

Research Article



CrossMark

Open Access

케일 중 살충제 Chromafenozide와 Pyridalyl의 잔류 특성

선정훈^{1†}, 황규원^{2†}, 정경수³, 이태현³, 김현진⁴, 박상정², 문준관^{2*}

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

The Residual Characteristic of Chromafenozide and Pyridalyl in Kale

Jung-Hun Sun¹, Kyu-Won Hwang^{2†}, Kyoung-Su Jeong³, Tae-Hyun Lee³, Hyun-Jin Kim⁴, Sang-Jeong Park² and Joon-Kwan Moon^{2*} (¹Hansalim Agro-Food Analysis Center, Hankyong National University Industry Academic Cooperation Foundation, Suwon 16500, Korea, ²Department of Plant Resources and Landscape Architecture, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea, ³Enbio Co.,Ltd. Life Science Research Center, Gunpo 18850, Korea, ⁴Joint Experimental Laboratory, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea)

Received: 9 June 2022/ Revised: 14 June 2022/ Accepted: 22 June 2022

Copyright © 2022 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Joon-Kwan Moon
<https://orcid.org/0000-0001-9944-7475>

Jung-Hun Sun
<https://orcid.org/0000-0003-1531-9690>

Kyu-Won Hwang
<https://orcid.org/0000-0002-7558-2194>

Kyoung-Su Jeong
<https://orcid.org/0000-0001-6549-5452>

Tae-Hyun Lee
<https://orcid.org/0000-0002-8281-6980>

Hyun-Jin Kim
<https://orcid.org/0000-0001-5026-5718>

Sang-Jeong Park
<https://orcid.org/0000-0001-8845-5912>

Abstract

BACKGROUND: It is a very important task to block distribution of the agricultural products contaminated with pesticides in advance to protect consumers from residual pesticides among the agricultural products. Therefore, this study was performed to determine residual characteristics of pesticides in time-dependent manner and present scientific evidences for pre-harvest residue limit (PHRL) setting.

METHODS AND RESULTS: The tested pesticides, chromafenozide and pyridalyl were sprayed onto the kale twice (seven day intervals) and then the plant samples

were collected at 0 (after 3 hours), 1, 2, 3, 5, 7, and 10 days after the last spraying. Residual concentration of chromafenozide in kale decreased with 74.9% (of decreased fraction, field 1) and 85.3% (field 2) and pyridalyl decreased with 81.2% (field 1) and 85.8% (field 2), calculated by comparisons of the concentrations at 0 day and 10 days. Also biological half-lives of chromafenozide in kale were 5.6 day (field 1) and 3.4 day (field 2), and those of pyridalyl were 4.3 day (field 1) and 3.5 day (field 2).

CONCLUSION(S): If the residues of chromafenozide and pyridalyl in kale from 10 days before harvest are less than 37.6 mg/kg and 58.9 mg/kg, respectively, it is expected that safe kale below MRL can be supplied on the pre-harvest day.

[†] This author contributed equally to this work

* Corresponding author: Joon-Kwan Moon
Phone: +82-31-670-5083; Fax: +82-31-670-5089;
E-mail: jkmoon@hknu.ac.kr

Key words: Chromafenozide, Kale, LC-MS/MS, Pre-Harvest Residue Limit, Pyridalyl

서론

세계보건기구(World Health Organization, WHO)에 따르면 농약은 해마다 개발되고 출시되고 있으며, 사용량은 전 세계적으로 증가하고 있다[1]. 농약은 현대 농업에 있어 필수적인 농업자재로 농산물 재배에 있어 병, 해충, 잡초에 의한 작물 손실을 줄여 생산량을 증가시키고, 품질을 향상시키는 등 중요한 역할을 하고 있다[2,3]. 그러나 농약은 살아있는 유기체에 독성이 있고, 분해하기 어렵기 때문에 철저한 관리 감독이 필요하다[4]. 또한 농약은 생산물에 잔류하여 오염원이 될 수 있으며, 오염된 농산물을 섭취하였을 경우 인체에 문제가 생길 수가 있다[5]. 따라서 농약의 남용은 인체, 작물 그리고 환경 등 여러 부분에서 악영향을 일으킬 수 있다[6]. 이러한 문제들을 해결하기 위해 국제, 국가적 차원에서 농산물의 농약 잔류허용기준(Maximum Residue Limit, MRL)과 농약의 살포횟수, 수확전 살포가능 일수, 사용방법 등의 농약의 안전사용기준 (Pre-Harvest Interval, PHI)을 설정하여, MRL을 초과하는 부적합 농산물의 유통을 방지하여 소비자들에게 안전 농산물을 제공하기 위해 노력하고 있다[7]. 그러나, 해마다 MRL을 초과한 부적합 농산물이 발생되고 있으며, 대부분 폐기처분 조치되어 농민들에게 경제적 손실을 초래하고 있다. 부적합 농산물을 섭취한 소비자에게는 건강상의 문제를 일으킬 수 있기 때문에 출하 전 생산단계 농산물에 대한 잔류농약 분석을 통해 부적합 농산물의 유통을 사전에 차단하는 것이 매우 중요하다. 이를 위해 생산단계 농산물 중 농약의 잔류량 변화조사를 통한 회귀식과 생물학적 반감기를 산출하여, MRL을 초과 가능성이 높은 작물에 대한 잔류량을 예측한다면 유통 농작물을 효율적으로 관리가 가능할 것이라는 다수의 보고가 있다[8-12]. 본 연구의 시험 대상 농약인

chromafenozide[2'-tert-butyl-5-methyl-2-(3,5-xyloyl) chromane-6-carbohydrazide]는 곤충생장 조절제로 탈피를 촉진하여 해충을 방제하는 농약이며, 다른 계통에 저항성이 생긴 해충의 방제에도 우수한 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다[13]. Pyridalyl [2,6-dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy) phenyl]-3-[5-(trifluoromethyl)-2-pyridyloxy]propyl ether]은 분류되지 않은 합성 살충제로서 해충의 세포구조 변형을 유발하는 작용 기작을 가지고 있는 것으로 추정되며, 접촉독과 섭식독에 의해 살충효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 특히 목화, 채소 및 과일에서 나비목에 대하여 우수한 방제력을 가지고 있다[14-17]. 식품의약품안전처 고시 제 2019-92호의 생산단계 농산물등의 유해물질 잔류기준에 따르면 chromafenozide는 사과, 복숭아에 생산단계 잔류 허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)이 설정되어 있고, pyridalyl은 감귤, 사과, 딸기, 복숭아, 자두, 배추 등에 PHRL이 설정되어 있다. 두 성분 모두 케일에서 PHI와 MRL이 설정되어 있지만, PHRL은 설정되어 있지 않아 두 농약성분의 PHRL 제안을 위한 연구가 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 케일 재배 중 살충제 chromafenozide와 pyridalyl의 일자별 잔류량을 구하고 감소 회귀식을 통해 반감기와 감소 상수를 산출하여, 시설 재배 케일에 대한 수확 전 생산단계 농약 잔류 허용기준 설정의 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

시약, 재료 및 기구

분석 표준품 chromafenozide(99.9%)와 pyridalyl(96.9%)은 각각 Dr.Ehrenstorfer와 Sigma-Aldrich의 제품을 사용

Table 1. Physico-chemical properties of chromafenozide and pyridalyl

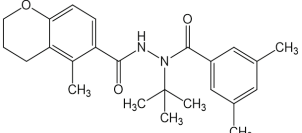
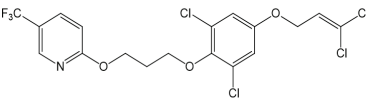
Common name	Chromafenozide	Pyridalyl
Structure		
IUPAC name	<i>N</i> -tert-butyl-5-methyl- <i>N</i> -(3,5-xyloyl)-chromane-6-carbohydrazide	2,6-dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-phenyl 3-[5-(trifluoromethyl)-2-pyridyloxy] propyl ether
Molecular weight	394.5	491.1
Molecular formula	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₃	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ F ₃ NO ₃
Vapor pressure(mPa)	<4×10 ⁻⁶ (25°C, calc.)	<6.24×10 ⁻⁵ (20°C)
Low K _{ow}	2.7	8.1
Solubility in water (mg/L, 20-25°C)	0.8 (pH 7); 0.89 (pH 9); 0.98(pH 4)	1.5×10 ⁻⁴
Stability	Stable up to 150°C. Stable for 5 days in aqueous buffers (pH 4, 7 and 9, 50°C) Photodegradation DT ₅₀ in aqueous buffers 5.6-26.1 d	-

Table 2. Formulation and safe use guidelines

Pesticide	Formulation	A.I contents(%)	Dilution (mL/10 L)	Safe use guideline	
				PHI ³⁾ (day)	MAF ⁴⁾ (time)
Chromafenozide	EC ¹⁾	5	10	7	2
Pyridalyl	EW ²⁾	10	10	7	2

¹⁾Emulsion Concentrate

²⁾Emulsion oil in water

³⁾Pre-harvest Interval

⁴⁾Maximum Application Frequency

하였고, 물리화학적 특성은 Table 1과 같다[18, 19]. Acetone, acetonitrile, dichloromethane, hexane (HPLC grade)는 Brudick & Jackson사에서 구매하였으며, 증류수는 Zenner Power II (Human Co., Ltd, Seoul, Korea) 기기를 사용하여 제조하였다. Sodium chloride와 Sodium sulfate 모두 GR급을 Samchun Chemicals (Seoul, Korea)에서 구입하였다. 케일 시료는 믹서기 (NFM-8860, NUC Co., Ltd, Korea)를, 감압농축기(N110-S, EYELA Co., Ltd, Japan)와 질소증발기 (Hurricane-Lite, Chongmin Tech, Co., Ltd., Korea)를 이용하여 시료 농축 시 사용하였다. 시료 정제 시에는 glass chromatography column (14 mm i.d × 400 mm)(SciLab Tech, Co., Korea)에 florisil (0.150-0.250 mm)(Merck KGaA, Germany)을 충전하여 사용하였다. 여과시에는 Advantec No.2 여과지(Toyo Roshi Kaisha, Ltd, Tokyo, Japan)와 0.2, 0.45 μm nylon syringe filter (Whatman GmbH, Dassel, Germany)를 사용하였다. 케일에 살포한 농약 제품은 Chromafenozide 5% 유제(하이메트릭스, 농협케미컬)와 pyridalyl 10% 유탁제(알지오, 동방아그로)를 시중 농약사에서 구매하였다(Table 2).

약제처리 및 시료수확

포장시험은 경기도 안성(포장 1)과 경기도 이천(포장 2)의 시설재배지에서 수행하였으며, 처리구당 3반복구(각 반복구당 10 m²)로 설계하였다. 살포 약제는 안전사용기준에 따라 각각 1,000배 희석한 조제액을 2구 노즐(Yamaha D-6)과 전동식 분무기 (Maruyama MSB-205Li, Tokyo, Japan)를 이용하여 7일 간격 2회 살포하였다. 최종 약제 처리 후 0(3시간 후), 1, 2, 3, 5, 7, 10일차에 시료를 채취하였고, 반복구 당 1 kg 이상씩 시료를 채취하였다. 포장시험 기간 동안 하우스내 온습도는 EL-USB-2-LCD data logger (LASCAR Electronics, Salisbury, China)로 측정하였으며, 시료 채취 일마다 케일의 중량을 조사하여 생육 상태를 확인하였다.

기기분석 조건

케일 중 chromafenozide의 분석은 HPLC-VWD (Agilent Santa Clara, USA)를 사용하였고, pyridalyl의 분석은 LC-MS/MS (Shimadzu, Japan)를 사용하여 분석하였다. 분석 조건은 Table 3(chromafenozide)과 Table 4(pyridalyl)에 나타내었다.

Table 3. Condition of instrumental analysis for chromafenozide

Instrument	1100 series, Agilent Technologies, USA
Detector	Variable Wavelength Detector (VWD)
Wavelength	254 nm
Column	Gemini C18 250 mm L. × 4.6 mm I.D. (3.0 μm particle size)
Mobile phase	Acetonitrile:water (70:30, v/v)
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	10 μL

분석법상 정량한계(MLOQ)

Chromafenozide 및 pyridalyl의 분석법상 정량한계는 시료량과 희석배수를 고려하여 식(1)에 대입하여 산출하였다.

$$\text{분석법상 정량한계} = \frac{\text{mg/kg}}{\text{mg/kg}} =$$

$$\frac{\text{최소검출량 (ng)}}{\text{최중부피량(mL)}} \times \frac{\text{희석배수}}{\text{시료주입량(μL)}} \times \frac{\text{시료무게(g)}}{\text{시료무게(g)}} \quad (1)$$

표준 검량선 작성

Chromafenozide (99.9%) 표준품을 10.01 mg 칭량하여 10 mL 용량플라스크에 넣고 acetonitrile로 정용하여 1,000 mg/L의 stock solution을 만들었다. 이 stock solution을 acetonitrile로 단계적으로 희석하여 0.25, 0.5, 1, 5, 10, 20 mg/L의 working solution을 만든 후, 10 μL 씩을 HPLC-VWD에 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak area를 기준으로 검량선을 작성하였다. Pyridalyl (96.9%) 표준품을 10.31 mg 칭량하여 각각 10 mL 용량플라스크에 넣고 acetonitrile로 정용하여 1,000 mg/L의 stock solution을 만들었다. Stock solution을 acetonitrile을 이용하여 단계적으로 희석하여 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 mg/L의 표준용액을 조제하였다. 이와 같이 제조한 표준용액을 케일 무처리 시료 추출액 500 μL에 농도가 각각 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1 mg/L가 되도록 500 μL씩 첨가하여 matrix matched 표준용액을 조제하고 이중 2 μL를 LC-MS/MS에 주입하여 나타난 chromatogram상의 peak area를 기준으로 검량선을 작성하였다.

Table 4. Condition of instrumental analysis for pyridalyl

Instrument	LCMS-8040 (Shimadzu, Japan)				
Detector	Quadruple spectrometer				
Column	Shiseido CAPCELL CORE C18 150 mm L. × 2.1 mm I.D. (2.7 μm particle size)				
	A : 0.1% formic acid in water				
	B : 0.1% formic acid in acetonitrile				
	Time (min)	B (%)			
	0	75			
Mobile phase	1	75			
	8	95			
	8.5	95			
	10	75			
	11	75			
Flow rate	0.3 mL/min				
Injection volume	2 μL				
Ionization source	Electrospray ionization (ESI)				
Polarity	Positive (+)				
Nebulizing Gas Flow	3 L/min				
CID Gas	230 kPa				
MRM condition of pyridalyl					
Compound	Precursor ion (m/z)	Quantification ion (m/z)	CE ¹⁾ (V)	Reference ion (m/z)	CE (V)
Pyridalyl	491.8	111	25	109.5	29
				204	20

¹⁾ Collision energy

회수율 시험

시료 20 g에 표준용액을 이용하여 0.1, 0.5, 15 mg/kg 수준이 되도록 처리한 후 100 mL의 acetone을 가하고 200 rpm에서 30분간 진탕 추출하였다. 추출물은 감압 여과하고 30 mL의 acetone으로 잔사를 세척하여 합하였다. 위 추출물을 1,000 mL 분액여두에 옮기고 50 mL 포화식염수와 450 mL 증류수를 차례로 가한 후, dichloromethane 70 mL씩 2회 반복 분배 추출하였다. 이 중 유기용매층을 무수 황산나트륨을 통과시켜 수분을 제거하고 감압 농축하여 건조한 후 *n*-hexane 5 mL에 재용해하여 정제과정에 사용하였다. Chromatography column (14 mm i.d × 400 mm)에 130°C에서 12시간 가열하여 흡착표면중 수분을 제거하여 활성화 시킨 florisil (10 g)을 습식 충전한 후 상단에 sodium sulfate anhydrous를 10 mm 높이로 충전하고, 50 mL의 *n*-hexane으로 씻어내렸다. Chromafenozide는 *n*-hexane 5 mL에 재용해한 시료를 적하하고, acetone/*n*-hexane (10/90, v/v) 100 mL로 용출시켜 흘려버린 후, acetone/*n*-hexane (20/80, v/v) 100 mL로 받아 감압농축 하였다. 농축 직후 잔사를 acetonitrile 4 mL에 재용해하여 10 μL씩 HPLC-VWD에 주입하여 기기분석을 실시하였다. Pyridalyl은 *n*-hexane 5 mL에 재용해 한 시료 중 1 mL를 적하하고, *n*-hexane 100 mL로 용출시켜 흘려버린 후, ethyl acetate/ *n*-hexane

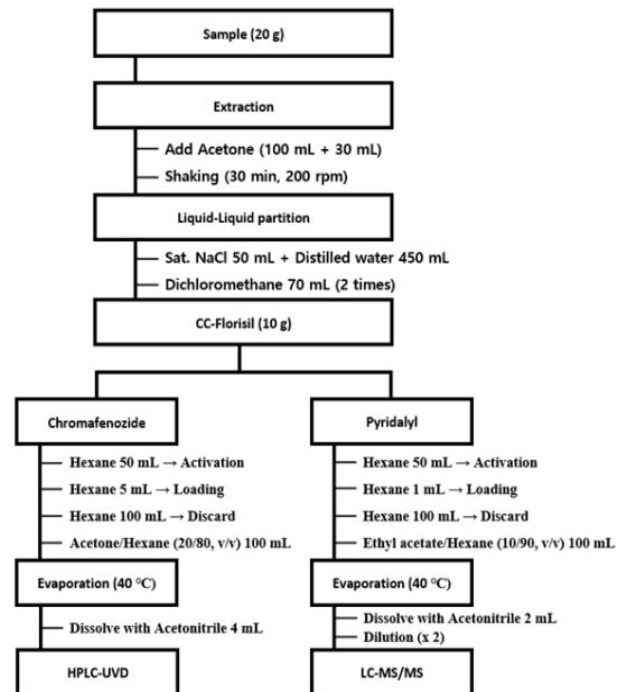


Fig. 1. A schematic diagram of residual analysis method for chromafenozide and pyridalyl.

(10/90, v/v) 100 mL로 받아 감압농축 하였다. 농축 직후 잔사를 acetonitrile 2 mL에 재용해하여 500 μL를 autosampler vial에 옮기고, acetonitrile 500 μL를 넣어 잘 섞어 준 후 2 μL씩 LC-MS/MS에 주입하여 기기분석을 실시하고 회수율을 산출하였다(Fig. 1).

케일 중 Chromafenozide와 Pyridalyl의 잔류분석

7일간격으로 2회 살포 한 후 chromafenozide와 pyridalyl 처리구에서 각각 0(최종약제 살포 후 3시간 후), 1, 2, 3, 5, 7, 10 일차에 시료를 채취하였다. 시료는 각 처리구의 반복구당 1 kg 이상씩 채취한 후 변질된 잎을 제거하여 드라이아이스와 믹서기를 이용하여 균질화하였다. 균질화한 시료는 chromafenozide의 경우 20 g, pyridalyl의 경우 10 g을 취하여 회수율 분석과 동일한 방법으로 분석하였다.

케일 중 Chromafenozide와 Pyridalyl의 반감기 및 회귀방정식 산출

최종 약제 살포 일로부터 경과 일수에 따른 농약잔류량의 평균치를 $C_t = C_0 \times e^{-kt}$ (C_t : 특정 경과일 후 잔류량, C_0 : 초기 잔류량, k : 감소상수, t : 경과시간)식으로 회귀식을 산출하고 k 상수값을 이용하여 생물학적 반감기($t_{1/2}$)를 $\ln 2/k$ 식으로 산출하여 나타내었으며, 감소상수를 활용하여 출하 전 일차

의 농약 잔류허용기준은 식(2)를 이용하여 산출하였다[20, 21].

$$PHRL = MRL \times e^{kt} \dots\dots\dots (2)$$

결과 및 고찰

재배기간 동안 온습도 및 중량변화

케일 재배기간 동안 포장 1 및 포장 2 시설내의 평균 기온은 각각 9.9-15.8°C, 10.8-19.3°C 범위였고, 평균 습도는 각각 52.6-83.4%, 50.4-83.9% 범위였다. 최종 약제 살포일로부터 살포 후 10일까지 수확한 케일의 평균 질량은 chromafenozide의 경우 포장 1과 포장 2에서 각각 5.40±0.39 g, 6.47±0.40 g이었으며, pyridalyl의 경우 각각 5.59±0.37 g, 6.54±0.39 g으로 시험기간 중 비대생장은 거의 일어나지 않았다(Fig. 2).

표준검량선

2.5 ng에서 200 ng의 chromafenozide의 표준검량선 방정식은 $y = 1.86135x - 1.22440$ 이었으며, 상관계수는 0.99989이었다. 0.01 ng에서 0.2 ng의 pyridalyl의 표준검량선 방정식은 매질보정 검량법을 이용하여 작성하였으며, 시료 매질의 영향을 최소화하였다. $y = 754,945.64677x + 2,188.83085$ 이

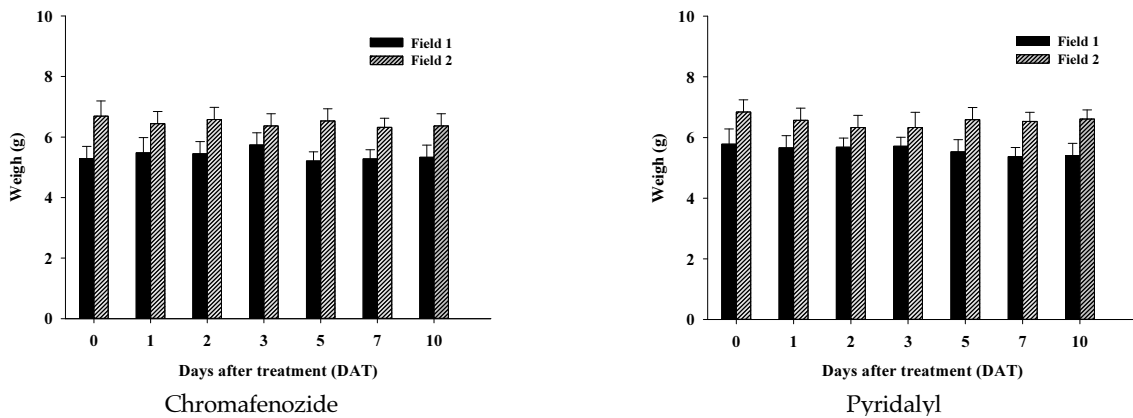


Fig. 2. Weight of Kale in Field 1 and Field 2 in time-dependent manners.

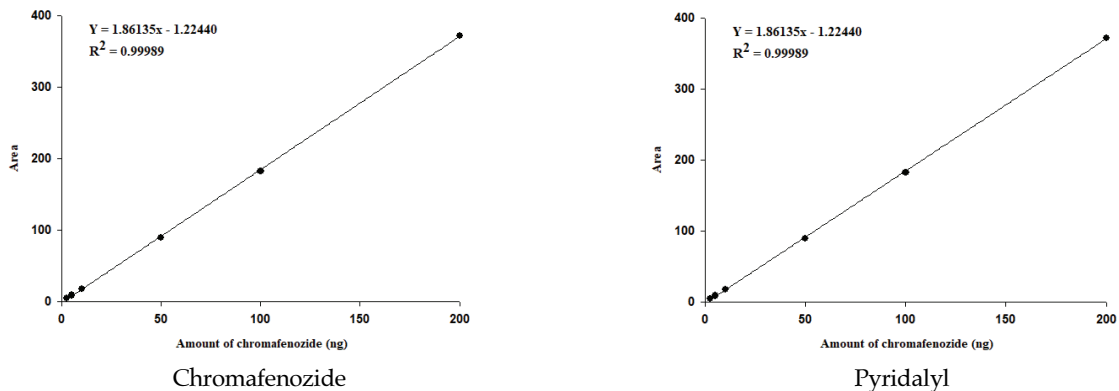


Fig. 3. Calibration curve of chromafenozide and pyridalyl.

었다. 상관계수(r^2)는 0.99614로 SANTE/11312/ 2021 가이드 라인의 직선성 확보 기준인 0.99 이상을 만족하였다(Fig. 3).

회수율 시험

식(1)에 대입하여 산출한 분석법상 정량한계는 chromafenozide 의 경우 0.05 mg/kg 이었으며, pyridalyl의 경우 0.01 mg/kg이었다. 케일 중 chromafenozide와 pyridalyl의 회수율 시험은 10 LOQ, MRL 두 수준에서 진행하였으며, chromafenozide는 10 LOQ (0.5 mg/kg) 수준에서 77.2~82.6%, MRL (15 mg/kg) 수준에서 75.4~83.0%이었 으며, pyridalyl은 10 LOQ (0.1 mg/kg) 수준에서 97.7~109.8%, MRL (15 mg/kg) 수준에서 89.6~103.1% 이었다(Table 5). RSD(%)는 두 성분 모두 10% 미만으로 나타났다. Chromafenozide 및 pyridalyl의 머무름 시간은 각각 10.7, 8.0분이었고, 중첩 되는 방해물질은 없었다(Fig. 4, 5). Park 등의 보고에 따르면 dichloromethane으로 분배하여 ethyl acetate/*n*-hexane으 로 정제하였을 경우 엇갈이 배추 중 chromafenozide는 93.8~96.5% 회수되었으며, 사과에서는 94.2~96.3%, 피망에

서는 90.7~92.4%, 콩에서 92.6~97.3%이었다[22]. 또한 *n*-hexane으로 분배하여 ethyl acetate/*n*-hexane으로 정제 하였을 경우 수박 중 pyridalyl의 회수율은 90.0~90.5%이었다[23]. 또한 dichloromethane으로 분배하여 acetone/*n*-hexane으로 정제하였을 때, 대과 중 pyridalyl의 회수율은 94.3~95.2% 이었다[24]. 본 연구에서의 분석방법과 회수율이 높거나 비슷 하게 나타났으며, 농촌진흥청 고시 제2022-4호의 작물잔류성 시험의 기준 및 방법에서 요구하는 회수율 70~120% 범위와 분석오차 10% 이내를 만족하였다.

- 케일 중 chromafenozide의 MLOQ

$$0.05 \text{ (mg/kg)} = 2.5 \text{ (ng)} \times \frac{4 \text{ (mL)}}{10 \text{ (\mu L)}} \times \frac{1}{20 \text{ (g)}}$$

- 케일 중 pyridalyl의 MLOQ

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

Table 5. Recovery test result of chromafenozide and pyridalyl in kale

Compound	Fortification Level (mg/kg)	Recovery (%)			Mean (%) ± S.D ¹⁾	C.V (%) ²⁾
		Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3		
Chromafenozide	0.5	82.6	77.2	78.9	79.6±2.7	3.4
	15	81.7	85.4	83.0	80.0±4.1	5.1
Pyridalyl	0.1	104.5	109.8	97.7	104.0±6.0	5.8
	15	103.1	92.5	89.6	95.1±7.1	7.5

1) Standard Deviation
2) Coefficient of variation

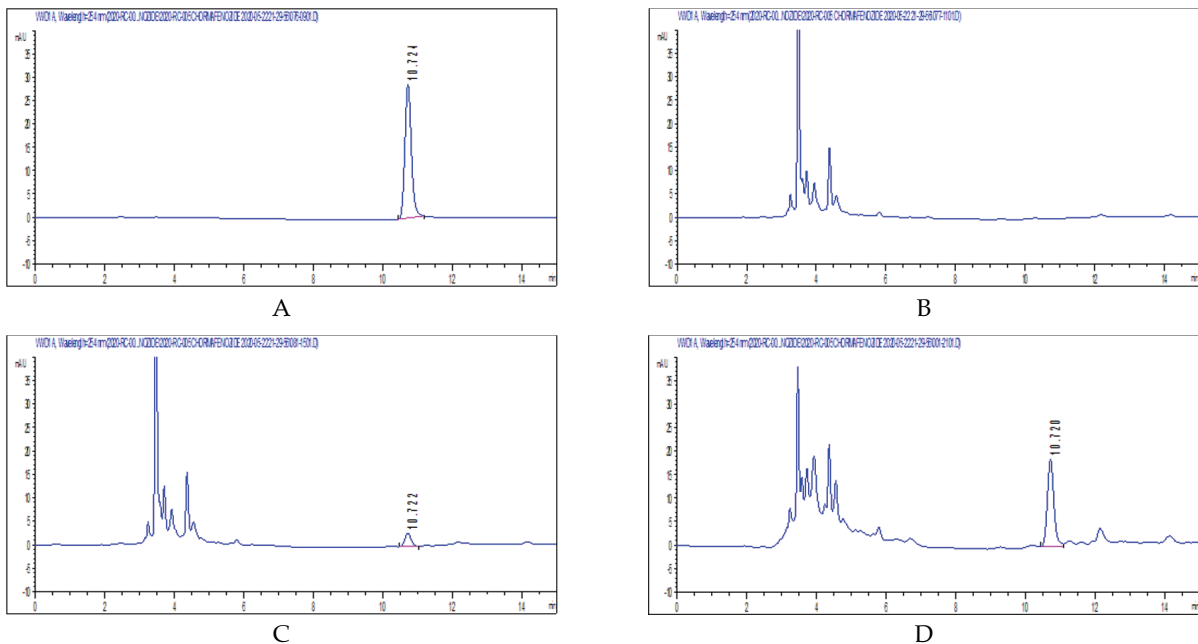


Fig. 4. HPLC chromatogram of chromafenozide in Kale. (A; standard 200 ng, B; control, C; recovery fortified at 0.5 mg/kg, D; sample from 0 day after treatment)

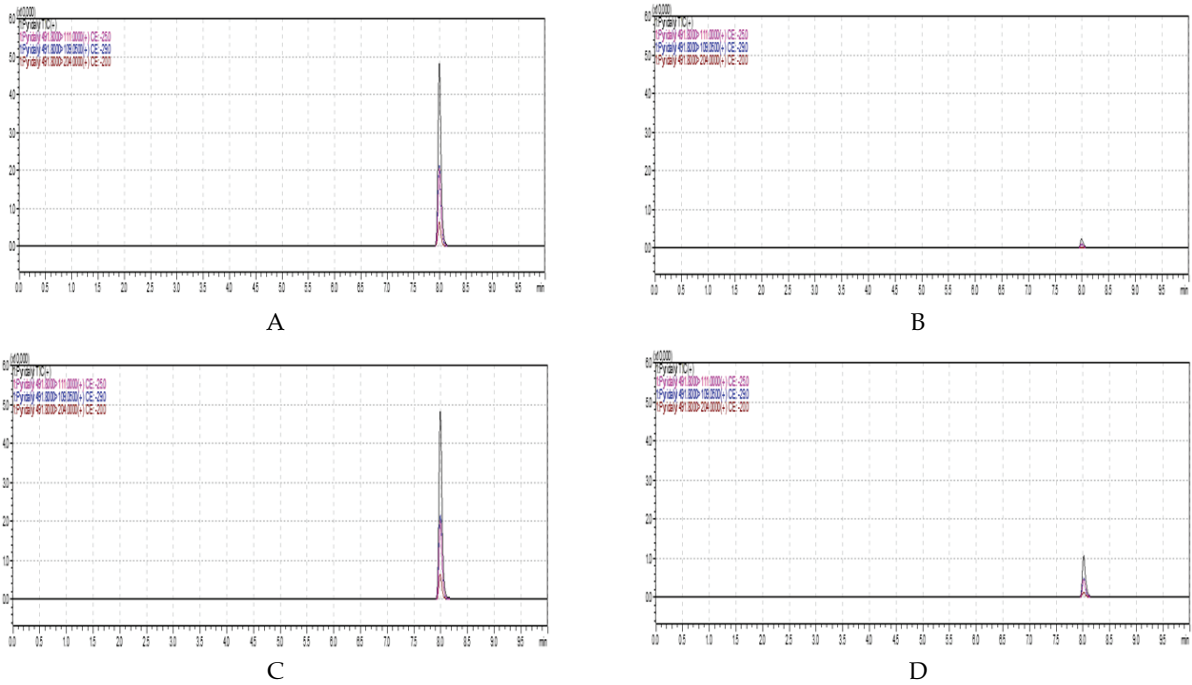


Fig. 5. Total ion chromatogram (TIC) of pyridalyl in Kale with LC-MS/MS. (A; standard 0.1 ng, B; control, C; recovery fortified at 0.1 mg/kg, D; sample from 10 day after treatment)

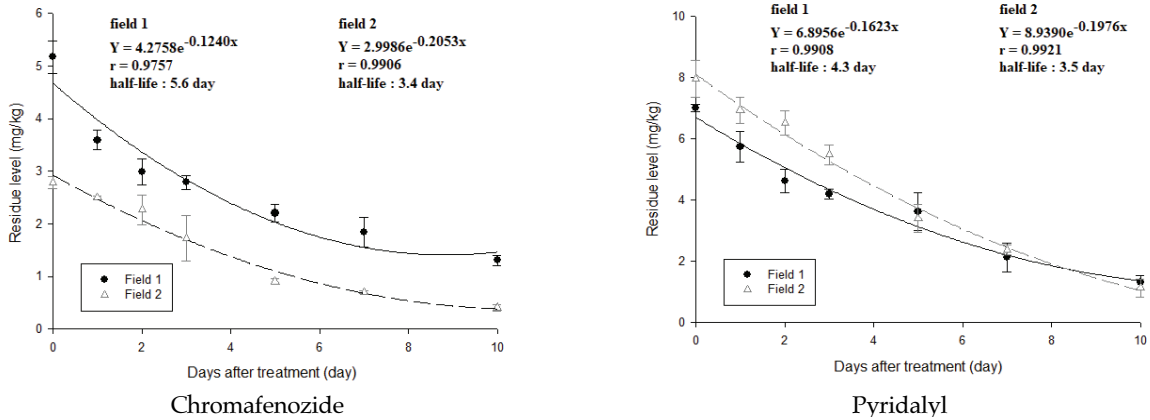


Fig. 6. Residue concentration of chromafenozide and pyridalyl.

일자별 잔류량 변화

Chromafenozide와 pyridalyl의 일자별 잔류량 변화는 Fig. 6에 제시하였으며, 두 성분 모두 초기 잔류량이 MRL 미만이었다. Chromafenozide는 초기 잔류량이 각각 5.17±0.31 mg/kg (포장 1), 2.78±0.12 mg/kg (포장 2)으로 나타났으며, 10일 후에 1.30±0.10 mg/kg (포장 1), 0.41±0.06 mg/kg (포장 2)로 각각 74.9%, 85.3% 감소하였으며, pyridalyl은 초기 잔류량이 각각 7.00±0.12 mg/kg (포장 1), 7.95±0.60 mg/kg (포장 2)로 나타났으며, 10일 후에 1.31±0.23 mg/kg (포장 1), 1.13±0.29 mg/kg (포장 2)로 각각 81.2%, 85.8% 감소하였다(Table 6). Son 등의 연구결과에서 최종약제 살포 5일 후 bifenthrin은 50%, chlorfenapyr는 27%, imidacloprid는 11%, methoxyfenozide는 19%,

cyazofamid는 11%, dimethomorph는 4%, pyraclostrobin은 6%, boscalid는 11%, fludioxonil은 7%가 케일에 잔류하였다고 보고하였다[25]. 성분별로 잔류량의 감소율은 각각 차이가 있었으나, 5일 정도 경과하였을 때 초기 잔류량 대비 절반 이상 감소하는 유사한 결과를 확인하였다.

생물학적 반감기

케일 중 chromafenozide와 pyridalyl의 재배기간 중 평균 잔류량을 토대로 감소상수와 생물학적 반감기를 산출한 결과 chromafenozide의 반감기는 포장 1과 2에서 각각 5.6일, 3.4일로 나타났으며, pyridalyl의 반감기는 포장 1과 2에서 각각 4.3일, 3.5일로 나타났다. 케일 중 pymetrozine의 경우 반감기가 3.0-4.1일로 나타났으며, thiamethoxam의 경

Table 6. Residual concentration of chromafenozide and pyridalyl in kale

Pesticide	Field	Days after treatment	Concentration (mg/kg)			Mean \pm S.D ¹⁾
			Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	
Chromafenozide	1	0	5.20	4.84	5.46	5.17 \pm 0.31
		1	3.48	3.50	3.80	3.59 \pm 0.18
		2	3.24	2.75	2.97	2.99 \pm 0.25
		3	2.71	2.95	2.69	2.78 \pm 0.14
		5	2.23	2.02	2.34	2.20 \pm 0.16
		7	1.51	2.00	1.99	1.84 \pm 0.28
		10	1.19	1.36	1.36	1.30 \pm 0.10
	2	0	2.69	2.91	2.76	2.78 \pm 0.12
		1	2.49	2.48	2.53	2.50 \pm 0.03
		2	1.95	2.38	2.47	2.26 \pm 0.28
		3	1.95	2.01	1.22	1.73 \pm 0.44
		5	0.85	0.91	0.94	0.90 \pm 0.05
		7	0.68	0.68	0.74	0.70 \pm 0.03
		10	0.35	0.40	0.47	0.41 \pm 0.06
Pyridalyl	1	0	6.93	7.14	6.93	7.00 \pm 0.12
		1	6.32	5.45	5.46	5.74 \pm 0.50
		2	4.29	4.52	5.05	4.62 \pm 0.39
		3	4.39	4.10	4.10	4.20 \pm 0.17
		5	3.86	4.09	2.91	3.62 \pm 0.62
		7	2.56	2.14	1.66	2.12 \pm 0.46
		10	1.25	1.57	1.12	1.31 \pm 0.23
	2	0	7.82	8.61	7.43	7.95 \pm 0.60
		1	6.91	7.39	6.53	6.94 \pm 0.43
		2	6.88	6.59	6.10	6.52 \pm 0.39
		3	5.17	5.81	5.47	5.49 \pm 0.32
		5	2.96	3.89	3.36	3.40 \pm 0.46
		7	2.53	2.21	2.40	2.38 \pm 0.16
		10	1.30	1.29	0.79	1.13 \pm 0.29

¹⁾ Standard Deviation

우 시설재배에서 4.5일, 노지재배에서 4.1일로 보고된 바 있으며, 본 연구 결과도 유사한 반감기를 나타내었다[26, 27]. 농약의 작물잔류성에 미치는 요인에는 온도에 의한 농약의 분해, 작물의 성장에 의한 농약의 희석, 농약의 제형 및 작물 표면에 의한 부착성 등이 있다[28, 29]. 시험기간 중 케일의 평균 무게는 수확 초기부터 마지막까지 순차적으로 증가하지 않았으며, 포장 1과 포장 2에서 각각 5.21-5.74 g, 6.32-6.69 g 범위였으며, pyridalyl의 경우 각각 5.37-5.78 g, 6.33-6.84 g 범위로 무게 변화가 거의 없었다. 이로 미루어보아 애호박 [30], 오이[31]와 같이 시험기간 중 중량 증가가 급격하게 일어나는 작물에 비해 비대생장에 의한 잔류농약의 희석효과는 거의 나타나지 않을 것으로 판단되며, 잎 표면 왁스층의 영향으로 매끄럽기 때문에 균일하게 부착되지 못하여 반감기가 짧게 산출된 것으로 보여진다[25]. 반면에 Park 등은 수박에

서의 pyridalyl은 반감기가 17.9~26.9일 이었으며, 재배기간 동안 잔류량의 변화가 적었기 때문에 반감기가 길게 산출된 것으로 보여진다[23].

생산단계 잔류허용기준 설정

잔류감소 회귀식을 바탕으로 출하일의 잔류량을 식품공전 상의 MRL (15 mg/kg)로 가정하고, 반감기가 더 긴 감소상수를 이용하여 대입한 후 출하 전 10일까지의 일자별 농약잔류허용기준을 제시한다면 chromafenozide 및 pyridalyl의 수확 10일전 잔류농도가 각각 37.6 mg/kg, 58.9 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.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This research was supported by a grant (20162MFDS602) from Ministry of Food and Drug Safety in 2020.

References

- Lassalle Y, Kinani A, Rifai A, Souissi Y, Clavaguera C, Bourcier S, Jaber F, Bouchonnet S (2014) UV-visible degradation of boscalid—structural characterization of photoproducts and potential toxicity using in silico tests. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(10), 1153-1163. <https://doi.org/10.1002/r.6880>.
- Ecobichon DJ (2001). Pesticide use in developing countries. *Toxicology*, 160(1-3), 27-33. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(00\)00452-2](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(00)00452-2).
- Fenik J, Tankiewicz M, Biziuk M (2011) Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(6), 814-826. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.02.008>.
- Ormad MP, Miguel N, Claver A, Matesanz JM, Ovelleiro JL (2008) Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71(1), 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.006>.
- Woo HD, Lee JK, Han GD (2010) Consumer awareness survey on safety management of pesticide residue. *Food Science and Industry*, 43(2), 24-40. <https://doi.org/10.23093/FSI.2010.43.2.24>.
- Park JH, Park JS, Abd E, Rahman M, Na TW, Shim JH (2012) Analysis of imidacloprid and pyrimethanil in shallot (*Allium ascalonicum*) grown under greenhouse conditions using tandem mass spectrometry: establishment of preharvest residue limits. *Biomedical Chromatography*, 27(4), 451-457. <https://doi.org/10.1002/bmc.2812>.
- Lee MG, Shim JH, Ko SH, Chung HR (2010) Research trends on the development of scientific evidence on the domestic maximum residue limits of pesticides. *Food Science and Industry*, 43(2), 41-66.
- Kim YS, Park JH, Park JW, Lee YD, Lee KS, Kim JE (2002) Persistence and dislodgeable residues of chlorpyrifos and procymidone in lettuce leaves under greenhouse condition. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 21(2), 149-155. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2002.21.2.149>.
- Choi KI, Lee JH, Kim HS, Bae HR, Kim KD, Seong KY (2000) Investigation of pesticide residue half lives in perilla leaf and lettuce leaf during cultivation. Annual Report of NAQS, National Agricultural Products Quality Management Service, 5-15.
- Choi KI, Seong KY, Jeong TG, Lee JH, Hur JH, Ko KY, Lee KS (2002) Dissipation and removal rate of dichlofluanid and iprodione residues on greenhouse cherry tomato. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 21(4), 231-236. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2002.21.4.231>.
- Ko KY, Lee YJ, Won DJ, Park HJ, Lee KS (2003) Residual pattern of procymidone and bifenthrin in perilla leaf during the period of cultivation and storage. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 22(1), 47-52. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2003.22.1.047>.
- Seong KY, Jeong MH, Hur JH, Kim JG, Lee KS, Choi KI (2004) Residues and half-lives of bitertanol and tebuconazole in greenhouse-grown peppers. *Applied Biological Chemistry*, 47(1), 113-119.
- Smagghe G, Carton B, Wesemael W, Ishaaya I, Tirry L (1999) Ecdysone agonists-Mechanism of action and application on spodoptera species. *The Pesticide Science*, 55(3), 386-389. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199903\)55:3<386::AID-PS922>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199903)55:3<386::AID-PS922>3.0.CO;2-5).
- Farouk M, Hussein LA, El Azab NF (2014) New HPLC and fluorometric methods for the determination of pyriproxyfen and pyridalyl insecticide residues in tomatoes. *Journal of AOAC International*, 97(1), 188-196. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.12-354>.
- Sakamoto N, Suzuki M, Nagatomi T, Tsushima K, Umeda K (1995) Preparation of dihalopropene aryl ethers as insecticides and acaricides. *European Patent Application EP*, 648729.
- Sakamoto N, Suzuki M, Tsushima K, Umeda K (1996) Preparation of substituted phenyl-containing dihalopropene insecticides and acaricides. *European Patent Application EP*, 722430.
- Sakamoto N, Matsuo S, Suzuki M, Hirose T, Tsushima K, Umeda K (1997) Preparation of dihalopropene insecticides and acaricides. *European Patent Application EP*, 785923.
- Turner JA (2018) In the Pesticide Manual, pp. 216-217, 18th edition, British Crop Production Council, Hampshire, England.
- Turner JA (2018) In the Pesticide Manual, pp. 998-999, 18th edition, British Crop Production

- Council, Hampshire, England.
20. Chang HS, Bae HR, Son YB, Song IH, Lee CH, Choi NG, Cho KK, Lee YG (2011) Developing a webbased system for computing preharvest residue limits (PHRLs). *Agribusiness and Information Management*, 3(1), 11-22.
 21. Yoon JH, Lee SW, Lim DJ, Kim SW, Kim IS (2021) Evaluation of cyantraniliprole residues translocated by lettuce, spinach and radish. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 40(4), 335-344. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2021.40.4.38>.
 22. Park JH, Lim JS, Yoon JY, Moon HR, Han YH, Lee YJ, Lee KS (2012) Establishment of Pre-Harvest Residue Limits (PHRLs) of insecticide clothianidin and fungicide fluquinconazole on peaches during cultivation period. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 31(3), 271-276. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2012.31.3.271>.
 23. Park JS, Yang SH, Choi H (2017) Residue patterns and biological half-lives of pyridalyl and fluopicolide in watermelon. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 36(1), 50-56. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2017.36.1.08>.
 24. Park BK, Jung SH, Kwon SH, Ye EY, Lee HJ, Seo SJ, Joo KS, Heo MJ (2020) Monitoring and risk assessment of pesticide residues on stalk and stem vegetables marketed in Incheon metropolitan area. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 35(4), 365-374. <https://doi.org/10.13103/JFHS.2020.35.4.365>.
 25. Leem SB, Kim JY, Hur K J, 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 Journal of Environmental Agriculture*, 36(1), 43-49. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2017.36.1.07>.
 26. Gong J, Zheng K, Yang G, Zhao S, Zhang K, Hu D (2019) Determination, residue analysis, risk assessment and processing factor of pymetrozine and its metabolites in Chinese kale under field conditions. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 36(1), 141-151. <https://doi.org/10.1080/19440049.2018.1562237>.
 27. Li KL, Chen WY, Zhang M, Luo XW, Liu Y, Zhang DY, Chen A (2022) Monitoring residue levels and dietary risk assessment of thiamethoxam and its metabolite clothianidin for Chinese consumption of Chinese kale. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 102(1), 417-424. <https://doi.org/10.0002/jsfa.11371>.
 28. Sharma D, Nagpal A, Pakade YB, Katnoria JK (2010) Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review. *Talanta*, 82(4), 1077-1089. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.06.043>.
 29. Alder L, Korth W, Patey AL, van der Schee HA, & Schoeneweiss S (2001) Estimation of measurement uncertainty in pesticide residue analysis. *Journal of AOAC International*, 84(5), 1569-1578. <https://doi.org/10.1093/jaoac/84.5.1569>.
 30. AbdEl-Fatah RM, Saleh AA, Elgohary LR, Negm SE (2015) Residues of chlorpyrifos and profenofos on green bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and squash (*Cucurbita pepo*, L.) fruits and their side effect on some quality properties. *Journal of Plant Protection and Pathology*, 6(7), 1007-1018. <https://doi.org/10.21608/jppp.2015.74669>.
 31. Liang Y, Wang W, Shen Y, Liu Y, Liu XJ (2012) Dynamics and residues of chlorpyrifos and dichlorvos in cucumber grown in greenhouse. *Food Control*, 26(2), 231-234. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.01.029>.