

Research Article

Open Access

파프리카 재배기간 중 담배나방 방제에 사용되는 살충제의 잔류특성

이동열,¹ 김영진,^{1,2} 김상곤,³ 강규영^{1,3*}

¹경상대학교 응용생명과학부(BK21 농생명산업 글로벌 인재 육성 사업단) & 경상대학교 농업생명과학연구원,
²동의과학대학교 동의분석센터, ³경상대학교 식물생명공학연구소

Residual Characteristics of Insecticides Used for Oriental Tobacco Budworm Control of Paprika

Dong Yeol Lee,¹ Yeong Jin Kim,^{1,2} Sang Gon Kim³ and Kyu Young Kang^{1,3*} (¹Division of Applied Life Science (BK21 Program) & Institute of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Korea, ²Dong-Eui Institute of Technology Dong-Eui Analysis Center, Dong-Eui Institute of Technology, Busan, 614-715, Korea, ³Plant Molecular Biology and Biotechnology Research Center, Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Korea)

Received: 12 February 2013 / Revised: 14 March 2013 / Accepted: 25 March 2013

© 2013 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.

Abstract

BACKGROUND: This study was carried out to investigate the residual characteristics of insecticides used for Oriental Tobacco Budworm control and to establish the recommended pre-harvest residue limit leading to contribution in safety of paprika production.

METHODS AND RESULTS: The recommended Pre-Harvest Residue Limits (PHRLs) of insecticides during cultivation of paprika were calculated from residue analyses of insecticides in fruits 1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 18 and 21 days after treatment. Paprika samples were extracted with QuEChERS method and cleaned-up with amino propyl SPE cartridge and PSA, and insecticide residues were analyzed either by HPLC/DAD or GLC/ECD. The limits of detection were 0.01 mg/kg for 5 insecticides. Average recoveries were 81.3±1.62%-98.3±1.58% of 5 insecticides at fortification levels of 0.1 and 0.5 mg/kg.

The biological half-lives of the insecticides were 8.5 days for bifenthrin, 11.8 days for chlorantraniliprole, 16.8 days for chlorfenapyr, 7.1 days for lambda-cyhalothrin and 31.3 days for methoxyfenozide at recommended dosage, respectively.

CONCLUSION(S): The pre-harvest residue limits for 10 days before harvest were recommended 1.05 mg/kg, 1.41 mg/kg, 0.93 mg/kg, 2.06 mg/kg and 1.08 mg/kg as bifenthrin, chlorantraniliprole, chlorfenapyr, lambda-cyhalothrin and methoxyfenozide, respectively.

This study can provide good practical measures to produce safe paprika fruit by prevention of products from exceeding of MRLs at pre-harvest stage.

Key Words: Biological half-lives, Insecticide, Oriental Tobacco Budworm, Paprika, Pre-Harvest Residue Limit

서론

농약은 병해충 및 잡초로부터 농산물을 보호하고 생산량 증대와 품질 향상 및 수확한 농산물의 저장기간 중 손실을 방지하는 등 다양한 용도로 광범위하게 사용되고 있으며 현대 농업

*교신저자(corresponding author),

Phone: +82-55-772-1961; Fax: +82-55-772-1969;

E-mail: kykang@gnu.ac.kr

에 필요한 중요한 농업 자재로서 이러한 농약의 사용은 필수적이라 할 수 있다(Jeong *et al.*, 2004; Hong *et al.*, 2011).

하지만 이러한 농약은 병해충 및 잡초를 효과적으로 방제하기 위하여 여러 형태의 화학구조를 가지고 있고, 본래의 목적으로 사용이 끝난 후에도 환경조건 등에 따라 농작물 및 환경 중에 잔류되는 경우가 발생하기도 한다(Kim *et al.*, 2009).

이렇게 농약이 지나치게 잔류된 농산물을 섭취하게 될 경우 인체 건강상의 문제를 유발할 수 있기 때문에 농작물 중 농약잔류허용기준(Maximum Residue Limit; MRL, 단위 mg/kg)을 설정하여 국제적, 국가적으로도 관리 감독하고 있다(Lim *et al.*, 2011).

농약 잔류허용기준을 초과한 농산물에 대해서는 출하연기, 용도전환, 현장계도 및 폐기처분 등의 조치가 취해지지만, 잔류허용기준을 초과한 부적합 농산물은 수확 후 신선도 유지의 어려움이 있어 실질적으로 출하연기가 불가능하고, 용도의 전환 및 재활용의 기회도 거의 없기 때문에 대부분의 부적합 농산물들은 폐기처분되고 있으며 이로 인한 생산자의 금전적 손실이 발생하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 농산물들의 잔류농약에 대한 안전성 평가가 출하 전에 이루어지는 것이 바람직할 것이고, 이를 효율적으로 운영하기 위해서는 출하시점의 MRL과 농산물 재배 시 살포되는 농약의 생물학적 반감기에 근거한 생산단계에서의 잔류농약허용기준이 별도로 설정되어야 할 것이다(Lee *et al.*, 2009a; Kim *et al.*, 2002; Ko *et al.*, 2004).

파프리카는 1994년 국내에서 처음으로 재배 된 이후 지속적으로 재배면적과 생산량이 증가하고 있으며(Cho *et al.*, 2011), 2011년 기준 재배면적은 약 450 ha이고 연간 생산량은 40만톤 수준에 달하고 있으며, 우리나라 채소류 수출 전체 17,820만 달러 중 1/3이상인 6,590만 달러의 높은 비중을 차지하는 고소득 작물이다(농수산물무역정보, 2012).

파프리카의 과실은 비대가 끝나고 난후 착색 기간에만 15일 전후가 소요되고, 이 시기에는 무게 증가에 의한 농약의 상대적 희석효과가 크지 않아 수확 전 살포 초기의 잔류농도가 출하 일까지 크게 감소되지 않을 수 있는 위험이 큰 작물로서, 수확 전 생산단계에서 농약사용에 각별한 주의가 필요하다고 할 수 있다.

시설 내 파프리카 재배 시 발생하는 주요 해충 중 담배나방으로 인한 피해가 발생하고 있으며, 이 해충은 유충이 잎, 꽃봉오리 등을 가해하기도 하지만 주로 과실 속에 들어가 종실을 가해하여 피해과실은 대부분 부패하여 낙과하게 되며 계속 다른 과실로 옮겨가서 가해하여 큰 피해를 일으키며(Song *et al.*, 2009), 이러한 담배나방 방제를 위해 여러가지 살충제가 사용되고 있다.

본 연구에서는 담배나방 방제를 위해 등록되어 사용되는 주요 살충제인 bifenthrin, chlorntraniliprole, chlorfenapyr, lamda-cyhalothrin 그리고 methoxyfenozide를 농가조사

를 통하여 선별한 후 5개 살충제의 수확 전 잔류농도를 예측하기 위하여 시험농약을 시설 내 파프리카 포장에 살포하여 경시적 농약잔류 특성을 파악하고 생물학적 반감기를 산출한 후 시험농약의 잔류허용기준과 비교하여 그 결과를 생산단계에서 농약 잔류특성을 알아보고자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 기구

시험에 사용된 살충제의 표준품들은 Dr. Ehrenstorfer사(독일)로부터 구입한 bifenthrin (순도 99.5%), chlorntraniliprole (순도 94.5%), chlorfenapyr (순도 99%), lamda-cyhalothrin (순도 98%)과 methoxyfenozide (순도 98%)를 사용하였고, 추출 및 정제를 위해 사용한 acetonitrile과 acetone은 Merck사(독일)에서 구입하여 사용하였으며, SPE 정제를 위해 사용한 amino propyl cartridge (MEGA BE-NH₂ SPE cartridge 1.0 g, 6 mL)와 PSA (Primary Secondary Amine)은 Agilent사(미국)에서 구입하여 사용하였다.

시험약제

시험에 사용한 살충제의 물리화학적 특성 및 화학구조식은 Table 1과 같고, 안전사용기준 및 잔류허용기준은 Table 2와 같다.

시험작물 및 작물재배

시험 작물인 파프리카(*Capsicum annuum* var. *angulosum* Mill, cv. 스페셜)는 경상남도 진주시 대곡면 소재 시설농가에 재배하고 있는 작물을 사용하였다. 시험 포장은 길이 100 m × 폭 3 m (300m²) 면적에 약제처리별 파프리카 9주씩 3반복으로 시험구를 배치하고, 완충구간으로 3주를 두어 교차오염을 방지하였다. 또한 Thermo Recorder (Model TR-72U, T&D CORP, JAPAN)를 이용하여 시험기간 중 시험포장의 온도와 습도를 1시간 간격으로 측정하였다.

농약살포, 시료채취 및 증체용 조사

농약의 처리구는 반복 구간별로 파프리카 9그루로 설정하여 작물의 수확예정 21일 전인 2011년 5월 30일, 4그룹 열매가 비대생장 후 아래쪽에서 2, 3번 열매가 착색이 시작되는 시점을 택해 배부식 분무기를 이용하여 시험농약별로 각각 해당 농약의 안전사용기준에 따라 표준희석 살포용액(기준량)과 표준희석 살포용액의 2배 농도로 제조한 살포용액(배량)을 작물에 충분히 흐를 정도로 구간별 5 L씩 1회 살포하고, 처리 후 1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 18 그리고 21일째 시료 및 무처리구 시료를 구간별로 6개의 시료를 총 1 kg 이상 채취하고 -20℃에 저장하였다.

Table 1. Physico-chemical properties and chemical structures of 5 insecticides used in this study (Tomlin, 2009)

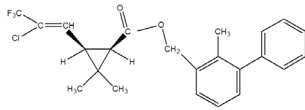
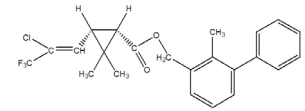
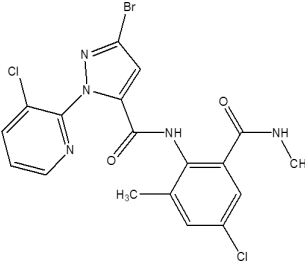
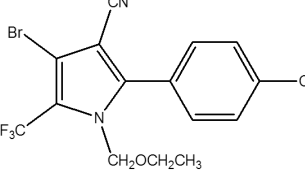
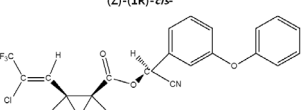
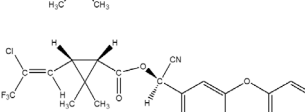
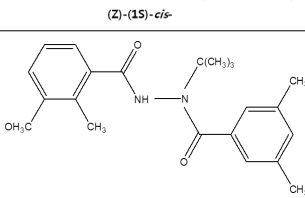
Insecticide	Chemical structure	Molecular Weight	Vapor pressure (mPa)	Kow
bifenthrin	<p>(Z)-(1R)-<i>cis</i>-</p>  <p>(Z)-(1S)-<i>cis</i>-</p> 	422.9	0.024 (25 °C)	logP>6
chlorantraniliprole		483.2	2.1×10^{-8} (20 °C)	logP=2.76
chlorfenapyr		407.6	$<1.2 \times 10^{-2}$ (20 °C)	logP=4.83
lambda-cyhalothrin	<p>(Z)-(1R)-<i>cis</i>-</p>  <p>(Z)-(1S)-<i>cis</i>-</p> 	449.9	2×10^{-4} (20 °C)	logP=7
methoxyfenozide		368.5	$<1.48 \times 10^{-3}$ (20 °C)	logP=3.7

Table 2. Pesticide formulations, safe use guidelines, and MRLs of 5 insecticides (Korea Crop Protection Association, 2011)

Insecticide	formulation type	A.I. ^{a)} (%)	Dilution (g or mL in 20 L water)	Safe use guidelines		MRL ^{d)} (mg/kg)
				PHI ^{b)} (day)	MAF ^{c)} (times)	
bifenthrin	WP ^{e)}	2	5 g	7	3	0.5
chlorantraniliprole	WG ^{f)}	5	10 g	3	3	1.0
chlorfenapyr	SC ^{g)}	10	10 mL	3	3	0.7
lamda-cyhalothrin	WP	1	20 g	5	3	1.0
methoxyfenozide	SC	21	10 mL	7	3	1.0

a) Active Ingredient

b) Pre-Harvest Interval

c) Maximum Application Frequency

d) Maximum Residue Limit

e) Wettable Powder

f) Water Dispersible Granule

g) Suspension Concentrate

표준검량선 작성

시험농약인 bifenthrin, chlorfenapyr와 lamda-cyhalothrin 표준품은 acetone으로 녹여 1,000 mg/L 농도로 조제한 stock solution을 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 mg/L 농도로 희석하여 1 µL 씩 GLC/ECD (Electron Capture Detector)에, chlorantraniliprole과 methoxyfenozide 표준품은 acetonitrile으로 녹여 1,000 mg/L 농도로 조제한 stock solution을 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10 mg/L이 되게 희석하여 10 µL 씩 HPLC/DAD (Diode Array Detector)에 주입하여 나타난 크로마토그램상의 피크면적을 기준으로 표준검량선을 작성하였다.

잔류농약 분석

파프리카 중 잔류농약의 추출은 QuEChERS법으로 수행하였다(Anastassiades *et al.*, 2003; Lehotay, 2007). Conical

centrifuge tube (50 mL)에 세절한 열매 15 g을 칭량하고, 여기에 0.1% CH₃COOH가 되게 첨가한 acetonitrile 15 mL, MgSO₄ 6 g, CH₃COONa 1.5 g을 처리한 후 30분간 진탕하여 원심분리(3000 rpm, 10 min, 4°C)하고 상등액 10 mL를 농축한 후 잔사물을 dichloromethane 5 mL로 용해하였다. Pre-washing한 NH₂ SPE cartridge에 dichloromethane 용해액 5 mL를 loading하고 methanol/dichloromethane (v/v, 5/95)를 이용하여 20 mL로 용출시킨 후 질소미세농축기로 농축하였다. 농축된 시료를 HPLC 분석용 농약은 acetonitrile로 2 mL로, GLC 분석용 농약은 acetone 10 mL로 용해하여 이 중 1 mL을 PSA 50 mg과 MgSO₄ 150 mg이 처리된 E-tube로 옮겨 다시 한 번 정제하였다. 정제 후 0.2 µm filter로 여과하여 HPLC/DAD와 GLC/ECD를 이용하여 분석하였으며, 기기분석 조건은 각각 Table 3, Table 4와 같다.

Table 3. HPLC/DAD conditions for the analyses of insecticides chlorantraniliprole and methoxyfenozide

Instrument	Agilent 1200 series HPLC with auto sampler			
Column	Agilent XDB-C18, 4.6 × 150 mm, 5 µm			
Detector	Diode Array Detector (DAD)			
Wavelength	254 nm			
Flow rate	1.0 mL/min			
Condition	Time (min)	H ₂ O	Acetonitrile	Total (min)
	0	70	30	
	5	70	30	5
	20	0	100	20
	25	0	100	25
Injection volume	10 µL			

Table 4. GLC/ECD conditions for the analyses of insecticides bifenthrin, chlorfenapyr and lamda-cyhalothrin

Instrument	Varian CP-3800 GLC with auto sampler			
Column	DB-5, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm			
Detector	Electron Capture Detector (ECD)			
Flow rate	1.0 mL/min			
Column oven	Temperature (°C)	Rate (°C/min)	Hold (min)	Total (min)
	150		5	5
	280	10	10	28
	Injection oven : 280°C, Detector oven : 280°C			
Split	Splitless			
Injection volume	1 μL			

회수율 시험

회수율 시험은 재배기간 중에 시험약제를 처리하지 않은 시료에 각 농약의 표준용액을 검출한계의 10배, 50배 농도인 0.1와 0.5 mg/kg이 되도록 처리하고 균일하게 혼합하여 상기 잔류분석과정을 수행하여 회수율을 산출하였다.

잔류농약의 생물학적 반감기 및 추천 생산단계 농약잔류 허용기준의 산출

파프리카 중 잔류농약의 생물학적 반감기는 Microsoft사의 Microsoft Office Excel 2007의 지수곡선식을 이용하여 산출하였다(Lee *et al.*, 2009b; Park *et al.*, 2005). 또한 추천 생산단계 잔류허용기준은 각 시험 농약별로 산출한 회귀 곡선식을 이용하여 산출하였다(Park *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2008).

결과 및 고찰

검출한계 및 회수율 시험

상기 시험분석법을 수행한 파프리카 시료에서 5개 살충제의 머무름 시간은 bifenthrin 13.1 min, chlorantraniliprole 13.0 min, chlorfenapyr 10.9 min, lamda-cyhalothrin 14.0 min 그리고 methoxyfenozide 6.3 min임을 확인하였으며, 크로마토그램상에서 peak를 방해하는 물질은 존재하지 않았다(Fig. 1). 시험분석법의 검출한계는 시험약제에서 모두 0.01 mg/kg이었고, 분석법에 의한 시험농약의 회수율 시험 결과는 0.1 및 0.5 mg/kg 수준에서 식품의약품안전청에서 권고하는 회수율 범위인 70-120%, 반복 회수율 수치 간 변이 계수 20% 이하의 기준과 잘 부합하여 본 연구에서 사용한 시험농약의 잔류소장을 구명하기에 효율적인 분석방법이라고 판단된다(Table 5).

Table 5. Recovery rates and Limits of Detection(LOD) of the analytical methods

Insecticide	Fortification level (mg/kg)	Recovery±CV ^{a)} (%)	LOD ^{b)} (mg/kg)
bifenthrin	0.1	95.2 ± 2.8	0.01
	0.5	89.1 ± 1.6	
chlorantraniliprole	0.1	81.3 ± 1.6	0.01
	0.5	98.3 ± 1.6	
chlorfenapyr	0.1	94.5 ± 10.1	0.01
	0.5	92.0 ± 3.5	
lamda-cyhalothrin	0.1	93.0 ± 2.0	0.01
	0.5	94.9 ± 2.3	
methoxyfenozide	0.1	84.9 ± 1.2	0.01
	0.5	91.8 ± 10.6	

a) Coefficient of variation = (standard deviation / average) × 100

b) Limit of detection

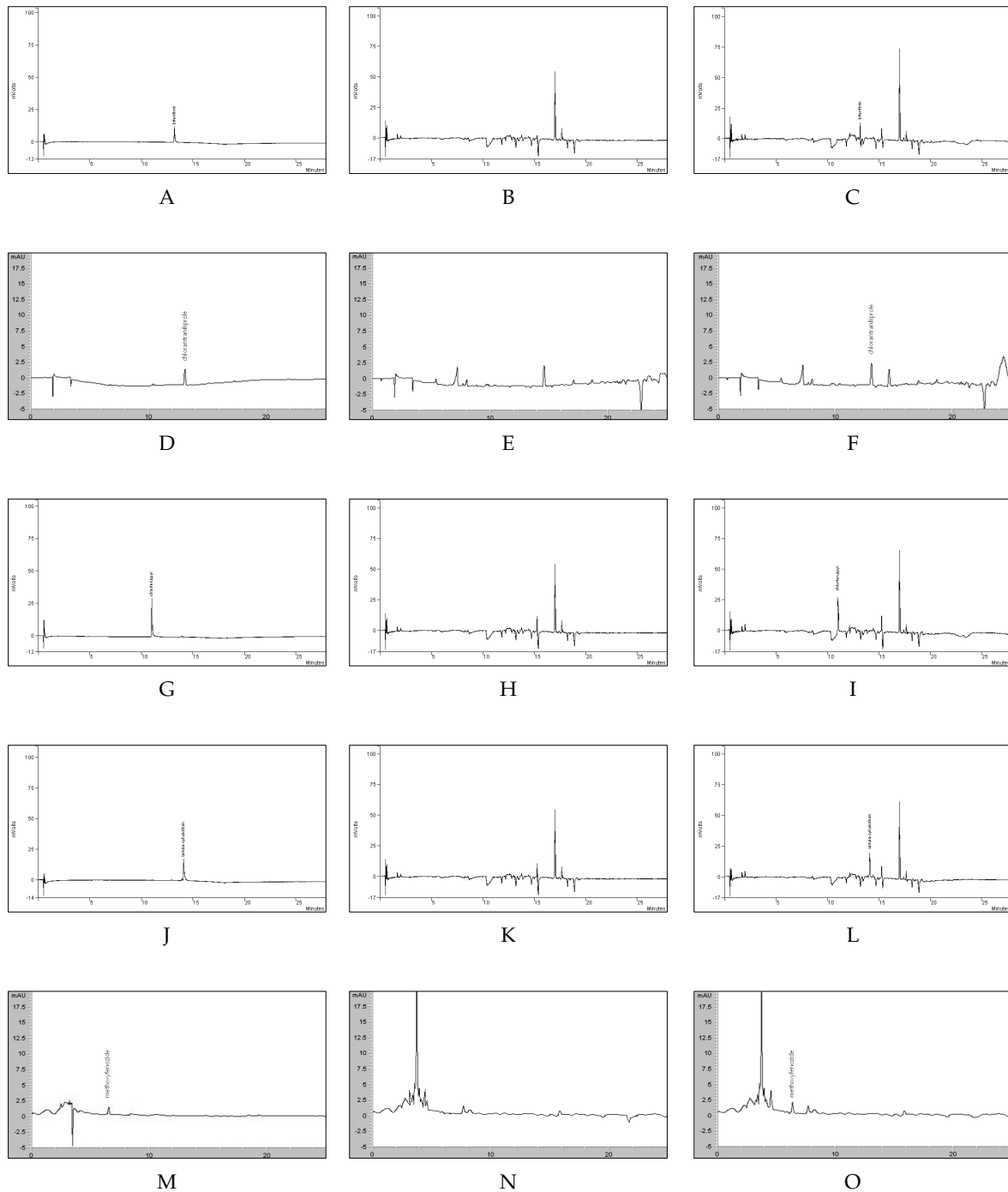


Fig. 1. chromatograms of bifenthrin(A : standard 0.5 mg/kg, B : control, C : recovery 0.5 mg/kg), chlorantraniliprole(D : standard 0.5 mg/kg, E : control, F : recovery 0.5 mg/kg), chlorfenapyr (G : standard 0.5 mg/kg, H : control, I : recovery 0.5 mg/kg), lambda-cyhalothrin(J : standard 0.5 mg/kg, K : control, L : recovery 0.5 mg/kg) and methoxyfenozide (M : standard 0.5 mg/kg, N : control, O : recovery 0.5 mg/kg).

파프리카 시험 포장의 기상조건과 증체율

시험기간 중 시설 내 포장의 평균 온도의 범위는 24.6-27.8 C 였고 평균 습도는 62.8-78.7%를 기록하였다. 또한, 약제 살포 후 경과일자별 파프리카의 증체율은 채취 시료의 무게를 측정 한 후 평균무게를 산출하였고, 가장 적은 평균무게는 176.9

g이었고, 가장 높은 평균무게는 191.5 g으로 시험기간 중 비 대생장은 거의 일어나지 않았으며 각 수확일자별 평균 무게 는 Fig. 2와 같이 조사되었다.

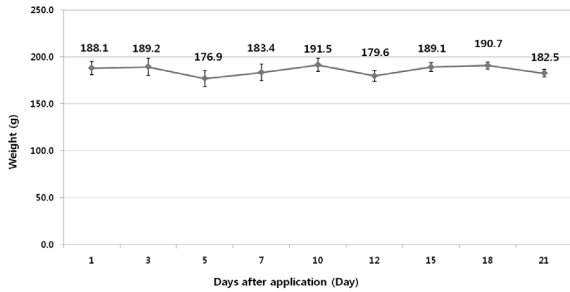
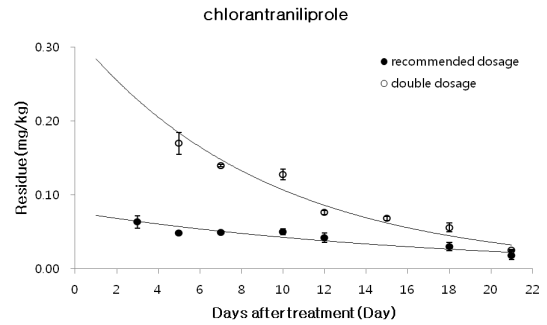


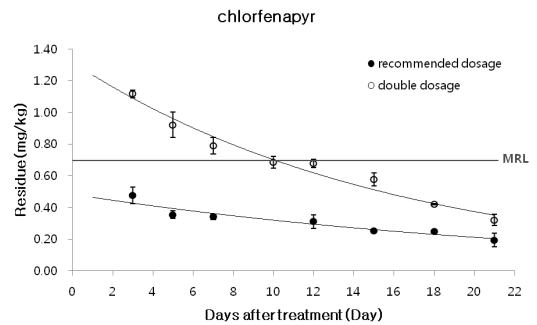
Fig. 2. Average of paprika sample weight during experiment period.

파프리카 재배기간 중 잔류농도 변화

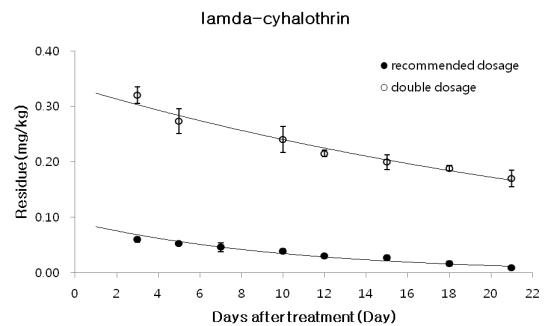
시험약제를 살포한 후 0(살포 2시간 후), 1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 18 그리고 21일에 시료를 채취하여 잔류농도를 계산한 결과 bifenthrin 기준량 살포와 배량 살포시 잔류농도는 각각 0.06-0.23 mg/kg, 0.17-0.32 mg/kg 수준이었고, chlorantraniliprole 기준량 살포와 배량 살포시 잔류농도는 각각 0.02-0.06 mg/kg, 0.03-0.17 mg/kg 수준으로 나타났으며, chlorfenapyr 기준량 살포와 배량 살포시 잔류농도는 각각 0.19-0.47 mg/kg, 0.32-1.12 mg/kg 수준이었으며 배량살포 구간에서는 처리 후 4회 조사구간에 걸쳐 MRL인 0.7 mg/kg을 초과하는 구간이 나타났다. lamda-cyhalothrin에서 잔류농도는 각각 0.01-0.06 mg/kg, 0.17-0.32 mg/kg 수준이었으며 두 약제는 시험기간동안 MRL을 초과하는 구간은 나타나지 않았다. 그리고 methoxyfenozide 기준량 살포와 배량 살포시 잔류농도는 각각 0.38-0.58 mg/kg, 0.12-1.27 mg/kg 수준이었으며 배량살포 구간에서는 처리 후 2회 조사구간에 걸쳐 MRL인 1.0 mg/kg을 초과하는 구간이 나타났다(Fig. 3).



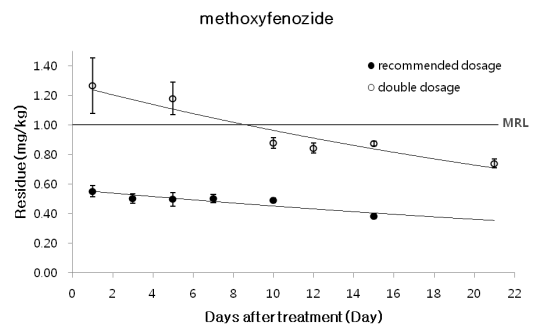
B



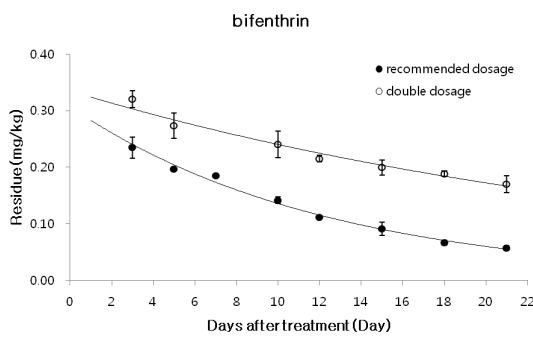
C



D



E



A

Fig. 3. Dissipation curves of bifenthrin (A), chlorantraniliprole (B), chlorfenapyr (C), lamda-cyhalothrin (D) and methoxyfenozide (E) in paprika.

파프리카 증체율에 의한 시험 살충제의 희석효과

농약의 작물잔류에 영향을 미치는 주요 인자로 과실의 비대생장에 따른 희석효과를 들 수 있다(Lee *et al.*, 2012). 시험기간 중 파프리카의 평균 무게는 수확 초기부터 마지막까지 순차적으로 증가하지 않았으며, 최소 176.9 g, 최대 191.5 g으로 6.5%의 적은 차이를 나타내었다. Cho *et al.* (2011)은 파프리카 열매는 수확 2주 전후에 과중의 변화가 거의 없이 착색에 소요되는 성숙과정이 나타난다고 보고하였고, 이로 미루어보아 애호박(Park *et al.*, 2011), 오이(Lee *et al.*, 2008)와 같이 시험기간 중 중량 증가가 급격하게 일어나는 작물에 비해 비대생장에 의한 잔류농약의 희석효과는 거의 나타나지 않을 것으로 판단된다.

잔류 농약의 생물학적 반감기 및 생산단계 잔류허용 기준의 산출

시험 살충제의 기준량처리와 배량처리 구간에서 잔류 감소 회귀식과 생물학적 반감기는 Table 6과 같은 결과를 나타내었다. bifenthrin의 경우 8.5일과 20.9일로 나타났으며 이는 Lee *et al.* (2009a)에서 호박 중의 1.8일, 1.5일과 Kim *et al.* (2007)에서 배추 중의 2.5일, 3.1일보다 긴 생물학적 반감기를 나타내었다. 하지만 포도의 경우 각각 21일과 23일로 산출되었으며(Kim *et al.*, 2009), 파프리카보다 긴 생물학적 반감기를 나타내었다. chlorantraniliprole의 경우 11.8일과 6.4일로 조사되었고, chlorfenapyr의 경우 16.8일과 11일로 나타났으며 이는 취나물에서 Lim *et al.* (2011)이 보고한 3.5일, 3.4일보다 긴 생물학적 반감기를 나타내었다. lamda-cyhalothrin의 경우 7.1일과 20.9일이었으며 이는 Kim *et al.* (2007)에서 배추 중의 3.6일, 3.9일과 Yoon *et al.* (2008)에서 1.7일, 1.8일보다 긴 생물학적 반감기를 나타내었다. 그

리고 methoxyfenozide의 생물학적 반감기는 31.3일과 24.9일로 각각 나타났으며 이는 취나물에서 Hong *et al.* (2011)이 보고한 3.99일, 5.98일보다 긴 생물학적 반감기를 나타내었다. 시험약제 살포 시점부터 수확까지 비대생장이 급격하게 일어나는 작물인 호박, 배추, 상추, 취나물 등에서의 생물학적 반감기는 파프리카에서보다 짧게 나타났으며, 포도와 같이 비대생장이 크지 않은 작물에서는 파프리카와 비슷하거나 긴 생물학적 반감기를 가지는 것으로 보아 작물의 비대생장에 의한 농약의 상대적 희석효과가 생물학적 반감기에 큰 영향을 미친다고 할 수 있다. 파프리카에서는 시험 살충제 중 chlorantraniliprole, chlorfenapyr와 methoxyfenozide 소실곡선에서는 기준량처리보다 배량 처리 구간에서 짧은 생물학적 반감기를 나타내고 있고, bifenthrin과 lamda-cyhalothrin 소실곡선에서 기준량처리 구간보다 배량처리 구간에서 긴 생물학적 반감기를 나타내고 있다.

생산단계 잔류허용 기준의 설정은 수확 시에 잔류농도가 MRL을 초과하지 않도록 수확 전 일자별 잔류농도를 설정한 수치로서(Lee *et al.*, 2012) Table 7과 같이 생산단계 잔류허용 기준을 설정하였다. 본 연구를 통해 설정된 생산단계 잔류허용기준은 각각 수확 10일전 잔류농도가 bifenthrin 1.05 mg/kg, chlorantraniliprole 1.41 mg/kg, chlorfenapyr 0.93 mg/kg, lamda-cyhalothrin 2.06 mg/kg 그리고 methoxyfenozide 1.08 mg/kg이면 수확 시 잔류농도가 MRL이하로 잔류할 것으로 예측된다. 파프리카 재배 중 담배 나방 방제에 사용되는 농약에 따라 생산단계 잔류허용기준을 적용하여 출하 시의 잔류농도를 예측하여 출하시기를 조절함으로써 MRL을 초과하지 않는 안전한 파프리카를 생산하여 유통이 가능할 것으로 기대된다.

Table 6. Regression equations and biological half-lives of insecticides

Insecticide	Application dosage	Regression equation	Biological half-life
bifenthrin	Recommended	$y=0.3070e^{-0.0815x}$	8.5
	Double	$y=0.3348e^{-0.0332x}$	20.9
chlorantraniliprole	Recommended	$y=0.0767e^{-0.0589x}$	11.8
	Double	$y=0.3168e^{-0.1088x}$	6.4
chlorfenapyr	Recommended	$y=0.4833e^{-0.0413x}$	16.8
	Double	$y=1.3160e^{-0.0063x}$	11.0
lamda-cyhalothrin	Recommended	$y=0.0918e^{-0.0970x}$	7.1
	Double	$y=0.3348e^{-0.0332x}$	20.9
methoxyfenozide	Recommended	$y=0.5634e^{-0.0221x}$	31.3
	Double	$y=1.2724e^{-0.0280x}$	24.9

Table 7. Recommended pre-harvest residue limit of 5 insecticides in paprika (mg/kg)

Insecticide	MRL (mg/kg)	Regression coefficient	Pre-harvest residue limit (mg/kg)										
			10 day	9 day	8 day	7 day	6 day	5 day	4 day	3 day	2 day	1 day	Harvesting day
bifenthrin	0.5	0.0746	1.05	0.98	0.91	0.84	0.78	0.73	0.67	0.63	0.58	0.54	0.5
chlorantraniliprole	1.0	0.0345	1.41	1.36	1.32	1.27	1.23	1.19	1.15	1.11	1.07	1.04	1.0
chlorfenapyr	0.7	0.0280	0.93	0.9	0.88	0.85	0.83	0.81	0.78	0.76	0.74	0.72	0.7
lamda-cyhalothrin	1.0	0.0724	2.06	1.92	1.78	1.66	1.54	1.44	1.34	1.24	1.16	1.08	1.0
methoxyfenozide	1.0	0.0075	1.08	1.07	1.06	1.05	1.05	1.04	1.03	1.02	1.02	1.01	1.0

요 약

본 연구는 파프리카 재배 중 담배나방 방제에 사용되는 살충제의 잔류특성을 알아보고 추천 생산단계 잔류허용기준 (Pre-Harvest Residue Limit, PHRL) 설정을 통하여 안전한 파프리카 생산에 기여하고자 수행되었다. 파프리카에 각각의 농약을 기준량 처리와 배량 처리로 살포한 후 1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 18 그리고 21일에 일정한 간격에 맞추어 파프리카 시료를 수확하여 잔류농약을 분석하고 생물학적 반감기를 산출한 다음 추천 생산단계 잔류허용기준(Pre-Harvest Residue Limit, PHRL)을 설정하였다. 시료들은 QuEChERS법으로 추출한 후 NH₂ SPE cartridge와 PSA를 이용하여 정제하고 HPLC/DAD와 GLC/ECD를 이용하여 기기분석을 하였다. 5개 살충제의 검출한계는 모두 0.01 mg/kg이며 회수율은 검출한계의 10배, 50배 농도인 0.1, 0.5 mg/kg가 되도록 3반복 처리하여 81.3±1.62%에서 98.3±1.58%였다. 시험 살충제의 생물학적 반감기는 bifenthrin에서 11.8일, chlorantraniliprole은 8.5일, chlorfenapyr는 16.8일, lamda-cyhalothrin은 7.1일, methoxyfenozide에서 31.3일로 나타났다. 생산단계 농약 잔류허용기준은 수확 10일 전 bifenthrin, chlorantraniliprole, chlorfenapyr, lamda-cyhalothrin 그리고 에서 methoxyfenozide에서 각각 1.05 mg/kg, 1.41 mg/kg, 0.93 mg/kg, 2.06 mg/kg 그리고 1.08 mg/kg으로 제안하였다

감사의 글

This research was supported by Technology Development Program for Agriculture and Forestry, Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries, Republic of Korea. Authors gave thanks to iPET (Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology in Food, Agriculture, Forestry and Fisheries) for their research grant.

참고문헌

Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J., 2003. Fast and easy multiresidue method employing

- acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce, *J. AOAC Int.* 86(2), 412-431.
- Cho, K.S., Lee, S.J., Lee, D.Y., Kim, Y.J., Choe, W.J., Lee, J.B., Kang, K.Y., 2011. Pre-harvest residual characteristics of boscalid and pyraclostrobin in paprika at different seasons and plant part, *Korean J. Pestic. Sci.* 15(3), 269-277.
- Hong, J.H., Lim, J.S., Lee, C.R., Han, K.T., Lee, Y.R., Lee, K.S., 2011. Study of pesticide residue allowed standard of methoxyfenozide and novaluron on *Aster scaber* during cultivation stage, *Korean J. Pestic. Sci.* 15(1), 8-14.
- Jeong, Y.H., Kim, J.U., Kim, J.H., Lee, Y.D., Lim, C.H., Hur, J.H., 2004. *Modern pesticide*, PP. 5, 339-342, first ed, Sigma press, Korea.
- Kim, D.K., Kim, J.K., Lee, E.Y., Park, I.Y., Noh, H.H., Park, Y.S., Kim, T.H., Jin, C.W., Kim, K.I., Yoon, S.S., Oh, S.K., Kyunh, K.S., 2007. Residual characteristics of some pyrethroid insecticides in korean cabbage, *Korean J. Pestic. Sci.* 11(3), 154-163.
- 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., Kim, J.H., 2009. Establishment of pre-harvest residue limit (PHRL) of insecticide bifenthrin during cultivation of grape, *Korean J. Pestic. Sci.* 13(4), 241-248.
- Kim, Y.S., Park, J.H., Park, J.W., Lee, Y.D., Lee, K.S., Kim, J.E., 2002. Persistence and dislodgeable of chlorpyrifos and procymidone in lettuce leaves under greenhouse condition. *Korean J. Environ. Agri.* 12(2), 149-155.
- Ko, K.Y., Kim, K.H., Lee, K.S., 2004. Residual pattern of procymidone and chlorothalonil in grape during the period of cultivation and storage, *Korean J. Environ. Agri.* 23(1), 47-51.
- Lee, D.Y., Kim, Y.J., Lee, S.J., Cho, K.S., Kim, S.G., Park, M.H., Kang, K.Y., 2012. Establishment of pre-harvest residue limit of fungicides pyrimethanil and trifloxystrobin

- during cultivation of persimmon, *Korean J. Environ. Agri.* 31(1), 45-51.
- Lee, E.Y., Kim, D.K., Park, I.Y., Noh, H.H., Park, Y.S., Kim, T.H., Jin, C.W., Kim, K.I., Yoon, S.S., Oh, S.K., Kyung, K.S., 2008. *Korean J. Environ. Agri.* 27(1), 92-98.
- Lee, E.Y., Noh, H.H., Park, Y.S., Kang, K.W., Kim, J.K., Jin, Y.D., Yun, S.S., Jin, C.W., Han, S.K., Kyung, K.S., 2009b. Residual characteristics of etofenprox and methoxyfenozide in chinese cabbage, *Korean J. Pestic. Sci.* 13(1), 13-20.
- Lee, E.Y., Noh, H.H., Park, Y.S., Kang, K.W., Lee, K.H., Lee, J.Y., Park, H.K., Yun, S.S., Jin, C.W., Han, S.K., Kyung, K.S., 2009a. Residual characteristics of bifenthrin and imidacloprid in squash, *Korean J. Pestic. Sci.* 13(2), 79-86.
- Lee, J.H., Park, H.W., Keum, Y.S., Kwon, C.H., Lee, Y.D., Kim, J.H., 2008. Dissipation pattern of boscalid in cucumber under greenhouse condition, *Korean J. Pestic. Sci.* 12(1), 67-73.
- Lim, J.S., Hong, J.H., Lee, C.R., Han, K.T., Lee, Y.R., Lee, K.S., 2011. Establishment of pre-harvest residue limit(PHRL) of insecticide chlorfenapyr and fungicide fenarimol during cultivation of chwinamul(*Aster scabar*), *Korean J. Environ. Agri.* 30(1), 52-59.
- Lehotay, S.J., 2007. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study. *J. AOAC Int.* 90(2), 485-520.
- Park, D.S., Seong, K.Y., Choi, K.I., Hur, J.H. 2005. Field tolerance of pesticides in the strawberry and comparison of biological half-lives estimated from kinetic models, *Korean J. Pestic. Sci.* 9(3), 231-236.
- Park, H.K., Noh, H.H., Lee, K.H., Lee, J.Y., Park, Y.S., Kang, K.W., Lee, E.Y., Yoon, S.S., Jin, C.W., Kyung, K.S. 2011. Residual characteristic of chlorpyrifos in squash and estimation of its residue before harvest, *Korean J. Pestic. Sci.* 15(4), 463-470.
- Song, Y.H., Kim, H.K., Kang, K.Y., Jeong, B.K., Lee, K.S., 2009. *Integrated Pest Management in pepper and paprika*, pp. 181-185, first ed, Paprika research center, Korea
- Tomlin, C.D.S., 2009. *The pesticide manual: A world compendium*, pp. 104-105, 175-176, 180-181, 269-270, 764-765, fifteenth ed, BCPC, UK.
- Yoon, S.S., Shim, S.W., Kim, K.I., Ahn, M.S., Yoon, T.H., Kim, Y.J., Hwang, H.S., Jin, C.W., Han, S.K., Oh, S.K., Shin, J.H., Jin, Y.D., Lee, E.Y., Kyung, K.S., 2008. Residual characteristics of lambda-cyhalothrin and deltamethrin in lettuce, *Korean J. Pestic. Sci.* 12(2), 148-154.