

# 취나물에 사용하는 Methoxyfenozide 및 Novaluron의 생산단계 농약잔류허용기준 연구

홍지형 · 임종성 · 이초롱 · 한국택<sup>1</sup> · 이유리<sup>1</sup> · 이규승\*

충남대학교 생물환경화학과, <sup>1</sup>국립농산물품질관리원 충남지원

(2011년 2월 23일 접수, 2011년 3월 20일 수리)

## Study of Pesticide Residue Allowed Standard of Methoxyfenozide and Novaluron on *Aster scaber* during Cultivation Stage

Ji-Hyung Hong, Jong-Sung Lim, Cho-Rong Lee, Kook-Tak Han<sup>1</sup>, Yu-Ri Lee<sup>1</sup> and Kyu-Seung Lee\*

Department of Bio-Environmental Chemistry, Chungnam National University, 220 Kungdong Yuseongku, Daejeon 305-764, Korea, <sup>1</sup>Chungnam Provincial Office, National Agricultural Products Quality Management Service

### Abstract

Methoxyfenozide and novaluron was sprayed on *Aster scaber* during cultivation period. Samples were collected 7 times in 0-10 days after spraying. Both methoxyfenozide and novaluron were extracted with methanol, partitioned with dichloromethane and analyzed by HPLC. At the fortified level of 0.4 and 2 mg·kg<sup>-1</sup>, average recovery of methoxyfenozide were 102.5±3.03 and 84.4±2.82%, and novaluron were 88.7±2.32 and 90.6±4.50%, respectively. Biological half-life of methoxyfenozide was 3.99 days and novaluron which was 3.16 days at recommended spray level on cultivation period of the plant. The major reducing factor of novaluron was the increased weight of the plant. In case of application of methoxyfenozide and novaluron following pesticide guide line for safe use, the final residue level was calculated to lower than maximum residue level (MRL).

**Key words** Methoxyfenozide, Novaluron, Residue, Biological half-life, Dissipation

## 서 론

농약은 농작물의 재배기간 중 발생하는 병해충으로부터 농작물을 보호하고 수확한 농산물의 저장 시 병해충에 의한 손실을 방지하는 등 다양한 용도로 광범위하게 사용되어 농업에 있어 없어서는 안 될 중요한 농업용 자재이다(Lee 등, 2010). 그러나 일부 농약은 환경오염물질중의 하나이며, 농약 사용은 대상이 되는 생명체에 선택적으로 작용해야 하지만 실제 상황에서는 그렇지 않은 경우도 있으므로 농약사용시 인체와 환경의 위해성에 대해서도 고려하여야 한다(Hodgson, E

등, 1997).

농약은 일정 기간 작물체에 잔류하여 약효를 지속시키는 반면 생산물에 잔존되어 식품의 오염원이 되기도 한다. 한편 작물체에 부착한 농약은 대부분 표면에서 햇빛에 의한 분해와 강우 및 휘산에 의해 소실되며 비대생장 등에 의한 희석효과로 농도가 낮아지며, 일부 조직내로 침투한 농약도 대사 작용을 받아 분해되는 등 여러 가지 요인에 의해 경시적으로 잔류량이 감소된다(Kim 등, 1997). 따라서 이러한 모든 요인을 종합하여 농산물 중 잔류농약의 감소율을 평가해야 한다.

식품 중 농약잔류가 식품위생상의 문제점으로 부각되고 관심이 높아지면서 나라마다 농약을 등록할 때에는 대상 작물과 사용시기, 사용량, 그리고 희수 등에 대한 안전사용기준

\*연락처 : Tel. +82-42-821-6735, Fax. +82-42-822-5781

E-mail: kslee@cnu.ac.kr

이 정해지고 있고, 소비자의 안전을 위하여 유통되는 농산물에 잔류할 수 있는 농약의 양을 법으로 정한 것을 농약의 잔류허용기준(MRL)이라고 한다. 이것은 농작물 재배시 농약이 적절히 사용되었는지 여부를 확인할 수 있는 수단이 될 수 있다(한국농약과학회, 2010).

실제 농식품부에서는 농산물품질관리법(법률 제10022호)에서 안전성 조사를 통해 농산물에 대해 농약의 잔류허용기준이 초과한 부적합 농산물에 대하여는 용도변경, 출하연기 및 폐기 등의 조치를 통해 시장유통을 미리 차단하고 있다. 그렇지만 이들 부적합 농산물의 조치에 대한 명확한 근거가 없고, 농산물의 특성상 수거나 재활용의 기회가 거의 없어서 대부분의 부적합 농산물은 폐기 처분하게 된다. 따라서 이러한 출하전 검사제도를 효율적으로 운영하기 위해서는 출하시점의 MRL과 재배 시 살포되는 농약의 생화학적 반감기에 근거한 생산단계에서의 농약잔류허용기준이 별도로 설정되어야 할 것이다(Lee 등, 2003; Ko 등, 2004).

따라서 본 연구에서는 소면적 재배작물인 취나물에 안전사용기준이 설정되어 있는 methoxyfenozide, novaluron을 선정하여 취나물 시설재배지에서 수확 10일전에 일괄적으로 처리하였다. 실제 재배기간 중의 잔류량 변화조사를 통한 합리적인 회귀식과 반감기 산출로 잔류량 변화를 예측하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 약제의 처리 및 작물 재배

실험에 이용한 약제는 파밤나방, 담배겨세미나방 방제를 위한 diacylhydrazine계 및 benzoylphenyl urea계의 살균제인 methoxyfenozide와 novaluron이었다. 시험포장에 처리한 약제는 시중에 판매되는 것으로 methoxyfenozide의 경우 팔콘 수화제(경농) 4%, novaluron은 라이몬 액상수화제(한

국삼공) 10%를 사용하였다. 실험에 사용된 농약들의 물리화학적 성질은 Table 1과 같다.

취나물 포장은 충청남도 논산시 양촌면 소재 일반농가의 비닐하우스를 임차하여 일반농가의 관행재배법에 준하여 관리하였으며 약제는 모두 수확 10일전에 일괄적으로 처리하였다. 재배면적은 총 350 m<sup>2</sup>이며 한 처리구 당 가로 15 m × 세로 2 m로 각 처리구간 2 m의 완충지대를 두었다. 처리농도는 안전사용기준에 의거하여 추천농도 및 그 배량으로 살포하였고 약제의 종류와 약량은 Table 2와 같다(농약사용지침서, 2010).

### 시료채취

약제 살포 후 2시간 후(0일차) 및 1, 2, 3, 5, 7, 10일에 각 처리구에서 1 kg 이상씩 균일한 시료를 무작위로 채취하였다. 이 시료들을 실험실로 바로 가져와 증체량을 조사하고 시료분쇄기로 균질화한 후 처리구별로 20 g씩 정확히 칭량하였다. 그리고 플라스틱 용기에 넣어 밀봉하고 분석 전까지 -20℃ 냉동고에 보관하였다.

### 표준검량선 작성

Methoxyfenozide와 novaluron 표준품 0.1 g을 각각 100 mL acetonitrile에 녹여 1,000 mg·L<sup>-1</sup>의 stock solution을 만들었다. 이를 단계별로 희석하여 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 mg·L<sup>-1</sup>의 working solution을 만든 후 각각 일정량을 HPLC에 주입하여 나타난 크로마토그램상의 피크면적을 기준으로 검량선을 작성하였다.

### 취나물 중의 잔류농약분석

Methoxyfenozide와 novaluron의 분석방법은 세절 취나물 시료 20 g에 methanol 100 mL를 첨가한 후 30분간 진탕

Table 1. Physico-chemical properties of pesticides

| Pesticide       | Log Kow (20℃) | Water solubility (25℃) | V.P. <sup>a)</sup> (mPa, 20℃) | MRL in aster          |
|-----------------|---------------|------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Methoxyfenozide | 3.7           | 3.3 mg·L <sup>-1</sup> | <1.48×10 <sup>-3</sup>        | 3 mg·kg <sup>-1</sup> |
| Novaluron       | 4.3           | 3 μg·L <sup>-1</sup>   | 1.6×10 <sup>-2</sup>          | 5 mg·kg <sup>-1</sup> |

a) Vapour pressure

Table 2. Safe use guideline and MRL of pesticides

| Pesticide       | Formulation | A.I. (%) | Recommended dilution rate | Application amount     |
|-----------------|-------------|----------|---------------------------|------------------------|
| Methoxyfenozide | WP          | 4        | 1,000 times               | 7 L·30 m <sup>-2</sup> |
| Novaluron       | SC          | 10       | 2,000 times               | 7 L·30 m <sup>-2</sup> |

한 후 추출물을 감압여과하였다. 이 용액을 분액여두에 옮겨 50 mL의 포화식염수와 450 mL의 증류수를 차례로 가한 후 dichloromethane 100 mL로 액액분배하여 dichloromethane 층을 취하고 다시 50 mL의 dichloromethane으로 2회 분배하여 앞의 dichloromethane층과 합하였다. 모아진 유기용매 층을 rotary vacuum evaporator로 감압농축한 후 건고물을 n-hexane 4 mL로 재용하였다. 이 중 1 mL를 취하여 Florisil SPE 카트리지에 loading하고 C2용액(n-hexane : dichloromethane : acetonitrile = 49.65 : 50 : 0.35) 5 mL를 흘려서 버리고, C4용액(n-hexane : dichloromethane : acetonitrile = 45:50:5) 2 mL를 흘려서 버린 후, 이어서 7 mL를 받아서 감압농축하였다. 건고물을 다시 n-hexane 2 mL로 용해하여 n-hexane으로 충전시킨 Silica SPE 카트리지에 1 mL를 loading 하였다. 용리액 1(n-hexane:ethyl acetate = 90:10) 5 mL와 용리액 2(n-hexane : ethyl acetate = 70:30) 2.7 mL를 각각 사용하여 순차적으로 카트리지를 세척한 후, 용리액 2의 6 mL를 분획 수집하여 감압농축하였다. 건고물을 acetonitrile 2 mL로 재용한 후 HPLC에 20 µL를 주입하였다. 시험농약

**Table 3.** HPLC operation condition for analysis of pesticides

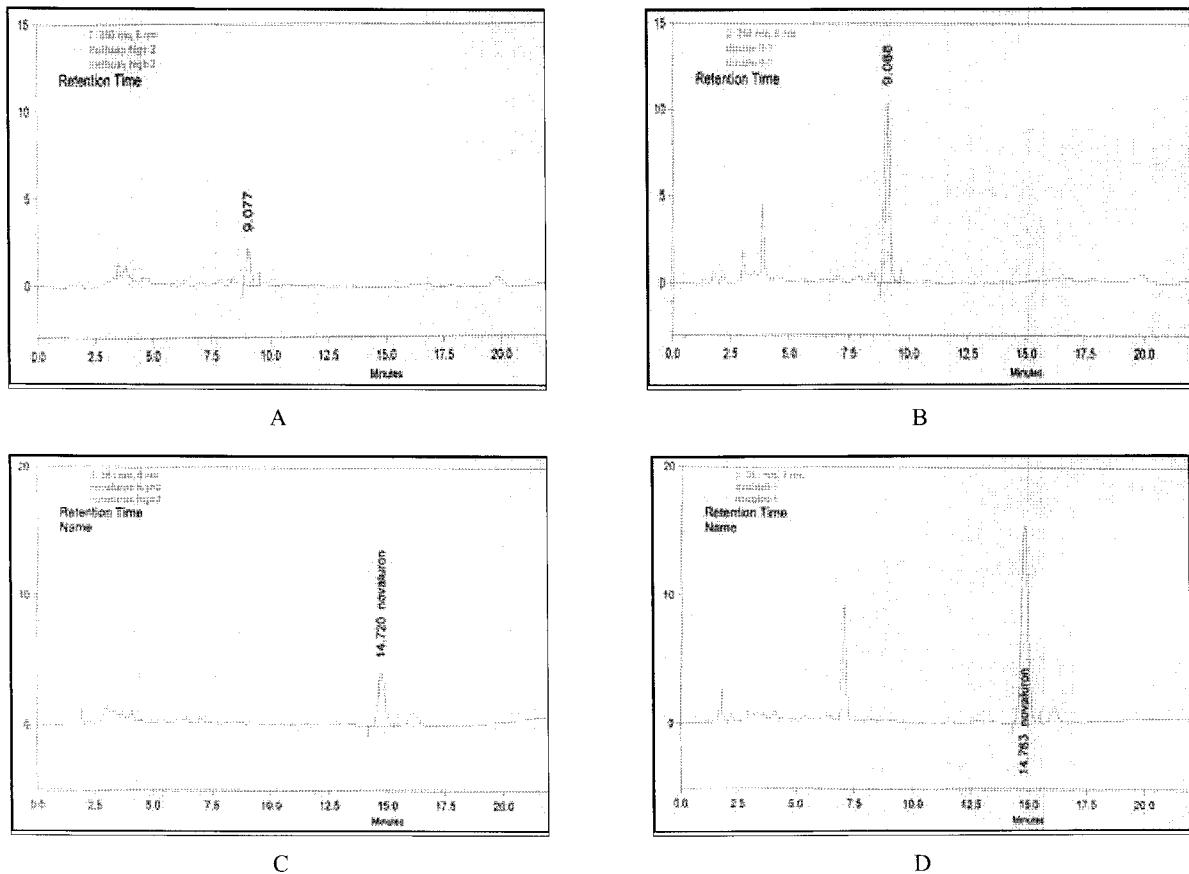
| Condition            | Pesticides                             |           |
|----------------------|--|-----------|
|                      | Methoxyfenozide                        | Novaluron |
| Detector             | SHIMADZU SCL-10Avp DAD                 |           |
| Column               | symmetry C18 (4.6 × 250 mm)            |           |
| Mobile phase         | A <sup>a)</sup> :B <sup>b)</sup> = 7:3 | A:B = 6:4 |
| Injection Vol. (µL)  | 20                                     | 20        |
| Wavelength           | 250                                    | 261       |
| Retention time (min) | 9.08                                   | 14.60     |

<sup>a)</sup>Acetonitrile, <sup>b)</sup>Water

의 기기분석조건은 Table 3과 같다.

**회수율시험**

마쇄한 무처리 취나물 시료 20 g을 칭량한 후 0.4 mg·kg<sup>-1</sup> 및 2 mg·kg<sup>-1</sup>이 되도록 methoxyfenozide와 novaluron 표준 용액을 처리한 후 30분간 방치하여 유기용매를 휘발시키고 잔류농약 분석을 위한 분석방법과 동일하게 하여 각 처리 농



**Fig. 1.** HPLC chromatogram A: recovery of methoxyfenozide (2 mg·kg<sup>-1</sup>), B: sample of methoxyfenozide (double dose, 0day), C: recovery of novaluron (2 mg·kg<sup>-1</sup>), D: sample of novaluron (double dose, 0day)

도구별로 3반복 분석하여 회수율을 구하였다.

**회석효과를 감안한 잔류량**

재배기간 동안 취나물의 생장률 변화와 각 일자별 methoxyfenozide 및 novaluron의 잔류량과 작물의 생육을 감안한 잔류량 변화는 ‘수확일자별 무게 / 0일차 무게 × 각 일자별 잔류량’를 이용하여 산출하였고, 이를 근거로 잔류감소곡선을 작성하였다.

**결과 및 고찰**

**기상조건과 취나물의 증체율**

또한 시험기간 10일 동안 취나물 포장의 온습도를 측정하였고 수확시기부터의 평균기온은 23.1-45.1℃였고, 평균습도는 53.8-95.1%범위이었다. 또한 약제 살포일부터 살포 후 10일까지 취나물 시료의 무게를 측정된 결과, 0일차 취나물의 단위개체당 무게는 1.87 g 인 것에 비해 10일차에는 4.78 g 까지 증가하였다.

**분석법의 회수율 및 검출한계**

잔류농약의 정량분석을 위하여 methoxyfenozide 및 novaluron

을 0.05-10 mg·kg<sup>-1</sup>의 농도에서 표준용액을 조제하였다. 검량선을 작성한 결과 r<sup>2</sup>값은 methoxyfenozide의 경우 1.0000 이고, novaluron의 경우 0.9995로서 직선성을 나타내었으며 잔류분석법에 대한 검출한계는 Table 4에 제시한 바와 같다. Methoxyfenozide의 회수율은 81.8-106.0%, 변이율은 2.82-3.03 이었으며 novaluron의 회수율은 86.1-94.1%, 변이율은 2.32-4.50으로서 식약청(식품의약품안전청, 2009)에서 권고하는 70-120%, 변이계수 10% 이내의 수준을 만족하였다. Methoxyfenozide의 머무름시간은 약 9.08분 이었고, novaluron은 14.7분이었다(Fig. 2).

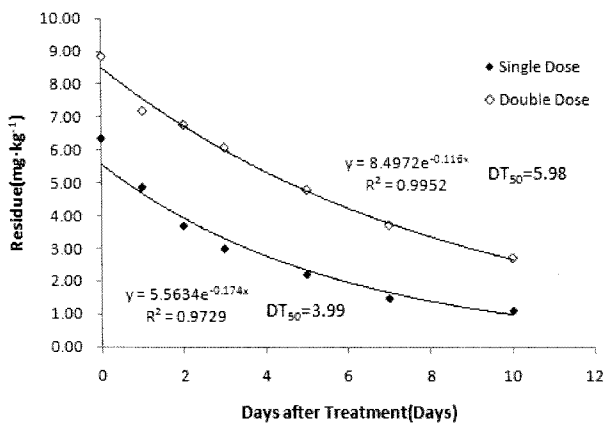
**취나물 재배기간 중 잔류량 변화**

취나물 재배 시 methoxyfenozide와 novaluron을 기준량과 배량으로 살포한 후 일정 간격마다 시험농약의 잔류량을 측정하여 잔류량 변화를 살펴보았다. Methoxyfenozide와 novaluron의 Methoxyfenozide에서 기준량의 살포시 초기 잔류농도는 6.35 mg·kg<sup>-1</sup>, 배량은 8.84 mg·kg<sup>-1</sup>이었다. 약제 살포 후 10일 차에는 기준량은 1.12 mg·kg<sup>-1</sup>, 배량은 2.70 mg·kg<sup>-1</sup>이었다. 약제 살포 후 7회에 걸쳐 시료를 채취하여 나타난 농약의 경시적 잔류량 변화는 Fig. 3와 같다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 기준량은  $y=5.5634e^{-0.174x}$ (r<sup>2</sup>=0.9729), 배량은  $y=8.4972e^{-0.116x}$

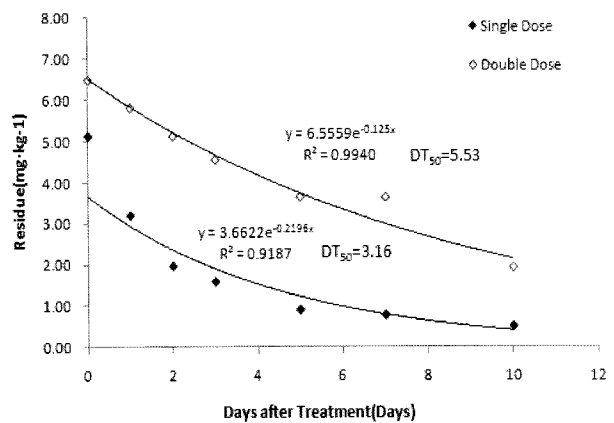
**Table 4.** Recovery and limit of detection of the analytical method

| Pesticide       | Fortification (mg·kg <sup>-1</sup> ) | Recovery±CV <sup>a)</sup> (%) | Limit of detection (mg·kg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|--------------------------------------|-------------------------------|---|
| Methoxyfenozide | 0.4                                  | 102.5±3.03                    | 0.04                                      |
|                 | 2                                    | 84.4±2.82                     |   |
| Novaluron       | 0.4                                  | 88.7±2.07                     | 0.04                                      |
|                 | 2                                    | 90.6±4.09                     |   |

<sup>a)</sup>Coefficient of variation



**Fig. 2.** Dissipation of methoxyfenozide on *Aster scaber* during sampling period.



**Fig. 3.** Dissipation of novaluron on *Aster scaber* during sampling period.

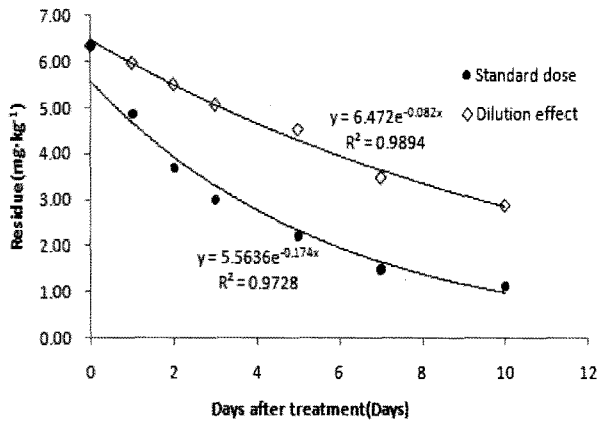


Fig. 4. Dilution effect of methoxyfenozide on *Aster scaber* during sampling period.

( $r^2=9952$ )이었다. 이 식에 의해 산출된 methoxyfenozide의 재배 중 생물학적 반감기는 기준량과 배량 처리 시 각각 3.99일과 5.98일로 계산되었다.

Novaluron에서 기준량의 살포시 초기 잔류농도는  $5.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 배량은  $6.48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이었다. 약제 살포 후 10일차에는 기준량은  $0.513 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 배량은  $1.92 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이었다. 약제 살포 후 7회에 걸쳐 시료를 채취하여 나타난 농약의 경시적 잔류량 변화는 Fig. 4와 같다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과 기준량은  $y=3.6622e^{-0.2196t}$  ( $r^2=0.9187$ ), 배량은  $y=6.5559e^{-0.1253t}$  ( $r^2=9940$ )이었다. 이 식에 의해 산출된 novaluron의 재배 중 생물학적 반감기는 기준량과 배량 처리 시 각각 3.16일과 5.53일로 계산되었다. 위와 같이 배량 처리구가 기준량 처리구보다 반감기가 높은 것은 시험기간 동안 관수를 하지 않아서 증체량이 크지 않은 것으로 본다.

다른 작물에서의 취나물에 대한 methoxyfenozide와 novaluron의 반감기를 살펴보면, 열갈이배추에서 methoxyfenozide의 경우 기준량 3.5일과 배량 3.5일로 취나물의 반감기 보다 짧은 것으로 나타났다(Lee 등, 2009).

### 취나물의 증체율에 의한 처리약제의 희석효과

작물의 재배기간 중 농약의 잔류량에 영향을 미치는 것은 온도, 광, 미생물 및 작물의 증체 등과 같은 것에 영향을 받는다. 이 중 농약의 잔류량 감소에 가장 많은 영향을 주는 요인은 작물의 증체에 따른 희석효과를 들 수 있다.

기준량 처리시 methoxyfenozide 및 novaluron의 경시적 잔류변화를 기준으로 하여 취나물의 무게 증가에 따른 희석효과를 배제한 감소곡선을 비교해보았다. Methoxyfenozide의 경우 두 잔류변화의 감소곡선을 비교해보면, 취나물의 무게 증가에 따른 희석효과를 배제한 감소곡선의 잔류량 감소

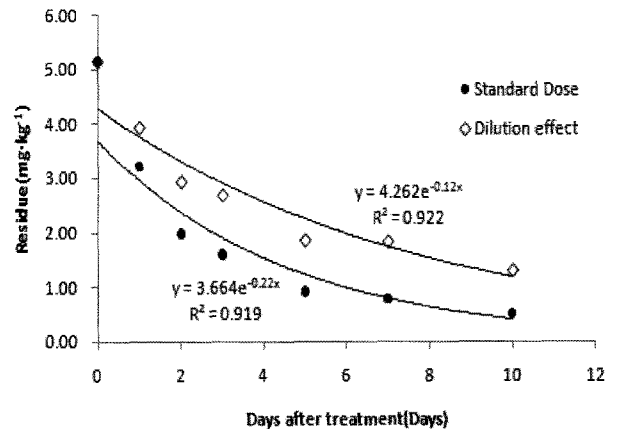


Fig. 5. Dilution effect of novaluron on *Aster scaber* during sampling period.

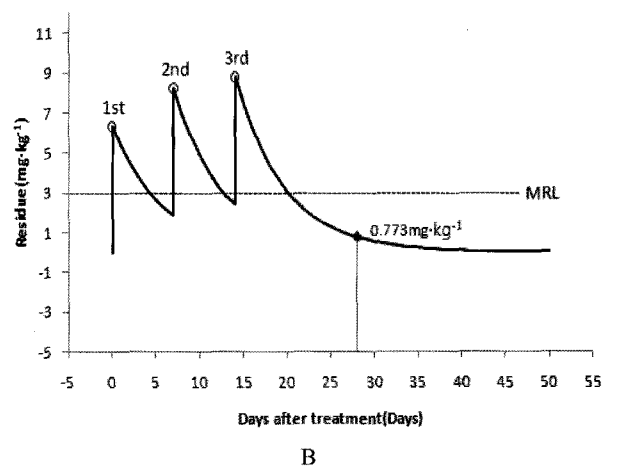
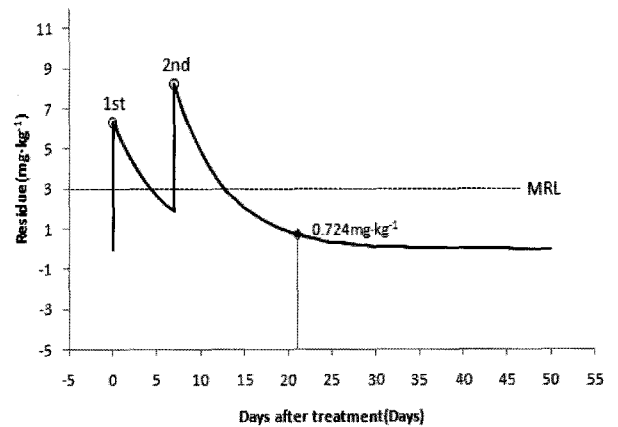


Fig. 6. Predicted residue level of methoxyfenozide in *Aster scaber* by treating number (A: 2times, B: 3times).

가 덜 한 것을 알 수 있다(Fig. 5). 또한 novaluron의 두 잔류 감소곡선을 비교해보면 잔류량 감소 차이는 소폭 차이가 나는 것으로 나타났다(Fig. 6).

### 농약안전사용기준에 따른 잔류수준 예측

재배기간 중 잔류량 변화에 따른 감소회귀식을 안전사용 기준에 따라 처리 하였을 경우에 수확시 최종 잔류농도를 예측해보고자 한다. 취나물에서 methoxyfenozide의 파밤나방(14일전 2회) 및 담배거세미나방(14일전 3회)에 대한 안전사용기준으로 처리하였을 경우, 수확 시 최종잔류농도를 예측해보면, 0.724 및 0.773 mg·kg<sup>-1</sup>으로서 MRL이하로 나타났다(Fig. 7).

또한 파밤나방에 대한 novaluron의 안전사용기준(14일전 1회)을 따라 처리하였을 경우 잔류수준이 MRL이하로 빨리 떨어지기 때문에 2회 처리 하는 것으로 잔류농도를 예측해 보았다. 수확 14일전 까지 7일 또는 10일 간격으로 2회처리 하였을 경우 최종 잔류농도를 예측해보면, 각각 0.288 및 0.263 mg·kg<sup>-1</sup>로 methoxyfenozide와 마찬가지로 MRL이하로 나타났다(Fig. 8). 따라서 현재 설정 된 methoxyfenozide와 novaluron의 안전사용기준을 준수한다면 수확시 취나물에 대한 잔류문제는 없다고 본다.

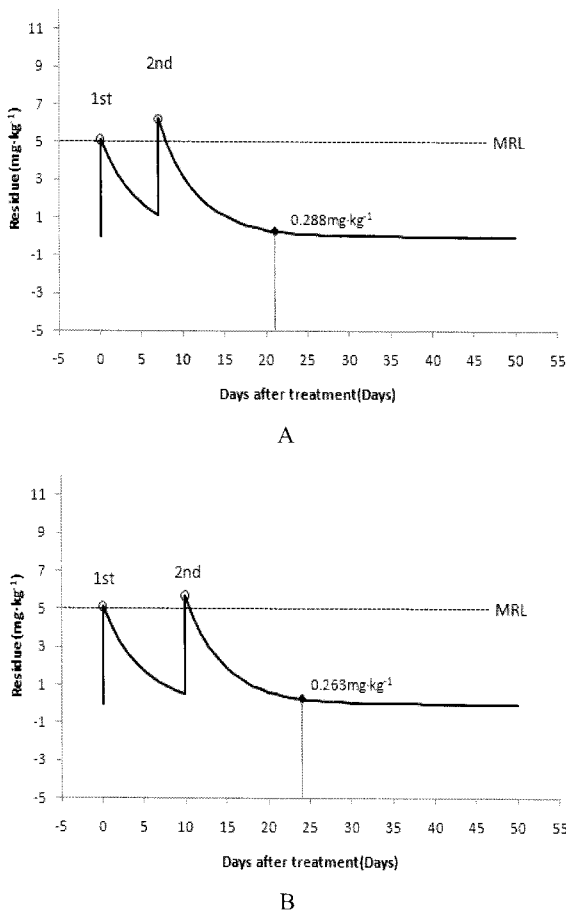


Fig. 7. Predicted residue level of novaluron in *Aster scaber* by treating interval (A: 7days, B: 10days).

### 감사의 글

본 연구는 생산단계 농산물의 농약잔류 허용기준 설정 결과의 일부이며 지원해 주신 농산물품질관리원에 감사드립니다.

### >> 인 / 용 / 문 / 헌

Hodgson, E., and Levi, P.E. (1997) Modern toxicology, Appleton & Lange. Connecticut, USA, 253-254.

Kim, J.B., Song, B.H., Jeon, J.C., Lim, G.J. and Lim, Y.B. (1997) Effect of sprayable formulations on pesticide adhesion and persistence in several crops, The Kor. Journal of Pesticide Sci. 1(1), 35-40.

Kim, S.W., Lee, E.M., Lin, Y., Park, H.W., Lee, H.R., Riu, M.J., Na, Y.R., Noh, J.E., Keum, Y.S., Song, H.H. and Kim, J.H. (2009) Establishment of Pre-Harvest Residue Limit (PHRL) of Insecticide Bifenthrin during Cultivation of Grape, The Korean journal of Pesticide Science. 13(4), 241-248.

Ko, K.W., Kim, K.H. and Lee, K.S. (2004) Residual Pattern of Procymidone and Chlorothalonil in Grape During the Period of Cultivation and Storage, Kor. J. Environ. Agri. 23(1), 47-51.

Lee, Y.J., Ko, K.W., Won, D.J., Gil, G.H. and Lee, K.S., (2003) Residue Patterns of Procymidone, Chlorpyrifos and Cypermethrin in Peaches During Cultivation and Storage Period, Kor. J. Environ. Agri. 22(3), 220-226.

Lee, J.Y., Choe, W.J., Lee, H.J., Shin, Y.W., Do, J.A., Kim, W.S., Chol, D.M., Chae, K.R. and Kang, C.S. (2010) Research on pesticides residue in commercial agricultural products in 2009, J. Fd Hyg. Safety. 25(2), 192-202.

Lee, E.Y., Noh, H.D., Park, Y.S., Kang, K.W., Kim, J.K., Jin, Y.D., Yun, S.S., Jin, H.W., Han, S.K. and Kyung, K.S. (2009) Residual Characteristics of Etofenprox and Methoxyfenozide in Chinese Cabbage, The Kor. journal of Pesticide Sci. 13(1), 13-20.

2010년도 정기총회 및 춘계학술발표회, 한국농약과학회, 82.

이영득 (2009) 식품공전 잔류농약분석법 실무 해설서 pp. 3, 식품의약품안전청.

한국작물보호협회 (2010) 농약사용지침서.

---

## 취나물에 사용하는 Methoxyfenozide 및 Novaluron의 생산단계 농약잔류허용기준 연구

홍지형 · 임종성 · 이초롱 · 한국탁<sup>1</sup> · 이유리<sup>1</sup> · 이규승\*

충남대학교 생물환경화학학과, <sup>1</sup>국립농산물관질관리원 충남지원

**요 약** 취나물 재배 중 methoxyfenozide 및 novaluron을 살포하고, 0일부터 10일까지 총 7회 시료를 채취하였다. Methoxyfenozide와 novaluron은 methanol로 추출한 후 dichloromethane으로 분배하여 HPLC로 분석하였다. 분석결과 0.4 mg·kg<sup>-1</sup>과 2 mg·kg<sup>-1</sup>수준에서 methoxyfenozide의 평균회수율은 102.5±3.03% 및 84.4±2.82%이었고, novaluron은 88.7±2.32% 및 90.6±4.50%이었다. 재배기간 중 methoxyfenozide의 기준량 잔류반감기는 3.99일이고, novaluron은 3.16일 이었다. 증체량에 따른 희석효과를 배제한 잔류감소곡선은 novaluron의 경우 잔류량 감소의 주요인으로 작용하지 않았다. Methoxyfenozide와 novaluron을 안전사용기준에 따라 처리시, 최종잔류농도는 MRL이하로 떨어질 것으로 계산된다.

**색인어** methoxyfenozide, novaluron, 잔류량, 생물학적 반감기, 소실

---