 1분간 섞어준 후 마이크로원심분리기(M15R, Hanil Scientific, Gimpo, Korea)에 13,000 rpm으로 5분간 원심분리하였다. 상등액 0.3 mL를 acetonitrile 0.3 mL와 혼합하여 매질보정한 후 HPLC-MS/MS에 5 µL 주입하여 시료 중 chlorantraniliprole을 분석하였다.

**분석법 검증**

분석법의 분석법상 정량한계(method limit of quantitation; MLOQ)는 매질보정 표준용액의 신호 대 노이즈 비율(signal to noise ratio; S/N)이 10 이상이 되는 최소 농도로 결정하였다. 0.0025-0.25 mg/L 범위에서의 검량선의 직선성(linearity)은 1차회귀곡선의 결정계수(correlation coefficient; r<sup>2</sup>)로 판단하였다. 분석법의 정확도/정밀도 평가를 위해 회수율 시험을 수행하였다. 마쇄한 당귀 10 g에 1 및 10 mg/L 표준용액 0.1 mL를 첨가하여 시료 내 농도가 각각 0.01 및 0.1 mg/kg이 되도록 한 후, 상기의 전처리법으로 농약을 추출하고 매질보정하여 분석한 다음 회수율을 확인하였다. 검량선 범위를 초과하는 분석물에 대한 희석 시 정량성을 검증하기 위해 시료 10 g에 200 mg/L 표준용액 0.2 mL 및 1000 mg/L 표준용액 0.25 mL를 첨가하여 시료 내 농도가 4 및 25 mg/kg이 되도록 한 후, 전처리하여 얻은 추출물을 농약 무처리 시료 추출물 및 acetonitrile과 혼합하여 매질보정한 다음 회수율을 산출하였다(n=3). Chlorantraniliprole의 저장 안정성을 평가하기 위해 1 mg/kg 수준으로 처리된 시료를

-20 °C에서 16일 동안 보관한 후 꺼내어 적절한 전처리 과정을 거쳐 회수율 시험을 진행하였다. 모든 회수율 시험은 각 농도별 3반복 수행하였다. Matrix effect는 매질보정 표준용액의 검량선의 slope와 용매 표준용액의 검량선의 slope의 비율로 산출하였으며, 그 값(ME, %)은 아래의 수식 (1)을 통해 구하였다.

$$ME(\%) = \left( \frac{\text{Slope of matrix matched standard calibration}}{\text{Slope of solvent standard calibration}} - 1 \right) \times 100 \quad (1)$$

**잔류 반감기 산출 및 PHRL 설정 및 기준 제안**

PHRL 설정을 위해 식품의약품안전처의 가이드라인에 따라 진행하였다(Kim et al., 2024). 기본 과정 및 이와 관련된 세부 필요 정보는 Fig.1의 모식도와 같다. 먼저 시험포장 및 일자별 chlorantraniliprole의 평균 잔류량을 회귀방정식(y=ae<sup>-bt</sup>)으로 나타내고 이를 반감기 수식 (2)에 대응하였다.

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

여기서 t: 시간, C<sub>t</sub>: 시간 t에서의 잔류량, C<sub>0</sub>: 초기농도, k: 감소상수이다.

감소상수 k로부터 잔류 반감기 (t<sub>1/2</sub>)를 다음의 수식 (3)을 활용하여 구하였다.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

세 포장에서 도출된 수식 (2)의 유의성을 95% 신뢰 수준에서 검증하기 위해 F-test를 실시하였으며, 이 때 사용된 임계값은 Snedecor의 F-분포를 적용하였다. 자유도는 독립 변수의 자유도와 외생 변수의 자유도를 사용하였다. 회귀계수 b (감소상수)의 유의성을 95% 신뢰 수준에서 검증하기 위해 T-test를 실시하였다. 여기서 자유도는 외생 변수의 자유도를 사용하였다. 회귀계수의 95% 신뢰 구간을 계산하기 위해 회귀계수의 표준오차와 T-분포 임계값을 사용하였다. 이로부터 도출된 신뢰 구간은 감소상수의 하한값(k<sub>min</sub>)을 결정하는 데 사용되었다.

농약 잔류허용기준(maximum residue limit; MRL), 개별 포장 및 이들 평균치에 대한 k<sub>min</sub> 및 최종 수확일 전 일자(days before harvest; DBH)를 사용하여 수식 (4)를 통해 경과일자별 PHRL 값을 구하였다.

$$PHRL = MRL \times e^{k_{min} \times (DBH)} \quad (4)$$

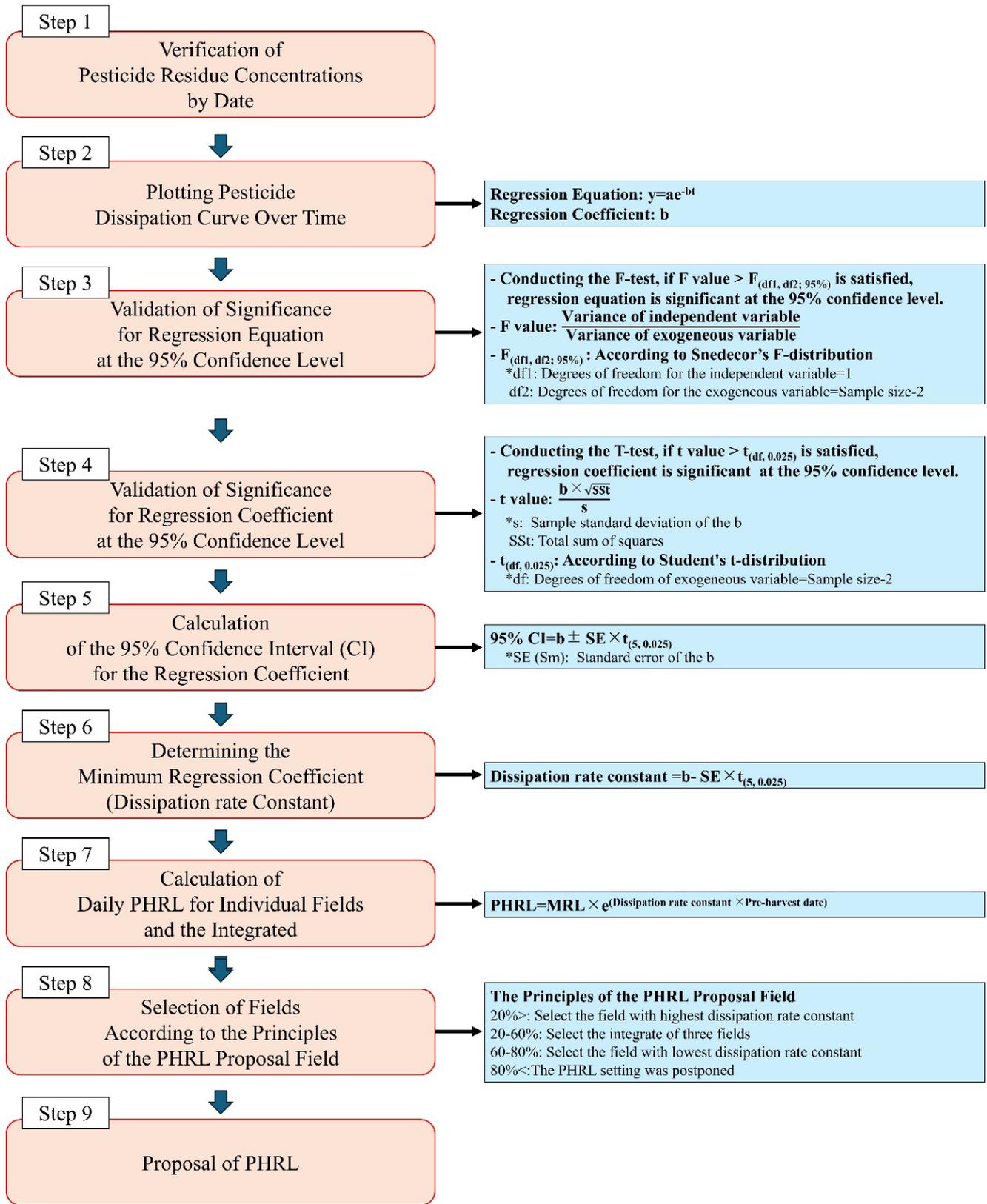


Fig. 1 Procedure for determining pre-harvest residue limit (PHRL) in crops (Kim et al., 2024).

최종 PHRL을 제안하기 위해 세 포장의 일자별 평균 잔류량 중 수확 전 최소 간격(pre-harvest interval; PHI)에 해당하는 잔류량의 MRL 대비 잔류수준(%)을 구하고, 이를 포장시험결과 반영원칙에 적용하였다.

## 결과 및 고찰

### 분석법 검증 및 저장안정성 확인

당귀 중 chlorantraniliprole 잔류 분석은 HPLC-MS/MS 및 식품공전 다성분 시험법-제2법인 QuEChERS EN-15662 전처리법을 활용하였다(European Committee of Standardization [CEN], 2008). 정성/정량 분석의 선택성과 감도를 극대화하기 위해 탠덤 질량분석기에서 분석 성분의 최적 MRM 조건을 확인하였다(Table 2). Chlorantraniliprole은 ESI+ 조건에서 양성자(H<sup>+</sup>)에 의해 [M+H]<sup>+</sup>의 준분자이온(quasi-molecular ion)으로 이온화되었으며, 이때 선구이온의 m/z는 484.0였다. 모화합물은 이후 다양한 생성이온으로 개별되었으며, 그중 m/z 453.2 및 286.1에서 가장 선택성과 감도가 우수하여 이를 각각 정량이온(quantifier ion)과 정성이온(qualifier ion)으로 선정하였다.

분석법 검증결과(Table 3) MLOQ는 0.01 mg/kg으로 농약허용물질목록관리제도(Positive List System; PLS)에 부합하는 최소 분석 농도를 충족하였으며, 검량선의 결정계수(r<sup>2</sup>)는 0.999로 매우 높은 상관성을 보여 해당 검량 범위 내 농도와 신호(signal) 사이의 일관된 관계를 입증하였다. 회수율은 0.01 및 0.1 mg/kg 처리농도에서 94.5 및 99.0% (relative standard deviation; RSD 2.2 및 4.1%)를 보여 SANTE SANTE/11312/2021 가이드라인에서 요구하는 허용 회수율 범위 70-120% (RSD 20% 이하)를 만족하였다(European Commission, 2023). 검량범위를 초과하는 농도에 대해 시료 추출물을 농약 무처리 시료 추출물로 희석하여 매질보정하는 방식으로 측정하였으며, 희석정량법에 따른 회수율 확인 결과 4 및 25 mg/kg 처리 수준에서 94.9 및 92.3% (RSD 0.5-5.7%)로 해당 방법이 고농도 시료에서도 신뢰성 있는 결과를 제공함을 보여주었다. 저장 안정성(16일) 확인 결과 1 mg/kg 수준에서 98.8%의 양호한 회수율 결과를 보여주어 당귀 시료의 장기간 저장 후에도 분석법이 안정적으로 적용될 수 있음을 입증하였다.

### 포장 온습도 측정 결과

시험 기간 동안 평균 기온은 세 곳의 포장에서 각각 20.7

± 3.8 °C (포장 1; 산청), 19.1 ± 4.2 °C (포장 2; 전주), 17.5 ± 4.2 °C (포장 3; 제천)로 고위도일수록 평균온도가 낮았다. 평균 습도는 포장 1-3에서 각각 66.2 ± 12.9%, 65.1 ± 11.3%, 72.6 ± 13.0%이었다.

### 시료 무게 측정 결과

최종 처리 후 일자(days after treatment; DAT)별로 수확한 당귀잎 중 30엽을 선발하여 한 묶음으로 한 후 5반복 무게를 측정하였다(Fig. 2). 포장 1에서 당귀잎의 평균 무게는 78.8 ± 1.8 g이었고, 포장 2에서는 78.9 ± 1.5 g, 포장 3에서는 73.4 ± 3.9 g이었다. 생산단계에서의 잔류량을 파악하기 위해 모든 시료는 유통가능한 생육상태만 선발하여 채취하였으며(Kim et al., 2024), DAT별 당귀 개체의 크기가 다르더라도 비슷한 크기의 당귀잎들로 수확하여 작물의 비대성장에 의한 농약 희석효과를 최소화하였다.

### 당귀 잎의 수확 전 단계에서의 농약 잔류 특성

당귀 잎에서 chlorantraniliprole의 잔류 특성을 평가하기 위해 '농약안전사용기준'에 따라 농약을 2회 살포한 후 일자별로 시료를 수확하여 잔류량을 확인하였다. 당귀 잎에서의 잔류 농도는 세 지역 모두 시간 경과에 따라 감소하는 경향을 보였다(Table 4). 포장 1에서는 살포 직후 초기 잔류량 (0 DAT) 21.99 ± 0.29 mg/kg으로 시작하여 14 DAT (PHI)에서 3.02 ± 0.05 mg/kg, 21 DAT에서 1.09 ± 0.04 mg/kg로 감소했다. 포장 2에서는 0 DAT 14.71 ± 0.71 mg/kg에서 1.35 ± 0.04 mg/kg (14 DAT), 0.61 ± 0.01 mg/kg (21 DAT)로 감소하였다. 포장 3에서도 유사한 경향이 나타나, 0 DAT 22.59 ± 0.76 mg/kg에서 3.54 ± 0.35 mg/kg (14 DAT), 3.05 ± 0.18 mg/kg (21 DAT)로 감소하였다. 포장 1-3 개별 잔류량의 일자별 평균치는 대부분 포장 1과 2의 잔류량 범위 내에 해당하였다. 당귀잎에서의 chlorantraniliprole의 초기 잔류량은 MRL (4 mg/kg)을 상회하는 수준이었으나, PHI 14일에 해당하는 일자에서의 3지역 잔류량 평균은 2.64 ± 1.00 mg/kg이었고, 이는 MRL의 66.0%에 해당하는 수치였다.

포장 2에서의 초기 잔류량(0 DAT)은 포장 1 및 3에서의 잔류량 대비 약 2/3 수준에 해당하였다. 초기 잔류량은 농약의 물리화학적 특성, 제형의 종류, 작물의 크기, 표면의 형태 등에 의해 결정되는데(Leem et al., 2017; Jo et al., 2020), 모든 포장에서 동일작물, 동일제형 및 동일한 약량(0.14-0.15 L/m<sup>2</sup>)을 사용하였으므로 작물의 개체 부피가 큰 변수로 작용했을 것으로 판단된다. 실제로 포장 2에서의 당귀가 다른 포장보다 초기 생육속도가 빨라 0 DAT에서 개체 크기가 더

**Table. 2** Multiple reaction monitoring (MRM) conditions and retention time ( $t_R$ ) for chlorantraniliprole

Pesticide	$t_R$	Monoisotopic mass	Ionization type	MRM transition	
				Precursor ion > Product ion (CE, V)	
				Quantifier	Qualifier
Chlorantraniliprole	4.86	481.0	[M+H] <sup>+</sup>	484.0 > 453.2 (-16)	484.0 > 286.1 (-13)

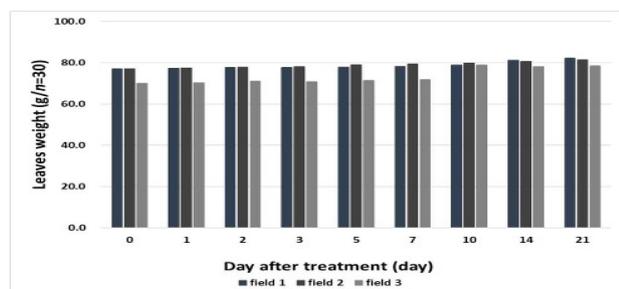
**Table. 3** Validation of the chlorantraniliprole analytical method in Angelica Leaves

MLOQ (mg/kg)	$r^2$	Recovery (RSD) (%)				
		0.01 mg/kg	0.1 mg/kg	4 mg/kg	25 mg/kg	1 mg/kg (stability, 16 d)
0.01	0.9999	94.5 (4.1)	99.0 (2.2)	94.9 (0.5)	92.3 (5.7)	98.8 (5.0)

**Table. 4** Residue levels of chlorantraniliprole in Angelica leaves in three different fields over days after treatment (DAT)

DAT	Field 1 (Sancheong)				Field 2 (Jeonju)				Field 3 (Jecheon)				Field 1-3
	Trial 1	Trial 2	Trial 3	Mean ± sd <sup>a)</sup>	Trial 1	Trial 2	Trial 3	Mean ± sd	Trial 1	Trial 2	Trial 3	Mean ± sd	Mean ± sd
0	21.9	22.3	21.8	22.0 ± 0.3	14.2	15.5	14.4	14.7 ± 0.7	22.0	23.4	22.4	22.6 ± 0.8	19.76 ± 3.84
1	16.3	17.5	15.5	16.4 ± 1.0	8.1	8.4	8.1	8.2 ± 0.2	17.4	16.9	17.8	17.4 ± 0.5	14.01 ± 4.41
2	15.5	16.5	15.3	15.7 ± 0.7	7.2	7.0	7.4	7.2 ± 0.2	16.6	15.9	16.5	16.3 ± 0.4	13.09 ± 4.44
3	13.6	14.0	14.0	13.9 ± 0.2	6.6	6.5	6.2	6.4 ± 0.2	16.3	16.0	16.0	16.1 ± 0.2	12.13 ± 4.40
5	12.4	13.0	12.8	12.7 ± 0.3	5.0	4.9	5.0	4.9 ± 0.0	15.0	14.9	15.0	14.9 ± 0.1	10.88 ± 4.55
7	8.7	9.2	10.0	9.3 ± 0.7	3.2	3.2	3.4	3.3 ± 0.1	11.1	11.4	12.0	11.5 ± 0.5	8.03 ± 3.71
10	7.5	7.3	8.1	7.6 ± 0.4	2.7	2.8	2.6	2.7 ± 0.1	9.3	8.9	8.9	9.0 ± 0.2	6.46 ± 2.87
14	3.0	3.0	3.1	3.0 ± 0.1	1.3	1.4	1.4	1.4 ± 0.0	3.8	3.6	3.1	3.5 ± 0.3	2.64 ± 1.00
21	1.0	1.1	1.1	1.1 ± 0.0	0.6	0.6	0.6	0.6 ± 0.0	2.8	3.2	3.1	3.0 ± 0.2	1.58 ± 1.12

<sup>a)</sup> Standard deviation.

**Fig. 2** Weight variation of Angelica leaves measured in days after treatment.

컷음이 확인되었다. 이는 작물의 초기 생육 상태가 농약의 초기 잔류량에 중요한 영향을 미칠 수 있음을 시사한다.

딸기 및 파프리카에서 chlorantraniliprole의 초기 잔류량은 0.17 mg/kg 이하였음을 참고하면(Lee et al., 2013; Lee et al., 2017), 당귀잎에서의 부착량이 매우 높은 것을 확인할 수 있다. 동일 당귀 재배지역에서 확인한 penthiopyrad 20% 유제와 tebufenpyrad 10% 유제의 당귀잎 초기 잔류량 또한

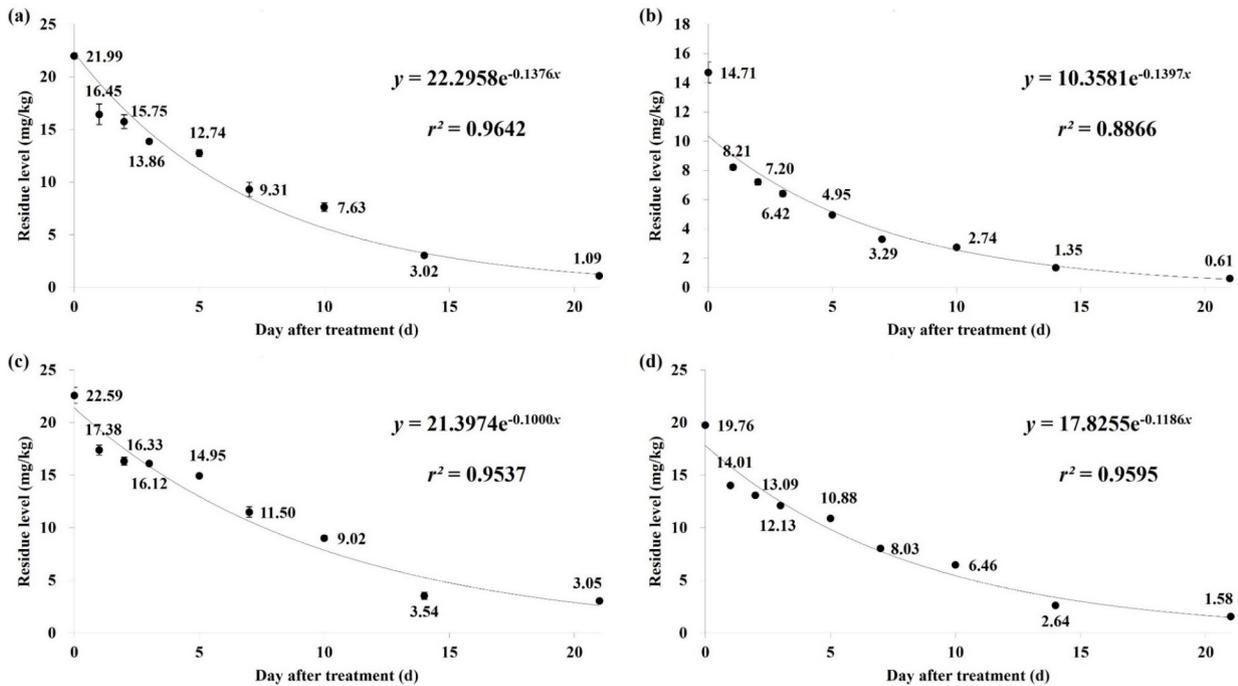
각각 9.77-11.02 mg/kg 및 15.82-17.60 mg/kg으로 높은 잔류량을 보였으나(Kim et al., 2024), chlorantraniliprole 5% 입상수화제에서의 초기 잔류량을 하회하는 수준이다. 유효성분 함량이 더 낮음(희석배수 동일)에도 불구하고 더 높은 초기 잔류량을 보이는 원인은 제형 및 농약 보조제의 차이, 농약의 물리적 성질 등의 요인들에 기인한 것으로 판단된다.

#### 회귀방정식에 따른 감소상수 및 반감기 확인

시간에 따른 반응물의 감소 패턴을 설명할 수 있는 모델로 0차, 1차, 2차 및 혼합 차수 반응식 등을 활용할 수 있다. 이중 1차 반응속도식(first-order reaction equation)은 반감기( $t_{1/2} = (\ln 2)/k$ )가 반응물의 초기농도에 영향을 미치지 않는다는 것이 기타 모델과는 다른 차이점이라 할 수 있다(Fantke and Juraske, 2013). 작물 중 농약 잔류물의 감소 패턴은 대부분 1차 반응속도식 모델을 따르는 것으로 알려져 있다(Fantke and Juraske, 2013; Horská et al., 2020). 따라서

**Table 5** Pesticide degradation rates, half-lives, and statistical parameters in Angelica leaves

Location	1st-order equation	Rate constant ( <i>k</i> )	Half-life <i>t</i> <sub>1/2</sub>	F-value	F <sub>(1,5,95%)</sub>	T-value	T <sub>(5, 0.025)</sub>	Confidence interval for <i>k</i>	<i>k</i> <sub>min</sub>
Field 1 (Sancheong)	$C_t = 22.2958e^{-0.1376t}$	0.1376	5.0	288.4197	5.5914	16.9829	2.3646	0.1376 ± 0.0192	0.1184
Field 2 (Jeonju)	$C_t = 10.3581e^{-0.1397t}$	0.1397	5.0	269.6347	5.5914	16.4206	2.3646	0.1397 ± 0.0201	0.1196
Field 3 (Jecheon)	$C_t = 21.3974e^{-0.1000t}$	0.1000	6.9	108.3893	5.5914	10.4110	2.3646	0.1000 ± 0.0227	0.0773
Field 1-3 integrated	$C_t = 17.8255e^{-0.1186t}$	0.1186	5.8	271.4401	5.5914	16.4754	2.3646	0.1186 ± 0.0170	0.1015



**Fig. 3** Dissipation curves of chlorantraniliprole residue in fields of Angelica leaves over days after treatment (DAT): (a) Field 1 (Sancheong), (b) Field 2 (Jeonju), (c) Field 3 (Jecheon), (d) Integration of Fields 1-3.

초기 잔류량이 서로 다른 환경에서도 반감기를 비교할 수 있어 농약의 잔류허용기준을 설정하는데 유용하다.

일자에 따른 chlorantraniliprole 잔류량을 나타내는 분산형 차트에 1차 반응속도식을 따르는 회귀방정식(1차회귀곡선)을 도입한 후 모델 적합성의 설명력을  $r^2$ 로 평가하였다(Fig. 3). 그 결과  $r^2$  범위 0.8866-0.9642로  $r^2$  기준 0.5 이상 높게 나타나(Horská et al., 2020), 해당 모델이 농약 잔류 농도 감소를 매우 잘 설명하고 있음을 확인하였다. 회귀방정식을 반감기 수식 (2)에 대입하여 감소상수(*k*)를 구하였으며, 포장 1에서 0.1376, 포장 2에서 0.1397, 포장 3에서 0.1000, 포장 1-3 통합 결과에서 0.1186이었다(Table 5). 포장 1, 2를 비교하였을 때, 초기 잔류량에서 차이가 났으나 감소상수가 비슷하여 시간에 따른 농약 감소 속도는 비슷하였다. 따라서

두 지역에서 당귀 수확기 중 생육 환경은 차이가 없을 것으로 판단된다. 반면 포장 1과 3의 초기 잔류량은 비슷하였으나 감소상수에서 차이가 났으며, 포장 3에서의 농약 감소 속도가 더 느린 것으로 나타났다.

감소상수에 따른 반감기  $t_{1/2}$ 는 5.0-6.9일이었다. 딸기에서 동일 유효성분의 반감기는 4.7-6.4일이었고 파프리카에서의 반감기는 6.4-11.8일로 나타나 비슷한 범위의 반감기를 보여, 작물의 비대성장에 의한 희석효과는 실험 설계상에서 의도한대로 미미한 것으로 판단된다(Lee et al., 2013; Lee et al., 2017). 다른 살충제들과 비교하였을 때 당귀잎과 유사한 옆채류인 참나물에서 carbendazim의 반감기는 4.4-4.9일이었으며, 취나물에서 chlorfenapyr 3.4-3.5일, 비름에서 emamectin benzoate 1.7-2.0일로 나타나 chlorantraniliprole의

**Table 6** Chlorantraniliprole pre-harvest residue limit (PHRL) on Angelica leaves based on days before harvest (DBH)

Location	Minimum rate constant ( $k_{\min}$ )	PHRL (DBH)											Proposed representative PHRL <sup>b)</sup>
		10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	
Field 1 (Sancheong)	0.1184	13.07	11.61	10.31	9.16	8.14	7.23	6.42	5.71	5.07	4.50	4.00 <sup>a)</sup>	-
Field 2 (Jeonju)	0.1196	13.23	11.74	10.41	9.24	8.20	7.27	6.45	5.73	5.08	4.51	4.00 <sup>a)</sup>	-
Field 3 (Jecheon)	0.0773	8.66	8.02	7.42	6.87	6.36	5.89	5.45	5.04	4.67	4.32	4.00 <sup>a)</sup>	Proposed <sup>b)</sup>
Field 1-3 integrated	0.1015	11.04	9.98	9.01	8.14	7.36	6.65	6.00	5.42	4.90	4.43	4.00 <sup>a)</sup>	-

<sup>a)</sup> Maximum residue limit (MRL); 4 mg/kg.

<sup>b)</sup> Residue at PHI (14 DAT) was 66.0% of MRL (Table 4), applying criterion 3) 60-80%: lowest k package.

반감기가 다소 긴 것으로 보인다(Lim et al., 2011; Kim et al., 2013; Chang and Gwak, 2022). Chlorantraniliprole의 증기압은 포장 평균 온도에 가까운 20 °C에서  $6.3 \times 10^{-9}$  mPa로(Table 1) 다른 농약에 비해 낮아 증발에 의한 잔류량 감소는 크지 않았을 것으로 예상된다(Turner, 2021). pH 4-7에서 안정하여 수분에 의한 가수분해도 크지 않았을 것으로 보인다.

#### 당귀잎에서의 chlorantraniliprole PHRL 제안

PHRL은 실제 포장 실험에서 결정된 감소상수를 바탕으로 제안되므로, 신뢰도 높은 농약 잔류허용기준 제안을 위해 회귀 모델의 통계적 유의성 및 감소상수의 유의성을 검정하였다(Table 5). 모델 전체의 유의성을 판단하기 위해 F-test를 수행하였다. F-test는 모델이 종속 변수의 변동을 설명하는 데 유의미한지, 아니면 우연에 불과한지를 판단하는 데 사용된다. 포장 세 지역 및 이들의 통합 결과 모두 F-value 범위 108.3893-288.4197로  $F_{(1,5;95\%)}$ 에서의 임계값 5.5914보다 컸다. 따라서 주어진 4개의 회귀 모델 모두 95% 신뢰 수준에서 유의미하다고 할 수 있으며, 이는 독립 변수인 시간( $t$ )가 종속변수인 잔류량( $C$ )를 설명하는데 통계적으로 유의미한 영향을 미친다는 것을 의미한다.

감소상수  $k$ 의 유의성은 T-test를 통해 검정하였으며, 네 개 감소상수의 유의성 범위는 10.4110-16.9829로  $T_{(5, 0.025)}$ 에서의 임계값 2.3646보다 컸다. 따라서 주어진 4개의 감소상수 모두 95% 신뢰 수준에서 유의미하여 신뢰성 있는 PHRL을 설정할 수 있다. 감소상수  $k$ 의 통계적 하한값, 즉  $k_{\min}$ 은 회귀 계수의 신뢰 구간에서 하한값으로 정의된다.  $k_{\min}$ 을 사용하면 농약의 감소 속도가 가장 느린 시나리오를 평가하게 되며, 이는 PHRL을 제안할 때 가장 보수적인 추정치를 제공한다. 즉 농약의 감소 속도가 가장 느려 잔류량이 최대한 많이 유지되는

상황을 가정하여 보다 엄격한 안전 기준을 설정하는 방식이다. 95% 수준에서의  $k$ 의 신뢰구간은 Table 5에서 제시된 값과 같으며, 이에 따라  $k_{\min}$ 은 포장 1에서 0.1184, 포장 2에서 0.1196, 포장 3에서 0.0773, 그리고 포장 1-3 통합 결과에서 0.1015였다.

$k_{\min}$ 을 반영한 출하일 기준 일자별 PHRL은 Table 6와 같다. 출하일에서의 잔류량을 당귀잎에서의 chlorantraniliprole의 MRL인 4 mg/kg으로 설정했을 때 출하 10일 전 PHRL은 포장 1에서 13.07 mg/kg, 포장 2에서 13.23 mg/kg, 포장 3에서 8.66 mg/kg, 그리고 포장 1-3 통합 결과에서 11.04 mg/kg였다. 4개의 일자별 PHRL 중 하나를 제안하기 위한 식품의약품안전처 포장시험결과 반영원칙에는 다음 내용이 포함된다: 1) PHI 일자에서 MRL 대비 잔류수준(%)이 <20%일 경우 감소상수가 큰 포장; 2) 20-60%일 경우 세 포장 평균치; 3) 60-80%일 경우 감소상수가 작은 포장; 4) >80%일 때는 기준설정을 보류하고 잔류허용기준안 또는 안전사용기준을 재평가하여야 한다. Chlorantraniliprole의 PHI (14 DAT)에 해당하는 잔류량은 포장 1-3 평균 2.64 mg/kg이었으므로(Table 4), MRL (4 mg/kg) 대비 잔류수준(%)은 66.0%으로 3)을 적용한다. 따라서 감소상수가 가장 작은 포장인 포장 3의 PHRL (10일에서 8.66 mg/kg)을 제안하였다(Table 6).

## 결론

본 연구에서는 당귀잎에서 chlorantraniliprole 입상수화제의 경시적 잔류 특성을 조사하고, 이를 바탕으로 생산단계 잔류허용기준(PHRL)을 설정하였다. HPLC-MS/MS를 활용한 분석법 검증 결과 chlorantraniliprole의 MLOQ는 0.01 mg/kg이었으며, 회수율 범위 각각 94.5-99.0%로 양호하여 본 분석법이 신뢰할 수 있는 결과를 제공함을

확인하였다. 세 개의 시설재배 포장에서 동일한 농약 살포 및 수확 절차를 수행하여 각 포장에서의 잔류량을 분석하였다. Chlorantraniliprole의 잔류 농도는 시간 경과에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 이는 1차 반응 속도식에 잘 부합하였다. 초기 잔류량 범위는 14.71-22.59 mg/kg으로 엽채류에서 보여주는 높은 잔류 경향을 나타내었고, PHI (14 DAT)에 해당하는 잔류량은 포장 1-3 평균 2.64 mg/kg으로 MRL (4 mg/kg) 대비 잔류수준(%)은 66.0%이었다. 감소상수( $k$ )의 범위는 0.1000-0.1397, 반감기( $t_{1/2}$ )는 5.0-6.9일이었고, 통계기법과 포장시험결과 반영원칙에 따라 포장 3의 PHRL (10일에서 8.66 mg/kg)을 제안하였다. 본 연구의 결과는 당귀잎에서 chlorantraniliprole의 잔류 특성을 정확히 파악하고, 이를 통해 생산단계에서의 잔류허용기준을 설정함으로써, 농산물의 유통 과정에서의 안전성을 확보할 수 있음을 시사한다.

## 감사의 글

본 연구는 식품의약품안전처의 연구개발비(23192 MFDS276)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## Author Information and Contributions

“Conceptualization, Mun-Ju Jeong and Yongho Shin; methodology,

Jae-Woon Baek; software, <https://orcid.org/0009-0004-5511-9022>

Ye-Jin Lee; validation, <https://orcid.org/0000-0001-9883-4641>

Hye-Ran Eun and So-Hee Kim; formal analysis, <https://orcid.org/0000-0002-7768-0644>

Yoon-Hee Lee; investigation, <https://orcid.org/0000-0002-7896-7743>

So-Hee Kim; supervision, resources, <https://orcid.org/0000-0003-3103-1099>

Su-Min Kim; data curation, <https://orcid.org/0000-0001-7529-6596>

Mun-Ju Jeong; writing—original draft preparation, writing—

review and editing, <https://orcid.org/0000-0002-4270-6138>  
Yongho Shin; visualization, project administration, <https://orcid.org/0000-0001-5942-7154>

Hoon Choi; funding acquisition, <https://orcid.org/0000-0002-9115-9636>

## 이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

## Literature cited

Chang H-R, Gwak H-M, 2022. Residues and Exposure Assessment of Carbendazim in Chamnamul on Field Trials for Revising Maximum Residue Limit in Korea. *Kor. J. Environ. Agric.* 41(3):153-157.

Du J, Fu Y, 2023. Diamide insecticides targeting insect ryanodine receptors: Mechanism and application prospect. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 670:19-26.

European Commission, 2023. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed (SANTE/11312/2021). [https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/SANTE\\_11312\\_2021.pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/SANTE_11312_2021.pdf) (Accessed 18 June. 2024).

European Committee of Standardization [CEN], 2008. Foods of plant origin—Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE—QuEChERS-method. <https://www.en-standard.eu/csn-en-15662-foods-of-plant-origin-multimethod-for-the-determination-of-pesticide-residues-using-gc-and-lc-based-analysis-following-acetonitrile-extraction/partitioning-and-clean-up-by-dispersive-spe-modular-quechers-method/> (Accessed 18 June. 2024).

Fantke P, Juraske R, 2013. Variability of Pesticide Dissipation Half-Lives in Plants. *Environ. Sci. Technol.* 47(8):3548-3562.

Horská T, Kocourek F, Stará J, Holý K, Mráz P et al., 2020. Evaluation of Pesticide Residue Dynamics in Lettuce, Onion, Leek, Carrot and Parsley. *Foods.* 9(5):680.

Hwang J-I, Kim J-E, Sciences L, 2013. Residue patterns of fungicides, flusilazole and myclobutanil in apples. *Current*

- Research on Agriculture and Life Sciences. 31(4):272-279.
- Hwang K-W, Kim HJ, Sun J-H, Jeong KS, Lee TH et al., 2019. Establishment of Pre-Harvest Residue Limit (PHRL) of Buprofezin and Pyridaben in Squash. Korean J. Pestic. Sci. 23(3):154-161.
- Jeong HR, Noh HH, Lee JY, Park HK, Jin MJ et al., 2017. Residual characteristics and safety assessments of bifenthrin, carbendazim and metconazole in angelica gigas Nakai. Korean J. Pestic. Sci. 21(1):97-105.
- Jo H-W, Hwang K-W, Moon J-K, 2020. Dissipation Pattern of Insecticide Diflubenzuron on Cucumber and Shallot. Korean J. Pestic. Sci. 24(3):304-311.
- Kim KJ, Kim DS, Heo SJ, Ham HJ, Hur JH, 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-H, Lee Y-H, Jeong M-J, Lee Y-J, Eun H-R et al., 2024. Comparative Biological Half-Life of Penthiopyrad and Tebufenpyrad in Angelica Leaves and Establishment of Pre-Harvest Residue Limits (PHRLs). Foods. 13(11): 1742.
- Korean Statistical Information Service (KOSIS), 2024. Survey of Forestry Products Production. [https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=136&tblId=DT\\_13648\\_A016&conn\\_path=I2](https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=136&tblId=DT_13648_A016&conn_path=I2) (Accessed 18 June, 2024).
- Lahm GP, Selby TP, Freudenberger JH, Stevenson TM, Myers BJ et al., 2005. Insecticidal anthranilic diamides: A new class of potent ryanodine receptor activators. Bioorg. Med. Chem. Lett. 15(22):4898-4906.
- Lee DY, Kim YJ, Kim SG, Kang KY, 2013. Residual characteristics of insecticides used for oriental tobacco budworm control of paprika. Kor. J. Environ. Agric. 32(1):84-93.
- Lee DY, Jeong DK, Choi G-H, Lee D-Y, 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 JW, Kim JY, Hur KJ, Kwon CH, Hur JH, 2017. Residual characteristics of bistrifluron and chlorantraniliprole in strawberry (*Fragaria ananassa* Duch.) for establishing pre-harvest residue limit. Kor. J. Environ. Agric. 36(1):57-62.
- Leem S-B, Kim J-Y, Hur K-J, Kim H-G, Hur J-H, 2017. Establishment of Pre-Harvest Residue Limits and Residue Characteristics of Penthiopyrad and Pyriofenone in Cucumber (*Cucumis sativus* L.) Under Greenhouse Condition. Kor. J. Environ. Agric. 36(1):43-49.
- Lim J-S, Hong J-H, Lee C-R, Han K-T, Lee Y-R et al., 2011. Establishment of Pre-Harvest Residue Limit(PHRL) of Insecticide Chlorfenapyr and Fungicide Fenarimol during Cultivation of Chwinamul(*Aster scaber*). Kor. J. Environ. Agric. 30(1):52-59.
- Ministry of Government Legislation, 2023. Agricultural and Marine Products Quality Control Act (Act No. 19637). <https://www.law.go.kr/%EB%B2%95%EB%A0%B9/%EB%86%8D%EC%88%98%EC%82%B0%EB%AC%BC%ED%92%88%EC%A7%88%EA%B4%80%EB%A6%AC%EB%B2%95/> (Accessed 18 June, 2024).
- Park J-E, Lee M-Y, Kim S-H, Song S-M, Park B-K et al., 2019. A survey on the residual pesticides on agricultural products on the markets in Incheon from 2016 to 2018. Kor. J. Environ. Agric. 38(3):205-212.
- Turner JA, 2021. The Pesticide Manual: A World Compendium (19th ed) British Crop Production Council (BCPC). Cambridge, England.

## 당귀잎 중 Chlorantraniliprole 입상수화제의 잔류 특성 및 생산단계 잔류허용기준 설정

정문주<sup>1</sup>, 김소희<sup>1,2</sup>, 은혜란<sup>1</sup>, 이예진<sup>1</sup>, 김수민<sup>1</sup>, 백재운<sup>1</sup>, 이윤희<sup>1</sup>, 최훈<sup>3</sup>, 신용호<sup>1\*</sup>  
<sup>1</sup>동아대학교 응용생명과학과, <sup>2</sup>국립농업과학원 잔류화학평가과, <sup>3</sup>원광대학교 생명환경학과

**요약** 작물 생산단계에서의 당귀잎 중 diamide계 살충제인 chlorantraniliprole의 잔류물 소실 특성을 조사하고 해당 작물에서의 농약의 반감기 및 생산단계 잔류허용기준(Pre-harvest Residue Limit; PHRL)을 확인하였다. 세 지역(산청, 전주, 제천) 당귀 재배지를 선정하여 최종 살포일 후 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14, 21일 간격으로 총 9회 샘플을 채취하였다. 시료 중 농약 분석은 HPLC-MS/MS 및 QuEChERS EN-15662 전처리법을 활용하여 수행하였다. 정량한계(MLOQ)는 0.01 mg/kg이었으며, 검량선의 결정계수( $r^2$ )는 0.999 이상, 총 네 수준에서의 회수율 범위는 92.3-99.0%였다. Chlorantraniliprole 잔류량은 시간이 지남에 따라 감소하였으며, 포장 1에서는 22.0-3.02 mg/kg, Field 2에서는 14.7-0.61 mg/kg, Field 3에서 22.6-3.05 mg/kg으로 나타났다. 각 포장에 대한 1차회귀곡선의 감소상수( $k$ )는 각각 0.1000에서 0.1397로 계산되었고, 이에 따른 반감기는 5.0에서 6.9일이었다. 감소상수의 통계적 유의성이 확인되어 가장 보수적인  $k$  값( $k_{\min}$ )에 근거하여, 농약 소산 속도가 가장 느린 포장 3의 PHRL (수확 10일 전 8.66 mg/kg)으로 제안하였다.

**색인어** Chlorantraniliprole, 당귀잎, 입상수화제, 반감기, Pre-harvest residue limit (PHRL), HPLC-MS/MS